

DIOGO PASCHOALINI VOLANTI

Morfologias de óxido de cobre (II) na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol

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

Orientador: Elson Longo
Coorientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

Araraquara

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

V899m Volanti, Diogo Paschoalini
Morfologias de óxido de cobre (II) na mesoescala : síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol / Diogo Paschoalini Volanti. – Araraquara : [s.n], 2011
137 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Elson Longo
Coorientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

1. Química de materiais. 2. Microscopia eletrônica.
3. Micro-ondas. 4. Caracterização *in situ*. I. Título.

DIOGO PASCHOALINI VOLANTI

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

Araraquara, 20 de julho de 2011.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Elson Longo da Silva (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UFSCAR, São Carlos



Drª Daniela Coelho de Oliveira
Laboratório de Luz Síncroton – LNLS, Campinas



Dr. Reginaldo Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo



Prof. Dr. Juan Andrés
Universitat Jaume I - UJI, Catéllon - Espanha

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nome Diogo Paschoalini Volanti
Nascimento 20/06/1983 - Taquaritinga/SP - Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

- 2008 - 2011** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Morfologias de óxido de cobre (II): síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na desidrogenação do etanol
Orientador: Elson Longo
Coorientador: Marcelo Ornaghi Orlandi
Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2005 - 2007** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Estudo do grau de ordem-desordem no $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pela influência do íon Eu^{3+} e tratamento térmico por microondas
Orientador: Elson Longo
Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- 2004 - 2005** Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil
- 2001 - 2004** Graduação em Bacharelado em Química.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil
Título: Obtenção de filmes finos de niobato de estrôncio e bismuto, dopados com tungstênio, processados em forno de microondas
Orientador: Elson Longo
Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Formação complementar

- 2010 - 2010** Curso de curta duração em III Curso Teórico-Prático Avançado em Microscopia.
Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Sincrotron, ABTLuS, Campinas, Brasil

- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Caracterización de Catalizadores. Federación Iberoamericana de Sociedades de Catálisis, FISOCAT, Chile
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em quimiometria. Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em método de Rietveld. Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em cristalografia básica. Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo, Brasil

Revisor de periódico

- Journal of Non-Crystalline Solids
- Journal of Alloys and Compounds
- Materials Science & Engineering C
- Materials Science & Engineering A
- Materials & Design

Artigos completos publicados em periódicos

- VOLANTI, D. P.; SATO, A. G.; ORLANDI, M. O.; BUENO, J. M. C.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Insight into copper-based catalysts: microwave-assisted morphosynthesis, *in situ* reduction studies, and dehydrogenation of ethanol. *ChemCatChem*, v. 3, n. 5, p. 839-843, 2011.
- MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ANDRÉS, J.; MONTES, P. J. R.; VALÉRIO, M. E. G.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Radioluminescence properties of decaoctahedral BaZrO₃. *Scripta Materialia*, v. 64, n. 2, p. 118-121, 2011.
- VOLANTI, D. P.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly. *CrystEngComm*, v. 12, n. 6, p. 1696-1699, 2010.
- SOUZA, A. E.; SILVA, R. A.; SANTOS, G. T. A.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; TEIXEIRA, S. R.; LONGO, E. Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method. *Chemical Physics Letters*, v. 488, n. 1-3, p. 54-56, 2010.
- MOURA, A. P. de; LIMA, R. C.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. *Solid State Ionics*, v. 181, n. 15-16, p. 775-780, 2010.

- VOLANTI, D. P.; ROSA, I. L. V.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. The role of the Eu^{3+} ions in structure and photoluminescence properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders. *Optical Materials*, v. 31, n. 6, p. 995-999, 2009.
- VOLANTI, D. P.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; JOYA, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; SOUZA, A. G. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, n. 1-2, p. 537-542, 2008.
- MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO_3 nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.
- MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders. *Solid State Sciences*, v. 10, n. 8, p. 1056-1061, 2008.
- KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E. CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method. *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 3, p. 771-775, 2008.
- VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; PARIS, E. C.; SIMÕES, A. Z.; KEYSON, D.; LONGO, V. M.; DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C. Photoluminescent behavior of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders explained by means of beta- Bi_2O_3 phase. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 26, p. 2007.
- KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; SOUZA, I. A.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$ powders. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 189, n. 1-3, p. 316-319, 2007.
- VOLANTI, D. P., CAVALCANTE, L. S., PARIS, E. C., SIMÕES, A. Z., KEYSON, D., LONGO, V. M., FIGUEIREDO, A. T. de, LONGO, E., VARELA, J.A., de Vicente, F.S., Hernandez, A.C. Photoluminescent behavior of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders explained by means of betha- Bi_2O_3 phase. *Applied Physics Letters*. , v.90, p.1913 - 1915, 2007.

Artigos em jornal de notícias

- VOLANTI, D. P. Nanotecnologia, Vamos Construir com Átomos e Moléculas! O Imparcial. Araraquara - SP, p.2 - 2, 2006.

Artigos em revistas

- VOLANTI, D. P., CAVALCANTE, L. S., KEYSON, D., LIMA, R. C., MOREIRA, M. L., MOURA, A. P. de, MACÁRIO, L. R., GODINHO, M., LONGO, E., VARELA, J. A. Processamento de nanomateriais em hidrotermal convencional e hidrotermal de micro-ondas. Metalurgia e Materiais, p.352 - 357, 2007.

Produtos tecnológicos com registro ou patente

- UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA; UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. (Brasil). D. P. Volanti; D. Keyson; J. A. Varela; E. Longo. **Aparato assistido por microondas para síntese hidrotérmica de óxidos nanoestruturados**. BR n. PI0815393-0, 08 abr. 2008, 07 dez. 2010.

Processos ou técnicas com registro ou patente

- ICRA PRODUTOS PARA CERAMICA LTDA. (Brasil). W. Silva, C. A. Paskocimas, E. Longo, D. P. Volanti, J. A. Varela, D. Keyson. **Processo de produção de pigmentos nanométricos de alumina e óxido de cobalto via síntese hidrotérmica assistida por microondas**. BR n. PI0801233-4, 19 mar. 2008, 03 nov. 2009.
- ICRA PRODUTOS PARA CERAMICA LTDA. (Brasil). C. A. Paskocimas, E. Longo, D. P. Volanti, J. A. Varela, W. Silva, E. Boeing. **Processo de produção de pigmentos nanométricos a base de titânia via síntese hidrotermal assistida por microondas**. BR n. PI0801228-8, 25 mar. 2008, 10 nov. 2009.

Citações em bases bibliográficas

Web of Science

Número total de citações: 130

Número de trabalhos: 12

Data: 20/07/2011

Fator H: 7

SCOPUS

Número total de citações: 127

Número de trabalhos: 13

Data: 20/07/2011

Fator H: 7

*À minha família, pelo amparo.
À Renata, pelo amor, carinho e companheirismo.*

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho não teria sido possível sem a ajuda, o incentivo e o comprometimento – paralelo ou efetivo – de muitos amigos e colegas do laboratório. Sou muito grato ao meu orientador, professor Elson, que desde a minha iniciação científica, em 2003, me aguçou a sempre fazer trabalhos inovadores e criativos com muita confiança, dedicação e alegria. Sou grato também ao meu coorientador, Orlandi, que me ensinou muito sobre microscopia eletrônica e confiou desde o início no meu trabalho, além de investir muito tempo para alcançar resultados de excelência em meio a discussões frutíferas. Abro espaço aqui para agradecer ao professor Juan Andrés que me ensinou muito sobre como fazer ciência, além de oferecer a oportunidade de conhecer uma nova cultura dentro do seu grupo de pesquisa em Castellón na Espanha. Um agradecimento especial vai para o professor José Maria Bueno que abriu as portas do seu grupo e me amparou em todo o trabalho de catálise, além de possibilitar a execução dos experimentos no LNLS, sem seu apoio parte deste trabalho, com certeza, não seria concretizado. Agradeço, ao meu amigo André Sato, que com muito empenho, me ajudou nos testes catalíticos, nos tratamentos de dados de XANES e nas discussões de catálise. Agradeço ao Oscar, que com muita descontração abriu sua oficina para a construção dos fornos de micro-ondas. Sou grato ao Mário Moreira que me ajudou nas discussões científicas durante o doutorado e também na construção de vários fornos micro-ondas, sempre com excelentes sugestões. Aos colegas e técnicos do LIEC-São Carlos e Araraquara além dos funcionários da pós-graduação do IQ-UNESP. Os nomes são muitos, não irei citá-los com receio de esquecer algum. Sem a ajuda deles, o dia-a-dia de trabalho não renderia tanto. Agradeço a banca da defesa pelo arremate final deste trabalho. Registro ainda meu agradecimento meu agradecimento ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida de 2008 até 2011. Por fim, escrevo meu carinho especial a minha namorada Renata, pela compreensão nos momentos mais difíceis dessa caminhada, sempre com muito amor e dedicação.

“Para vencer – de forma material ou imaterial – três coisas definíveis são necessárias: saber trabalhar, aproveitar oportunidades e criar relações. O resto pertence ao elemento indefinível, mas real, a que à falta de melhor nome, chamamos sorte.”

*Fernando Pessoa (1888-1935)
Poeta português*

RESUMO

O trabalho que se apresenta centra-se no estudo investigativo do crescimento de cristais de óxido de cobre (II), CuO, com cristais organizados em diferentes formas semelhantes à ouriços-do-mar, fibras, e nanobastões, com controle fino da morfologia e cristalizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Esses materiais foram previamente caracterizados por difração de raios X (DRX), medida de área de superfície específica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e de transmissão, além de espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda de absorção (XANES), e outras. Pelas técnicas de microscopia combinadas foi possível caracterizar detalhadamente os materiais sintetizados, como sua estrutura, forma, tamanho, composição química, direção de crescimento, etc. Os óxidos obtidos foram testados quanto suas propriedades catalíticas na reação de desidrogenação do etanol – atividade, seletividade, frequência de reação. A originalidade do trabalho é que ao compreender as relações entre a morfologia do cristal e a estrutura da superfície dos óxidos nanoestruturados será possível obter catalisadores mais sensíveis, seletivos e com maior atividade catalítica. Ademais, foram realizados experimentos *in situ* de redução e reoxidação a temperatura programada, monitorada por XANES e DRX, resolvidos no tempo e na temperatura. Assim obteve-se uma projeção semiquantitativa de diferentes espécies de *clusters* de cobre (Cu^{2+} , Cu^+ , e/ou Cu^0). Esses resultados sugerem particularidades intrínsecas devido às diferentes morfologias no estado ativo nas cinéticas de redução e reoxidação. Em suma, foi desenvolvida uma rota sintética rápida e eficaz para sintetizar estruturas de CuO com diversas morfologias. Os materiais foram facilmente preparados a partir de reagentes baratos em condições brandas sem aditivos orgânicos e não poluentes.

Palavras-chave: Química de materiais. Microscopia eletrônica. Micro-ondas. Caracterização *in situ*.

ABSTRACT

The present work goal the crystal growth of copper (II) oxide (II), CuO, with in different particles assembly. Herein, we report results of three distinct controlled CuO morphologies, urchin-like, fiber-like and nanorods, with fine control of morphology and crystallized by microwave assisted hydrothermal method. These materials were previously characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy, surface area determination, scanning electron microscopy high-resolution and transmission electron microscopy, and absorption spectroscopy, X-ray absorption near edge (XANES), and others. The entire sequence of the crystallization procedure of CuO was monitored by field emission scanning electron microscopy in combination with transmission electron microscopy combined was possible to characterize in detail the materials synthesized, and its structure, shape, size, chemical composition, direction of growth, etc. The oxides obtained were tested for their catalytic properties in the reaction of dehydrogenation of ethanol – activity, selectivity, turnover frequency. The originality of this work is that by understanding the relationships between morphology and crystal structure of the surface oxides of nanostructured catalysts will be possible to obtain more sensitive and more selective catalytic activity. Copper-based catalysts obtained by microwave-assisted morphosynthesis were correlated with the dehydrogenation of ethanol. The degree of reduction and reoxidation was monitored using time-resolved in situ XANES and XRD during TPR under H₂ and TPO under O₂. A semiquantitative estimation of the different chemical forms (Cu²⁺, Cu⁺, and/or Cu⁰) was obtained. The results suggest intrinsic particularities due to different morphologies at the active state in reduction kinetics. In summary, we developed a rapid and efficient synthetic route to synthesize three kind of CuO architectures. The materials were readily prepared from inexpensive starting materials in water without using any reducing, organic or capping reagent.

Keywords: Materials chemistry. Electron microscopy. Microwave. *In situ* characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Representação esquemática da concentração de enxofre molecularmente dissolvido antes e depois de nucleação em função do tempo 26
- Figura 2 – Caminhos de cristalização com controle termodinâmico e cinético. Se um sistema segue uma rota de uma única etapa para a fase final do mineral (A) ou procede por seqüências de precipitação (B), depende da energia livre de ativação associado à nucleação, o crescimento e transformação de fase. Fases amorfas são mais comuns em condições cinéticas. 30
- Figura 3 – Representação esquemática de cristalização clássica e não clássica 34
- Figura 4 – Microscopia eletrônica de transmissão de agregados de partículas de CuO obtidos por precipitação do tipo *double-jet* 35
- Figura 5 – Representação da célula unitária do CuO. Os círculos hachurados representam os átomos de cobre e os círculos brancos são oxigênios. Os eixos *y* e *z* são fixados pelos eixos cristalográficos (*y* || *b*, *z* || *c*), enquanto que o eixo *x* é ortogonal aos outros, sendo portanto colinear com *a* 36
- Figura 6 – (A) Representação esquemática da montagem de monocristais de CuO a partir de agregados de nanopartículas, (B) Imagem de MET de alta resolução e (C) Padrão de difração de elétrons de uma única partícula de CuO 37
- Figura 7 – (A e B) imagens de MEV de duas microesferas de CuO, mostrando o seu interior; (C e D) imagens de MET, evidenciando duas pontas dos cristais de CuO, formadas por nanofitas menores, orientadas em uma única direção; (E) SAED (no eixo de zona [001]) da ponta de um cristal mostrado em (D); (F) organização em diferentes escalas: (1) agregação orientada de nanofitas de CuO, e (2) alinhamento concêntrico das partículas 38
- Figura 8 – Processo de cristalização hidrotérmica: (a) convencional; (b) micro-ondas 42
- Figura 9 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão *in situ* (A, C e E) de catalisadores de Cu/ZnO em vários ambientes gasosos com sua correspondente construção de Wulff de nanocristais de cobre (B, D e F) 47
- Figura 10 – Esquema do aparato assistido por micro-ondas para processos hidrotérmicos 54

Figura 11 – Esquema do sistema usado durante a realização dos testes catalíticos	60
Figura 12 – Detalhes da estrutura da linha de luz D10B-XPD (LNLS) em que foram realizados os experimentos de DRX <i>in situ</i> . (a) visão geral do goniômetro, (b) detalhe da entrada de gases e porta-amostras e (c) detalhe do forno usado no experimento	62
Figura 13 – Detalhes da estrutura da linha de luz D06A-DXAS (LNLS) em que foram realizados os experimentos de XANES <i>in situ</i> . (a) visão geral da linha de absorção de raios X e (b) visão detalhada do forno, com as entradas de gases e posicionamento da amostra	63
Figura 14 – Difractogramas de raios X das amostras: (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB, obtidos pelo método HAM	66
Figura 15 – Espectros de FTIR das amostras de (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB obtidos pelo método HAM em 15 minutos de síntese	68
Figura 16 – Espectros de FT-Raman das amostras de (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB obtidos pelo método HAM em 15 minutos de síntese	69
Figura 17 – Espectros de XANES obtidos na borda K do cobre de (a) CuO-OR, (b) CuO-FB, (c) CuO-NB, (d) CuO padrão e (e) Cu ₂ O padrão	71
Figura 18 – Primeira derivada da região de pré-borda do cobre para as amostras de (a) CuO-UR, (b) CuO-FB, (c) CuO-NR, (d) CuO padrão e (e) Cu ₂ O padrão	72
Figura 19 – (a) Imagem de MEV-FEG da morfologia CuO-OR, (b) Imagem de MET de um conjunto de pontas do cristal formado, (c) MEV-AR de uma única ponta de um microcristal de CuO, (d) padrão de SAD da ponta monocristalina.	74
Figura 20 – Representação esquemática da cristalização não clássica dos estágios de formação do CuO com estrutura semelhante a ouriço-do-mar preparado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Todas as imagens foram coletadas 30 segundos depois da síntese com micro-ondas. Imagens de MEV-FEG mostram a transição do núcleo primário constituído de nanopartículas de CuO até estrutura final. (a) primeiras ‘pontas’ do cristal que surgem de um núcleo maciço. (b, c) sequencia da cristalização. c) processo de automontagem dos agregados de CuO. (d) estruturas de CuO com formato tridimensional semelhantes a uma cruzeta. (e, f) cristais em formas de ‘flores’. (g, h) estrutura final tridimensional do CuO de microcristais semelhantes a ouriços-do-mar	76

Figura 21 – (a) Imagem de MET dos núcleos de CuO, (b) Imagem de MET-AR. Colunas atômicas idênticas nos núcleos primários com várias distâncias interplanares, (c) Imagem de MET das cruzetas bidimensionais de CuO, (d) MET-AR da borda esquerda, (e) MET-AR da borda de baixo, (f) Imagem de MET dos mesocristais de CuO crescidos em formato de ‘cruz’. Todas as imagens foram obtidas de amostras expostas por 30 s em micro-ondas.	78
Figura 22 – Ilustração esquemática do mecanismo de crescimento de microcristais de CuO com forma de ouriço-do-mar <i>via</i> automontagem na mesoescala com aquecimento dielétrico de micro-ondas	80
Figura 23 – (a) Imagem de MEV-FEG da morfologia CuO-FB, (b) Imagem de MET de uma única fibra de CuO, (c) MEV-AR da partícula de CuO, (d) padrão de SAD da fibra.	82
Figura 24 – (a) Imagem de MEV-FEG das nanopartículas CuO-NB, (b) Imagem de MET de um conjunto de nanopartículas, (c) MEV-AR de vários nanocristais de CuO, (d) padrão de SAD dos nanobastões.	84
Figura 25 – Difratogramas de raios X obtidos das morfologias de (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB, dispersas em SiO ₂	88
Figura 26 – Imagens de FE-SEM das morfologias de CuO dispersas em SiO ₂ : (a) CuO-UC, (b) CuO-FB, (c) CuO-NR.	89
Figura 27 – Curvas de TPR-H ₂ para 10 % em massa de cobre em (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB, dispersos em SiO ₂	90
Figura 28 – Espectros de XPS na região Cu 2p dos catalisadores frescos (*) e depois do tratamento de redução (**).	91
Figura 29 – (a-c) Espectros de XANES-TPR-H ₂ resolvidos no tempo dos catalisadores de cobre. (d-f) Fração das espécies de Cu ²⁺ , Cu ⁺ e Cu ⁰ determinadas pela análise da combinação linear presentes nas amostras de cobre	94
Figura 30 – Espectros da primeira derivada de XANES obtidos na borda K do cobre para os catalisadores: (a) CuO-UC, (b) CuO-FB e (c) CuO-NR coletados em 320 K, 523 K e 523 K depois de 30 minutos de análise	95
Figura 31 – (a-c) Espectros de XANES-TPO-O ₂ resolvidos no tempo dos catalisadores de cobre. (d-f) Fração das espécies de Cu ²⁺ , Cu ⁺ e Cu ⁰ determinadas pela análise da combinação linear presentes nas amostras de cobre	98
Figura 32 – Primeira derivada dos espectros de XANES-TPO-O ₂ obtidos na borda K do cobre para os catalisadores: (a) CuO _{1-x} -UR, (b) CuO _{1-x} -FB e (c) CuO _{1-x} -NB	99

- Figura 33 – Difratoogramas de raios X, resolvidos no tempo e obtidos *in situ* durante a redução das amostras, (a) CuO-OR-SiO₂, (b) CuO-FB-SiO₂ e (c) CuO-NB-SiO₂ em mistura de 2,5 % H₂/He em fluxo de 200 cm³ min⁻¹ 101
- Figura 34 – Difratoogramas de raios X, resolvidos no tempo e obtidos *in situ* durante a reoxidação das amostras, (a) CuO_{1-x}-OR-SiO₂, (b) CuO_{1-x}-FB-SiO₂ e (c) CuO_{1-x}-NB-SiO₂ em mistura de 2,5% O₂/He em fluxo de 200 cm³ min⁻¹ 104
- Figura 35 – Difratoogramas de raios X obtidos depois do ensaio catalítico de desidrogenação do etanol das amostras, (a) CuO_{1-x}-OR, b) CuO_{1-x}-FB e (c) CuO_{1-x}-NB 110
- Figura 36 – Imagens de (a) MEV-FEG, (b) MET, (c) MET-AR e (d) SAD da amostra do catalisador CuO_{1-x}-OR após reação de desidrogenação do etanol. 111
- Figura 37 – Imagens de (a) MEV-FEG, (b) MET, (c) MET-AR e (d) SAD da amostra do catalisador CuO_{1-x}-FB após reação de desidrogenação do etanol. 112
- Figura 38 – Imagens de (a) MEV-FEG, (b) MET, (c) MET-AR e (d) SAD da amostra do catalisador CuO_{1-x}-NB após reação de desidrogenação do etanol. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de vários métodos de síntese para a obtenção de materiais	40
Tabela 2 – Análise de XPS com os valores da posição dos picos referentes às espécies Cu 2p _{3/2} , O 1s, Si 2s e Si 2p expressos em energia de ligação (eV), concentrações percentuais de Cu 2p _{3/2} , O 1s, Si 2s e razões de Cu/O e Cu/Si nos catalisadores [*]	92
Tabela 3 – Resultados da desidrogenação do etanol em catalisadores de cobre dispersos em sílica obtidos neste trabalho	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	Cristalização clássica	25
2.2	Definição de cristal	27
2.3	Termodinâmica e cinética de cristalização	29
2.4	Morfologia de um cristal	31
2.5	Cristalização não clássica e mesocristais	32
2.6	Sínteses, aplicações e mecanismos de crescimento em solução do óxido de cobre (II)	35
2.7	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas	39
2.8	Catálise heterogênea e influência da morfologia: efeitos geométricos e eletrônicos	45
2.9	Reações do etanol em catalisadores de cobre	48
3	METODOLOGIA	53
3.1	Montagem do aparato de micro-ondas para síntese hidrotérmica	53
3.2	Sínteses do óxido de cobre (II) com diferentes morfologias	55
3.3	Preparação dos catalisadores de cobre	56
3.4	Caracterizações	56
3.4.1	Difratometria de raios X	56
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo	56
1.1.1	Microscopia eletrônica de transmissão	57
3.4.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	57
3.4.4	Espectroscopia Raman com transformada de Fourier	57
3.4.5	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	58
3.4.6	Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção	58
3.4.7	Ensaio de área superficial específica e porosidade	59
3.4.8	Análise de redução com programação de temperatura	59
3.4.9	Análise de superfície metálica de cobre	59
3.4.10	Testes de atividade catalítica em reações do etanol	59
3.4.11	Difratometria de raios X <i>in situ</i>	62
3.4.12	Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção <i>in situ</i>	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Síntese e caracterização das morfologias de óxido de cobre (II)	65
4.1.1	Caracterizações iniciais dos óxidos	66

4.1.2	Formação da morfologia de ouriços-do-mar de óxido de cobre (II)	73
4.1.3	Formação da morfologia de fibras de óxido de cobre (II)	81
4.1.4	Formação da morfologia de nanobastões de óxido de cobre (II)	84
4.1.5	Discussão dos efeitos das micro-ondas na síntese hidrotérmica	86
4.2	Estudo das propriedades catalíticas das morfologias de óxido de cobre (II)	87
4.2.1	Caraterizações iniciais dos catalisadores	88
4.2.2	Redução em experimento <i>in situ</i> de absorção de raios X	93
4.2.3	Reoxidação em experimento <i>in situ</i> de absorção de raios X	96
4.2.4	Redução em experimento <i>in situ</i> de difratometria de raios X	100
4.2.5	Reoxidação em experimento <i>in situ</i> de difratometria de raios X	103
4.2.6	Ensaio catalítico na reação do etanol	107
4.2.7	Caracterização dos catalisadores após reação com etanol	109
5	CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS	115
	REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

Em *nano*, *meso* e *microescala*, controlar efetivamente a arquitetura, o tamanho, a *morfologia* e o padrão de componentes de construção de estruturas obtidas a partir de um processo de automontagem em solução química representa um tema de pesquisa viável e importante na área da ciência dos materiais.¹⁻³

Como consequência, o desenvolvimento recente de tecnologias de sistemas auto-organizáveis utilizando nanoestruturas como unidades fundamentais tem se mostrado uma rota eficiente para fabricação de materiais com diferentes morfologias.⁴ No entanto, a capacidade de entender, direcionar e controlar os processos de montagem é uma questão ainda aberta e oferece grandes desafios para o futuro e configura a motivação do trabalho aqui apresentado.

O óxido de cobre (II), CuO, tem atraído uma atenção considerável por causa de sua vasta aplicação tecnológica, tal como sensores de gás, baterias, agentes bactericidas, e como catalisador.⁵⁻⁸ Entretanto, os mecanismos responsáveis pelo processo de crescimento anisotrópico dos cristais de CuO em solução química permanecem não compreensíveis e estabelecem o tema-problema do nosso estudo.

Nos últimos anos, a realização de reações químicas por energia de micro-ondas tem sido um tema de importância crescente na comunidade científica.^{9,10} O método hidrotérmico assistido por micro-ondas é uma abordagem mais nova para sintetizar materiais, e tem mostrado várias vantagens, que podemos destacar – (a) aumento da cinética de reação que é fortemente afetada com um pequeno aumento na temperatura, (b) formação de produtos metaestáveis, (c) obtenção de mono ou policristais e (d) síntese de produtos de alta pureza.¹¹⁻¹⁴

Logo, a hipótese a ser confirmada neste trabalho é que energia de micro-ondas é fundamental na obtenção rápida e eficaz das estruturas na mesoescala e que o mecanismo químico de formação do CuO depende das condições do meio reacional. Nesse sentido, serão apresentados os resultados mais relevantes das sínteses e caracterizações das morfologias de CuO do tipo *ouriços-do-mar*, *fibras* e *nanobastões*.

Claro está que, o campo da nanotecnologia também foi desenvolvido para atingir diversas áreas industriais e pode estar focado em revolucionar a catálise.¹⁵⁻²¹ Estes esforços são baseados na síntese hierárquica de nanoestruturas com tamanho e forma controláveis, organização de interface e uma estrutura cristalina

bem definida,^{1,22-24} que combina física, química e engenharia e são motivados por novos fenômenos, propriedades além da possibilidade de utilização no *design* de materiais.²⁵⁻²⁷

Catalisadores à base de cobre têm sido usados em reações envolvendo a conversão de monóxido de carbono, por exemplo, na oxidação do CO,²⁸⁻³⁰ reação de deslocamento água-gás,³¹⁻³³ e na síntese de álcoois.³⁴ Além disso, outras reações orgânicas podem ser realizadas usando catalisadores de cobre como na reforma do metanol,³⁵ na dimerização desidrogenativa do etanol para acetato de etila,³⁶ e na formação do 1,2-propanodiol com altos rendimentos via hidrogenação catalítica da fase vapor de biomassa derivada de ácido láctico.³⁷

Nessas reações, as composições químicas das espécies de cobre são extremamente importantes na ativação molecular. Dessa forma, a composição do catalisador está intimamente relacionada com as propriedades eletrônicas das espécies que devem ser determinadas por sua morfologia e composição.

A possibilidade de investigar tais mudanças estruturais e eletrônicas por meio da caracterização destas estruturas em ambiente reacional permite estudos mais aprofundados sobre os sítios ativos e mecanismos de reação. Para investigações deste nível, caracterizações utilizando radiação síncrotron tem sido uma ferramenta poderosa para o entendimento de propriedades do catalisador em nível molecular. O grau de redução e reoxidação dos materiais obtidos neste trabalho foi monitorado por intermédio das técnicas *in situ* de XANES e DRX resolvidos no tempo.

Respaldados nessas premissas, *o objetivo central deste trabalho é contribuir na compreensão da formação do óxido de cobre (II), CuO, com controle fino da morfologia via síntese química em solução, empregando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas para cristalização, para então verificar o quanto a forma e composição química das estruturas pode afetar sua atividade catalítica, usando a reação de desidrogenação do etanol como exemplo.*

Este trabalho está dividido em cinco partes. A primeira reúne a revisão da literatura acerca dos temas de cristalização clássica e não clássica, aplicações e crescimento em solução do CuO, síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, catálise heterogênea e influência da morfologia; e por fim as principais reações do etanol em catalisadores de cobre. A segunda – intitulada *Metodologia* – encontra-se a descrição pormenorizada dos procedimentos da construção do aparato de micro-

ondas, das sínteses das morfologias de CuO, das técnicas de caracterizações utilizadas e dos experimentos realizados *in situ*. A terceira parte – intitulada *Resultados e discussão* – soma duas seções. O foco central da parte de síntese é mostrar que é possível obter morfologias diferentes de CuO, sugerindo partes do seu mecanismo de crescimento em solução por combinação de técnicas de microscopia eletrônica. A outra seção abarca os resultados catalíticos das materiais em paralelo com os estudos de redução e reoxidação monitorados pelas técnicas de DRX e XANES *in situ*. A quarta parte é composta pelas conclusões mais importantes do trabalho, mas também inclui as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Esta primeira seção reúne a compilação dos conceitos e dos resultados de pesquisa presentes na literatura acerca dos temas a serem desenvolvidos nesta tese. Iniciamos com os conceitos de cristalização clássica e não clássica para entender o motivo de como são formados os cristais em solução. Depois, as aplicações e os mecanismos de crescimento em solução do CuO, atualizam as fronteiras do conhecimento a respeito deste óxido. Ainda mais, é abordada a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas como nova possibilidade de síntese de materiais. A correlação entre a catálise heterogênea e influência da morfologia também é destacada nesta seção; e por fim as principais reações do etanol em catalisadores de cobre serão mostradas aqui.

2.1 Cristalização clássica

A cristalização inicia-se a partir de átomos, *clusters* ou moléculas dissolvidas em solução. A força motriz termodinâmica de cristalização é a supersaturação da solução. A supersaturação aparente, S , é definida como uma relação de dimensão inferior da concentração real da espécie c , dividida pelo seu produto molecular solubilidade de equilíbrio, K_{ps} , de acordo com a equação 1:^{38,39}

$$S = c / K_{ps}. \quad (1)$$

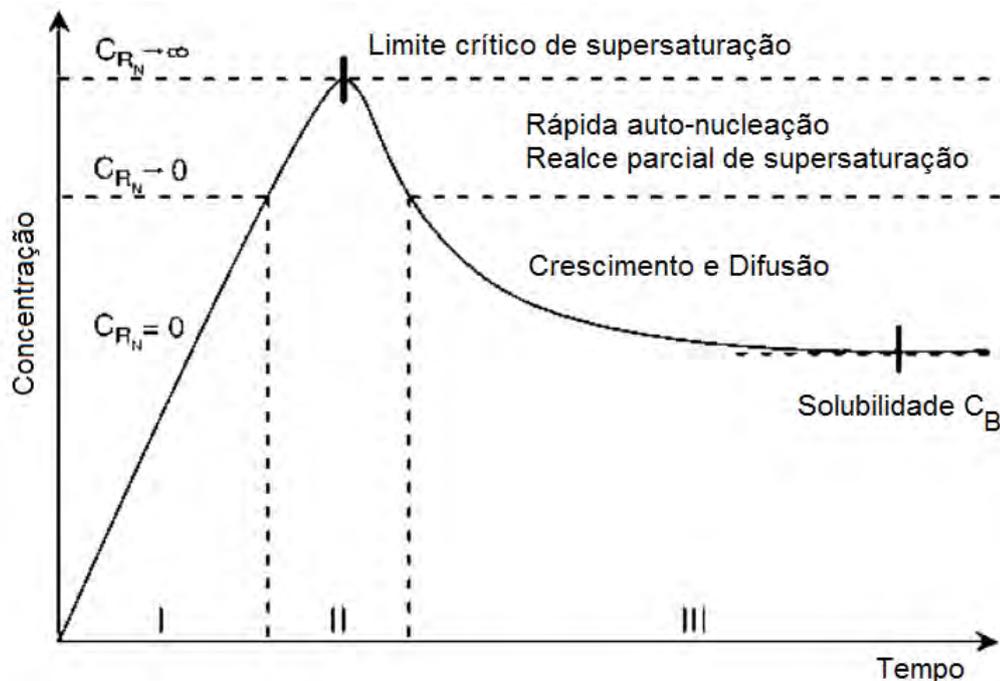
No caso de múltiplas espécies envolvidas na cristalização, como, por exemplo, em cristais iônicos, c é o produto das concentrações dos componentes individuais (ou mais corretamente o produto de atividade). Além disso, é importante notar que a definição de supersaturação assume previamente uma estrutura do precipitado final. Deve ser mencionado também que a magnitude da supersaturação não é a única força motriz no controle da cristalização. Pelo contrário, a regra de Ostwald ensina que é geralmente a espécie menos densa e, portanto, as espécies mais solúveis que precipitam em primeiro lugar. Supersaturação é, portanto, apenas uma primeira abordagem no tratamento do complexo problema da cristalização do ponto de vista termodinâmico, como a supersaturação pode ser relacionado com a

mudança no potencial químico e, portanto, a entalpia livre (equação 2) da reação de cristalização:

$$\Delta\mu = -kT \ln S, \quad (2)$$

em que $\Delta\mu$ é a variação do potencial químico, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura termodinâmica. Soluções supersaturadas podem ser facilmente preparadas por uma mudança brusca de temperatura ou pressão, por meio de reações gerando as respectivas espécies, acrescentando sais solúveis em solventes, ou – no caso de ácidos e bases – muito convenientemente por uma mudança de pH. A Figura 1 apresenta a curva clássica proposta por LaMer em 1950 para o comportamento de cristalização do enxofre no etanol.⁴⁰ Neste exemplo, a reação varia linearmente com o aumento da quantidade de enxofre até que uma supersaturação crítica é alcançada, e as partículas se formam espontaneamente depois. Devido a isso, a concentração de enxofre diminui novamente, até que finalmente $S = 1$ ou a solubilidade de equilíbrio seja atingida.

Figura 1 – Representação esquemática da concentração de enxofre molecularmente dissolvido antes e depois de nucleação em função do tempo



Fonte: Adaptada de LaMer, V.K. e Dinegar, R.H., 1950.⁴⁰

Se o tempo do rebentamento de nucleação é curto, os núcleos de cristais de tamanhos uniformes podem ser obtidos, que é muitas vezes desejado na síntese coloidal. Uma vez saturada (ou seja, $S > 1$), os cristais podem, em princípio, crescer em solução, mas precisam de um núcleo inicial para crescer. Na nucleação heterogênea, superfícies ou componentes dispersos, tais como partículas de sementes de cristais, fornecem o ponto de partida para o evento de cristalização. A nucleação heterogênea é menos exigente e se torna relevante quando as outras opções são cineticamente excluídas. Na nucleação homogênea, o núcleo forma espontaneamente a partir da própria solução quando uma supersaturação crítica é alcançada, no entanto, é de uma forma de crescimento de cristal por cristal. Os sítios de nucleação neste modelo podem ser tratados de forma independente. Além disso, também vamos introduzir o conceito de nucleação (homogênea) espinodal, em que todos os cristais começam a nucleação praticamente ao mesmo tempo, ou seja, os eventos não podem ser tratados de modo termodinamicamente independente, mas são acoplados através de um campo de concentração conjunta.

2.2 Definição de cristal

Um monocrystal é um sólido cristalino cuja estrutura é contínua e ininterrupta para as bordas da amostra, sem contornos de grão. A alternativa para a presença de uma amostra de um monocrystal é uma amostra policristalina, que é composta de unidades com contornos de fases, conhecidos como cristalitos. Devido a uma variedade de efeitos entrópicos na microestrutura de sólidos, incluindo os efeitos de distorções em virtude das impurezas e da mobilidade dos defeitos cristalográficos e discordâncias, monocristais de tamanho significativo são raros na natureza, e também podem ser difíceis de produzir em laboratório em condições controladas.

Na visão clássica, um cristal é, portanto, um corpo sólido com uma estrutura rígida de moléculas, átomos ou íons em um arranjo espacial.³⁸ A menor unidade de repetição do cristal é a célula unitária. Devido à regularidade da estrutura interna, o cristal tem uma forma característica com superfícies lisas paralelas aos planos atômicos na rede. Esta definição de um cristal expressa monocristais como corpos sólidos com uma forma geométrica externa definida e caracteriza-se por superfícies homogêneas. Esta definição exclui qualquer curvatura na morfologia de um único cristal. Volmer sugeriu que as superfícies planas de um cristal crescem camada por

camada de adsorção de átomos ou moléculas de soluto em uma face pré-existente do cristal.⁴¹ Quando um átomo/molécula chega à superfície do cristal da solução, não é imediatamente integrado na estrutura do cristal, mas é capaz de migrar na superfície do cristal em duas dimensões. Estas unidades formam a camada de adsorção típica com espessura de cerca de 1 nm.³⁸ As unidades de migração na superfície do cristal vão ficar integradas na estrutura do cristal em centros ativos, onde a atração de unidades móveis para a rede é maior. Estes são os *degraus* e *quinas* presentes na superfície de crescimento.

A nucleação de uma nova camada começa a partir de nucleação da superfície de uma ilha sobre a face plana, que cresce ainda mais por uma coalescência dos átomos/íons para os *degraus* e *quinas* da nova camada até que a superfície esteja completa. Este modo de crescimento de camada por camada, de uma superfície de um cristal é expresso no modelo de Kossel.⁴² No entanto, o crescimento de uma superfície é raramente perfeito, e uma série de imperfeições existentes em forma de *vacâncias* e *discordâncias*. Além disso, mesmo no equilíbrio, os *degraus* têm *quinas* devido à montagem das moléculas ativadas termicamente na solução.⁴³ Consequentemente, os *degraus* não são estáticos; as moléculas estão constantemente se encaixando e desencaixando, mesmo no equilíbrio.⁴⁴

Como consequência, as etapas de crescimento não são ideais, como sugere o modelo de Kossel, mas difusas. O crescimento camada por camada de cristais tem consequências importantes para o efeito de impurezas no crescimento de uma face do cristal. Potenciais impurezas são todas as outras substâncias diferentes do material de cristalização, incluindo até mesmo o solvente. Logo, as impurezas podem se fixar em vários locais do crescimento do cristal, na superfície da face, por exemplo, bem como também pode inibir o crescimento. A influência de uma impureza na cristalização é, portanto, tanto termodinâmicas quanto cinética. A adsorção de impurezas em *quinas* ou *degraus* permite que uma pequena quantidade de uma impureza retarde ou mesmo bloqueie o crescimento completo da face de um cristal. A superfície é "envenenada", que é em muitas vezes um efeito desejado para bloquear seletivamente o crescimento de certa face, se for encontrada uma impureza que adsorve seletivamente numa determinada face do cristal. Se o crescimento da face não é completamente bloqueado, as impurezas são potencialmente incorporadas no cristal depois que eles são cobertos por camadas posteriores.

2.3 Termodinâmica e cinética de cristalização

As considerações de equilíbrio termodinâmico de cristalização já são bastante complexas e interdependentes. Além disso, elas nem sempre são adequadas para descrever o que se observa experimentalmente para os processos de cristalização. Na verdade, a maioria das reações de cristalização segue um caminho cinético, que é inerentemente difícil de prever e descrever com modelos teóricos.

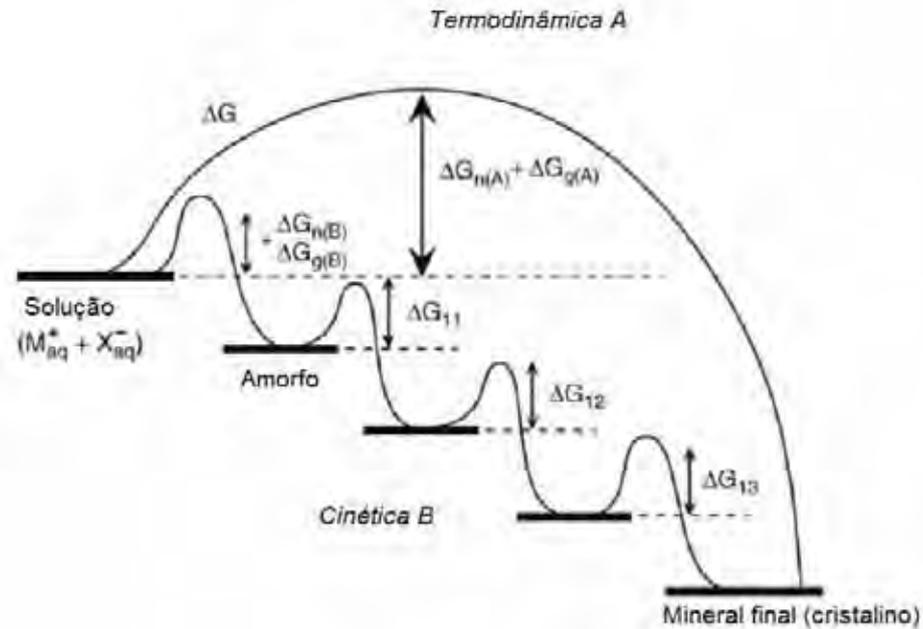
O controle cinético pode expressar-se na morfologia do cristal que não segue as regras de minimização de energia, mas também é relevante para a formação de polimorfos. Em geral, o controle cinético de polimorfos é baseado predominantemente na modificação das barreiras de energia de ativação da nucleação, crescimento e transformação de fase.^{45,46}

Nesses casos, a cristalização é geralmente um processo seqüencial envolvendo modificações estruturais e de composição e não uma única etapa.²² As partículas intermediárias têm múltiplas possibilidades de reação, inclusive com recristalização, dissolução, agregação, transformação de fase sólida, ou outras transformações mesoscópicas.

A cascata cinética exibida na Figura 2 é uma manifestação da regra de Ostwald. Esta regra permite uma predição empírica da seqüência de formação de fases em um evento de cristalização. Normalmente, a fase menos densa é formada em primeiro lugar e se transforma para a próxima fase até que, finalmente, a mais densa (que geralmente é também a fase mais estável) é formada. Isso mostra que a energia de ativação de cristalização e de transformação está relacionada com a magnitude da compressão das diferentes fases, apontando para um termo de volume anteriormente não considerado na nucleação termodinâmica.

Naturalmente, a seqüência de transformação cinética é rigorosamente em ordem crescente de estabilidade termodinâmica. Também deve ser mencionado que nem todos os polimorfos possíveis mostram-se ao longo dessas linhas.

Figura 2 – Caminhos de cristalização com controle termodinâmico e cinético. Se um sistema segue uma rota de uma única etapa para a fase final do mineral (A) ou procede por seqüências de precipitação (B), depende da energia livre de ativação associado à nucleação, o crescimento e transformação de fase. Fases amorfas são mais comuns em condições cinéticas.



Fonte: Adaptada de Cölfen, H. e Mann, S., 2003.²²

Na maioria dos experimentos de cristalização, a fase mais estável termodinamicamente raramente é formada diretamente, mas é gerada através de fases metaestáveis, como mostrado na Figura 2.

Até que ponto os intermediários metaestáveis são estáveis ou podem se transformar na próxima espécie estável está de acordo com a regra de Ostwald e depende da solubilidade dos minerais formados e da energia livre de ativação da nucleação em diferentes ambientes, que são fortemente influenciados pelos aditivos. Por outro lado, o controle cinético de cristalização pode ser alcançado pela alta supersaturação promovendo a rápida nucleação de partículas advindas da modificação de cristais cineticamente favorecidos, de acordo com a regra de Ostwald, ou modificando as interações dos núcleos e desenvolvendo cristais com superfícies sólidas e moléculas solúveis.⁴⁷

2.4 Morfologia de um cristal

A nano-, micro- e macroforma de cristais inorgânicos pode estar relacionada à estrutura intrínseca de sua célula unitária. Do ponto de vista termodinâmico, as diferentes morfologias do mesmo material são devidas às diferenças de energia de superfície das faces do cristal em relação ao ambiente de crescimento externo, como revelado início do século passado por Wulff.⁴⁸ De modo geral, a taxa de crescimento da face de um cristal é diretamente relacionada à sua energia de superfície, se o mesmo mecanismo de crescimento age em cada face. Faces que têm energias de superfície elevadas irão crescer rapidamente sendo consumidas completamente durante o crescimento do cristal até estabelecer a morfologia final. Por outro lado, as faces com baixa energia de superfície irão crescer lentamente e dominar a forma final. Esse tratamento pressupõe que a morfologia de equilíbrio de um cristal é definida por sua energia mínima, que pode ser calculada como a soma dos produtos da energia de superfície e área de superfície de todas as faces expostas pela regra de Wulff de acordo com a equação 3.⁴⁸

$$\sum_i \gamma_i A_i = F_s, \quad (3)$$

em que γ_i é a energia da superfície i , A_i é a área da superfície i , e F_s é a energia livre da superfície. Ademais cabe salientar que a energia da superfície da face do cristal pode ser reduzida pela adsorção de um aditivo e/ou solvente, alterando a construção Wulff. Devido à mudança de energia de interface, as formas de cristais podem ser afetadas por vários aditivos, ou seja, os íons inorgânicos e aditivos orgânicos, mas também a mistura do próprio solvente. O crescimento anisotrópico das partículas pode ser explicado pela adsorção específica de íons ou aditivos orgânicos em determinadas faces cristalográficas perpendiculares à direção de crescimento, como evidenciado por estudo recente de Song *et al.*⁴⁹ Esta estratégia de morfogênese de um cristal é conhecida há muito tempo e até encontraram aplicação industrial, principalmente baseada em observações empíricas. Sabe-se que este tratamento puramente baseado em equilíbrio termodinâmico não prevê as morfologias encontradas experimentalmente em cristais. Isso ocorre porque a cristalização e as morfologias encontradas na prática resultam de produtos cinéticos, e a presença de defeitos durante a síntese desses materiais pode levar a morfologias diferenciadas.

Apesar do que foi dito, a regra de Wulff possui uma boa base para a compreensão das mudanças na morfologia de cristais caso os aditivos ancorem em faces bem definidas do cristal. Recentemente, Stroppa *et. al.*⁵⁰ modelaram a morfologia de nanocristais de SnO₂ dopados com antimônio seguindo a construção de Wulff, combinando microscopia de alta resolução e cálculos de superfície *ab initio*. Como a taxa de crescimento está relacionada com a energia de superfície do sistema, a taxa de crescimento de cristal é então reduzida em geral. Assumindo taxas de nucleação sem perturbação, é possível obter partículas muito mais finas. É por isso que a maioria das sínteses utilizam aditivos específicos, como surfactantes, moléculas orgânicas ou então ligantes para estabilizar nanopartículas, por exemplo.⁵¹⁻⁵³

2.5 Cristalização não clássica e mesocristais

A agregação das nanopartículas, a auto-organização e a transformação mesoscópica final complementa muito bem a teoria clássica de crescimento de cristais através dos íons, átomos, *clusters* ou moléculas. Em outras palavras, a cristalização não clássica descreve uma via composta por intermediários nanoparticulados. O objetivo é entender e identificar todos os processos de reestruturação locais que ocorrem na mesoescala, ou seja, entre 1-1000 nm. Entretanto, uma série de medidas no âmbito dos mecanismos de cristalização não clássicas foi identificada recentemente.^{22,54,55} Podemos destacar – (a) formação de *clusters* intermediários ou separação de fases de precursores líquidos como os blocos primários de construção; (b) cristalização via intermediários amorfos envolvendo blocos de construção transitórios que pode sofrer transformações mesoscópicas; (c) coalescência orientada das nanopartículas, ou seja, a agregação de nanopartículas com a subsequente fusão cristalográfica das faces cristalográficas mais energéticas do cristal e (d) mesocristalização envolvendo as três dimensões da auto-organização de nanopartículas em um registo cristalográfico a uma mesoestrutura altamente ordenada. A *cristalização não clássica* descreve os processos que envolvem paralelamente eventos de nucleação múltipla para formar nanopartículas que em seguida formam uma superestrutura, um microcristal, por exemplo – em contraste com um evento de nucleação única para formar um monocristal.³⁹ Esta nova teoria de cristalização envolve a automontagem de

nanopartículas pré-formadas em direção a uma superestrutura organizada, que então pode fundir-se a uma única estrutura cristalina.

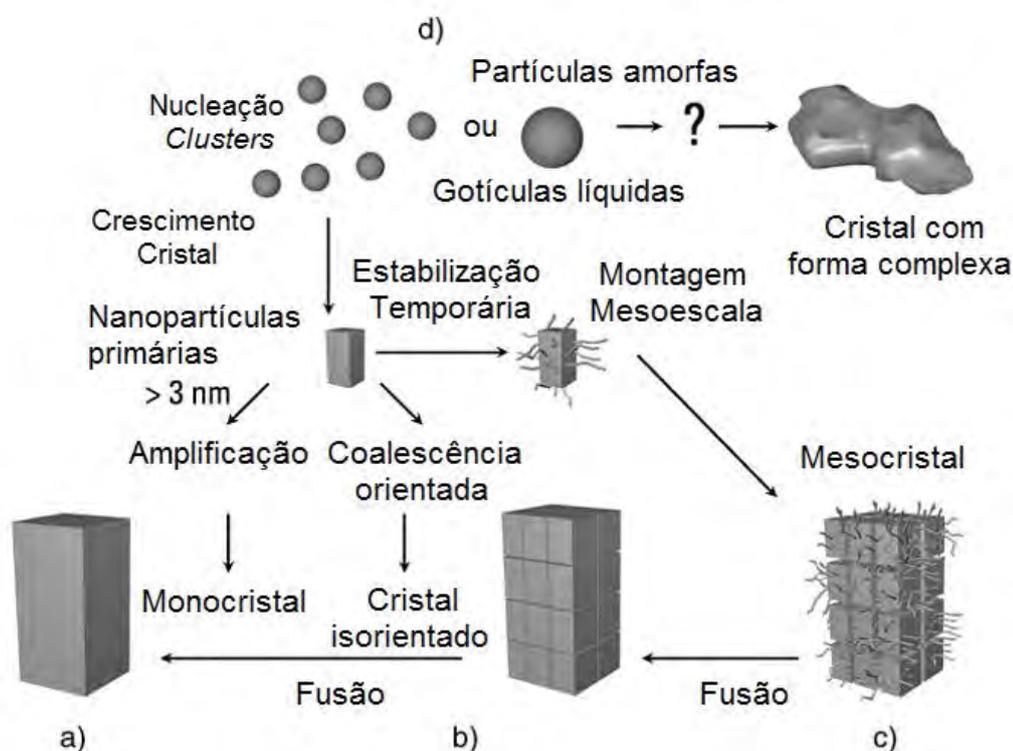
A Figura 3 ilustra esquematicamente estes processos. O caminho (a) representa a via clássica de cristalização, onde ocorre a nucleação de clusters que crescem até atingirem um tamanho crítico, formando nanopartículas primárias, que são amplificadas em um monocristal. Assim, as nanopartículas primárias também podem se organizar para formar um cristal orientado em uma única direção, onde as unidades de construção nanocristalinas podem se fundir cristalograficamente para formar um monocristal – coalescência orientada mostrada no caminho (b). Se as nanopartículas primárias forem recobertas previamente por um polímero ou outro aditivo ocorre uma montagem na mesoescala, formando um mesocristal, como mostra o caminho (c).

Ademais, os mesocristais podem ser formados somente de nanopartículas. Há também a possibilidade da formação de que partículas amorfas que podem se transformar antes ou depois da sua montagem, formando morfologias mais complicadas – simbolizadas pelo ponto de interrogação no caminho (d).

Portanto, mesocristais são cristais coloidais que são construídos a partir de nanocristais individuais e que estão alinhados cristalograficamente. Um mesocristal possui um padrão de difração de raios X ou de elétrons similar ao de um monocristal.⁵⁵ A definição de mesocristal é, contudo, muito útil para cobrir a maior parte dos mesocristais conhecidos. Provavelmente, são muito mais comuns do que se supõe até agora, mas é difícil detectá-los, pois eles podem ser mal interpretadas como monocristais devido às suas propriedades de espalhamento de raios X similares aos monocristais e também devido sua aparência com morfologia bem facetada.⁵⁵

Além disso, se a superfície dos nanocristais não é suficientemente estabilizada, um mesocristal pode facilmente se transformar em um monocristal por fusão dos planos cristalinos visto que as unidades de nanopartículas já estão cristalograficamente alinhadas de modo que uma fusão cristalográfica é termodinamicamente mais favorecida.^{22,56}

Figura 3 – Representação esquemática de cristalização clássica e não clássica

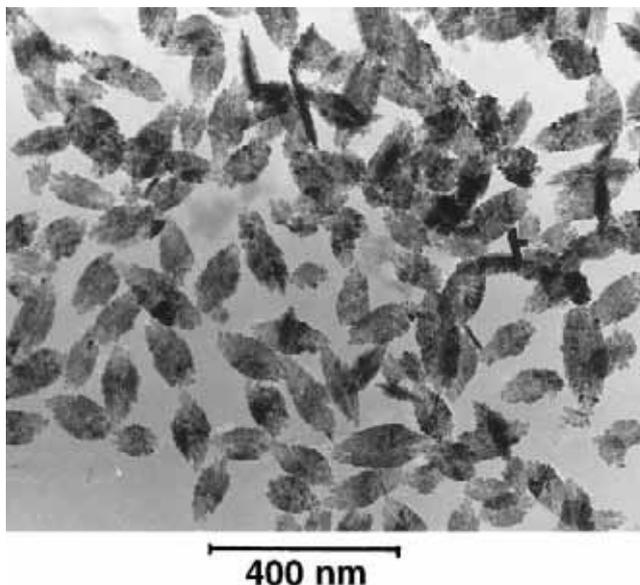


Fonte: Adaptada de Cölfen, H. e Antonietti, M., 2008.³⁹

Portanto, as evidências de mesocristais da literatura para mesocristais são essencialmente indiretas, e em muitos casos, esse caso particular de formação cristalina não é reconhecida como tal na literatura ou então são classificadas nomeadas de forma diferente.³⁹ Um estudo muito precoce e ilustrativo de mesocristal, embora não apresentando faces externas planas, foi relatado por Matijevic *et. al.*,⁵⁷ quando obtiveram compostos de Ce^{4+} e analisaram os padrões estruturais na ausência de quaisquer aditivos orgânicos.

Estas estruturas são, obviamente, compostas por agregados de nanopartículas orientadas sem uma morfologia bem formada. No entanto, as nanopartículas mutuamente se alinham com precisão posicional em direção a uma superestrutura reprodutível.⁵⁵ Complementarmente, deve-se mencionar que as observações muito semelhantes sobre a agregações orientadas de CuO foram recentemente republicadas,⁵⁹ embora com uma análise mais precisa dos fenômenos de cristalização na mesoescala.

Figura 4 – Microscopia eletrônica de transmissão de agregados de partículas de CuO obtidos por precipitação do tipo *double-jet*



Fonte: Elaboração de Lee, S.H., 1988.⁵⁸

Para o óxido de cobre (II), CuO, mostrado na figura 4, a agregação de nanopartículas primárias pode ser revelada em um estudo cinético.⁵⁸ Este trabalho já indica um mecanismo geral de automontagem para mesocristais, embora ainda esteja faltando uma discussão sobre o facetamento comum dos agregados de nanocristais, ou seja, um estudo de difração de elétrons mais claro. Atualmente, o número de publicações que usam o termo *mesocristal* tem crescido rapidamente e pode-se apontar alguns exemplos como LiFePO_4 ,⁶⁰ cobre metálico,⁶¹ TiO_2 ,⁶² e CaCO_3 .⁶³

2.6 Sínteses, aplicações e mecanismos de crescimento em solução do óxido de cobre (II)

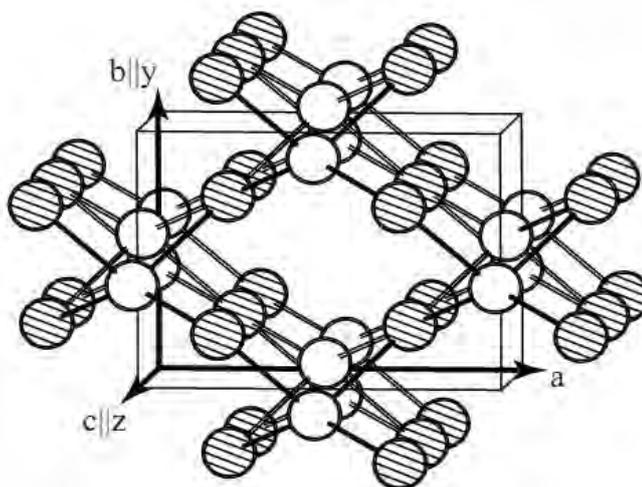
O CuO pertence ao sistema cristalino monoclinico, com o grupo cristalográfico pontual $2/m$ ou $C2h$. O grupo espacial da célula unitária é $C 2/c$, e os parâmetros de rede são $a = 4,6837(5)$, $b = 3,4226(5)$, $c = 5,1288(6)$, $\beta = 99,54(1)^\circ$.⁶⁴ Nesta estrutura, o átomo de cobre é coordenado a quatro átomos de oxigênio numa configuração quadrado planar aproximada como é mostrado na Figura 5.

É bem conhecido que entre vários óxidos metálicos, o CuO é um importante material que pode ser usado em aplicações como sensor de gás, transformação de energia solar e para a produção de catalisadores.⁶⁵⁻⁷¹ Em particular, compostos de

óxidos de cobre tem recebido atenção devido a sua aplicação em supercondutores de alta temperatura crítica.⁷² Neste sentido, existem trabalhos que tratam da obtenção de nanoestruturas de óxidos de cobre na fase de vapor ou de síntese no estado sólido.^{73,74} A recente literatura mostra que o CuO possui grande potencialidade para propriedade sensora de gás pois apresenta boa sensibilidade a gases redutores como por exemplos na detecção de etanol,⁷⁵ NO_x,⁶⁶ peróxidos,^{76,77} glicose,^{78,79} CO,⁸⁰ e NH₃.⁸¹ No entanto, os mecanismos envolvidos nas superfícies de sensores a base de CuO, e na maioria dos semicondutores do *tipo-p*, ainda são pouco explorados e necessitam de modelos mais elucidativos que expliquem a interação do material nanoestruturado com o gás que se pretende analisar.

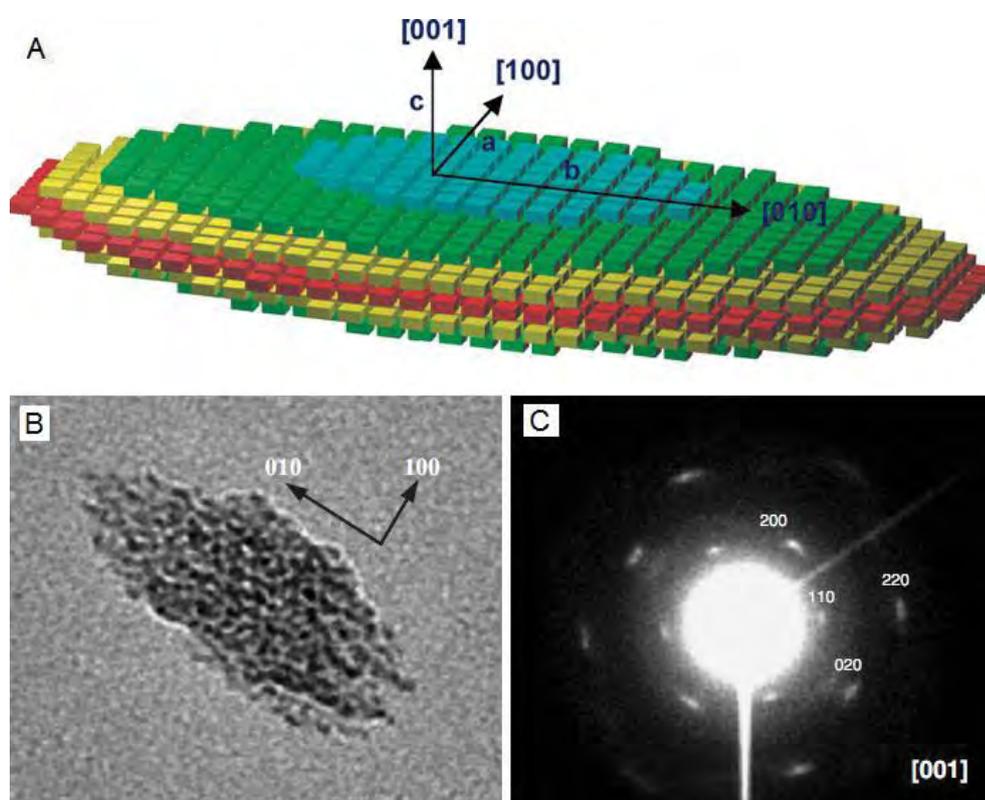
Outras aplicações em evidência do CuO nanoestruturado são como agente bactericida,^{7,82-85} e como anodo em baterias de íons lítio.^{86,87} Os principais mecanismos de crescimento deste óxido em solução podem ser por coalescência orientada,⁸⁹⁻⁹¹ ou por maturação de Ostwald.⁹²⁻⁹⁴ A literatura também apresenta diversos exemplos de sínteses de morfologias de CuO, tais como *nanoflores*,⁹⁵ *nanofios*,⁷³ microesferas,⁹⁶ e *ouriços-do-mar*.⁹⁷⁻¹⁰¹ Ademais, como ilustrado na Figura 6, Zhang *et al.*,⁵⁹ relataram uma síntese simples abordando a formação do CuO monocristalino a partir de nanopartículas à temperatura ambiente pelo mecanismo de coalescência orientada.

Figura 5 – Representação da célula unitária do CuO. Os círculos hachurados representam os átomos de cobre e os círculos brancos são oxigênios. Os eixos *y* e *z* são fixados pelos eixos cristalográficos (*y* || *b*, *z* || *c*), enquanto que o eixo *x* é ortogonal aos outros, sendo portanto colinear com *a*



Os autores demonstraram uma agregação anisotrópica baseada em um processo de crescimento de algumas centenas de cristais monoclinicos de nanopartículas de CuO em arquiteturas elipsoidais, monocristalinas e uniformes. Foi observado, passo a passo, uma orientação e agregação de um grande número de nanopartículas em três dimensões, a partir da formação de nanopartículas primárias de CuO em direção a uma orientação unidimensional preferencial (1D) de nanopartículas ao longo da direção (001) em um estágio inicial, e, eventualmente, a agregação tridimensional orientada em uma estrutura monocristalina construída a partir de nanopartículas. Neste estudo, a adsorção seletiva de moléculas de formamidas em diferentes planos cristalográficos de nanopartículas de CuO monoclinica pode desempenhar um papel importante no crescimento anisotrópico de monocristais de nanopartículas uniformes.

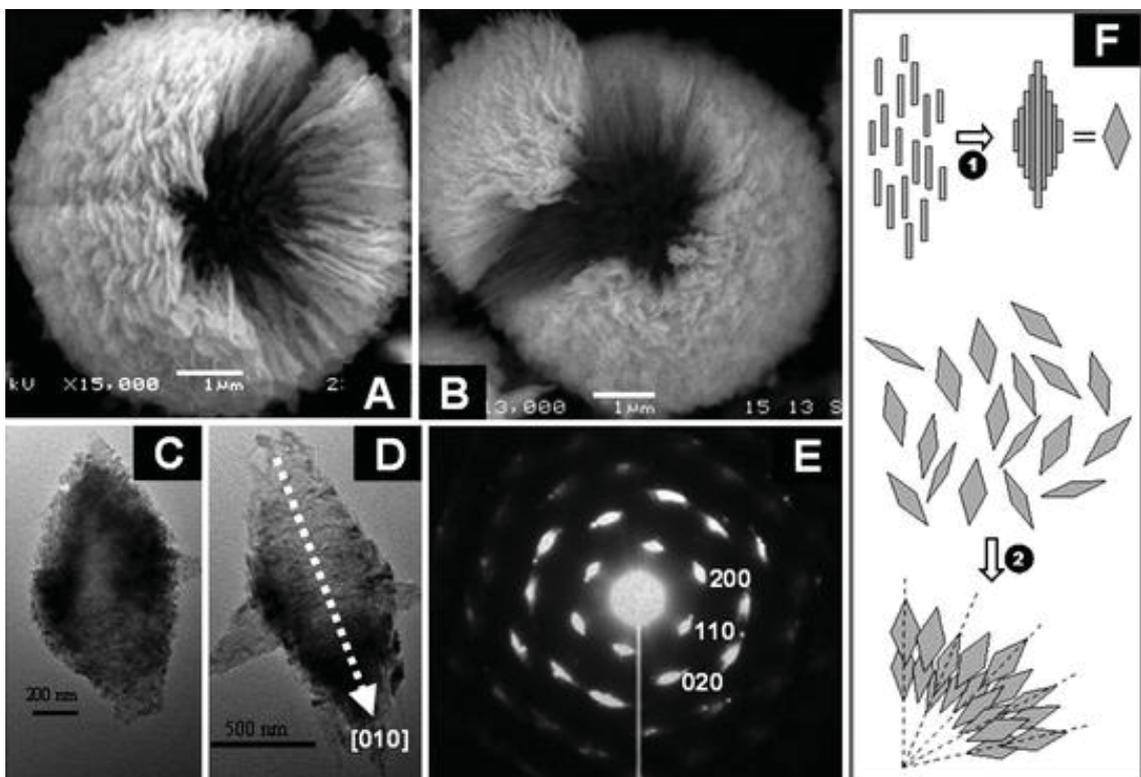
Figura 6 – (A) Representação esquemática da montagem de monocristais de CuO a partir de agregados de nanopartículas, (B) Imagem de MET de alta resolução e (C) Padrão de difração de elétrons de uma única partícula de CuO



Fonte: Adaptado de Zhang, Z. P., 2005.⁵⁹

Um exemplo de montagem de um cristal de CuO, na mesoescala, foi estudado por Liu, B. *et al.*,¹⁰² que mostraram que algumas microesferas de CuO sintetizadas a partir de solução são, de fato, construídas a partir de pontas de pequenos cristais que contêm ainda *nanofitas* unidimensionais ainda menores (Figura 7). Essas pontas do cristal com larguras de cerca de 10-20 nm de comprimentos não excedem a dimensão em [010], assemelhando-se a uma planta vivaz do tipo *dente-de-leão*, visto que os cristais estão alinhados perpendicularmente a uma superfície esférica, apontando para um centro comum. Essas estruturas são ocas com a cavidade arredondada sendo que a espessura da parede da estrutura é de cerca de um terço a um quarto do diâmetro da esfera.

Figura 7 – (A e B) imagens de MEV de duas microesferas de CuO, mostrando o seu interior; (C e D) imagens de MET, evidenciando duas pontas dos cristais de CuO, formadas por nanofitas menores, orientadas em uma única direção; (E) SAED (no eixo de zona [001]) da ponta de um cristal mostrado em (D); (F) organização em diferentes escalas: (1) agregação orientada de nanofitas de CuO, e (2) alinhamento concêntrico das partículas



Fonte: Elaboração de Liu, B. (2004),¹⁰² e adaptado por Zhang, Q., 2009.¹⁰⁴

As nanofitas são alinhadas umas com as outras ao longo de alguns eixos principais cristalográficos do CuO através do mecanismo de coalescência orientada, mostrando que a estrutura como um todo é um monocristal.

As dimensões das pontas dos cristais de CuO seguem a seguinte ordem $[010] > [100] \gg [001]$, enquanto que a espessura das pontas do cristal em $[001]$ está entre 20–30 nm.¹⁰³ Assim, os autores concluíram que a formação de CuO, com morfologia de *dente-de-leão*, sem aditivos orgânicos como agentes direcionadores, advém da formação na mesoescala de pequenas nanofitas via coalescência orientada seguida da organização macroscópica pra formar as microesferas finais.

Neste processo, confirma-se que o processo de crescimento das nanoestruturas do CuO partem de nanopartículas (0D) que em seguida, evoluem para *nanofitas* (1D) e finalmente para nanofolhas (2D), sendo que o mecanismo de coalescência orientada favorece a redução da energia superficial global do sistema, e assim estabilizando o estrutura final. Em outro trabalho importante a respeito de crescimento de CuO em solução, Cao, M. *et al.* obtiveram *nanobastões/nanotubos* de CuO pelo tratamento hidrotérmico de íons $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ na presença de brometo de cetiltrimetilamônio,¹⁰⁶ ou então na presença de polietilenoglicol.¹⁰⁷ Por fim, a literatura é muito ampla no que se refere a síntese com morfologia controlada de CuO e outros óxidos de cobre relacionados.^{91,108,109}

2.7 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas

As sínteses de nanoestruturas na fase de vapor, requerem condições reacionais severas, e, por sua vez, em fase sólida comumente não asseguram a totalidade de reação do sistema, o que pode resultar em impurezas nos produtos ou baixa cristalinidade, além de considerável dispêndio de energia e tempo.¹¹⁰

Uma proposta de superação destas dificuldades é por intermédio de rotas sintéticas que ocorram em solução. Portanto, sínteses que envolvem processos hidrotérmicos podem oferecer um excelente controle estequiométrico e da pureza dos produtos obtidos.¹¹¹

Byrappa *et al.*¹¹² conceituaram um processo hidrotérmico como qualquer reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e numa pressão maior que 1 atm num sistema fechado. No entanto, ainda existe certa confusão a respeito do uso do

termo *hidrotérmico*. Por exemplo, os químicos preferem usar outros termos como *solvotérmico* para indicar reações químicas na presença de solventes não aquosos ou solventes em condições supercríticas ou próximas a elas. Similarmente, são usados outros termos como: *glicotérmico*, *álcooltérmico*, *amôniotérmico*, *carbonotérmico*, *liotérmico*, entre outros. A tabela 1 mostra a comparação de vários métodos de síntese de materiais. Como evidenciado nesse estudo, a técnica hidrotérmica é ideal para o processamento de pós muito finos com alta pureza, estequiometria controlada, alta qualidade, distribuição estreita de tamanho de partícula, morfologia controlada, uniformidade, poucos defeitos, boa cristalinidade, excelente reprodutibilidade, controle de microestrutura, entre outras. Neste sentido, a literatura científica tem apontado diversas sínteses de materiais avançados *via* reações hidrotérmicas^{110,114,115}, sendo que as reações na presença de micro-ondas configuram como um novo tópico desta área.¹¹⁵⁻¹¹⁹ Na figura 8 é feita uma comparação entre os métodos hidrotérmico convencional e o de micro-ondas.

Tabela 1 – Comparação de vários métodos de síntese para a obtenção de materiais

Parâmetro	Estado sólido	Precipitação	Sol-gel	Hidrotérmico
Custo	Baixo/Moderado	Moderado	Alto	Moderado
Controle da composição	Pobre	Bom	Excelente	Bom / Excelente
Controle de morfologia	Pobre	Moderada	Moderado	Bom
Reatividade dos produtos	Pobre	Boa	Boa	Boa
Pureza (%)	<99,5	>99,5	>99,9	>99,5
Etapa de calcinação	Sim	Sim	Sim	Não
Etapa de moagem	Sim	Sim	Sim	Não

Fonte: Adaptada de Byrappa, 2001.¹¹³

Dessa maneira, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) fundamenta-se no princípio da interação homogênea e seletiva das ondas eletromagnéticas com os dipolos elétricos presentes nos solventes que por sua vez promovem o rápido aquecimento do sistema, a elevação da pressão e solubilidade.

Komarneni *et al.*¹¹⁴ foram os pioneiros no estudo do efeito de diversos parâmetros como a concentração das espécies químicas, tempo e temperatura de cristalização em reações hidrotérmicas na presença de micro-ondas.

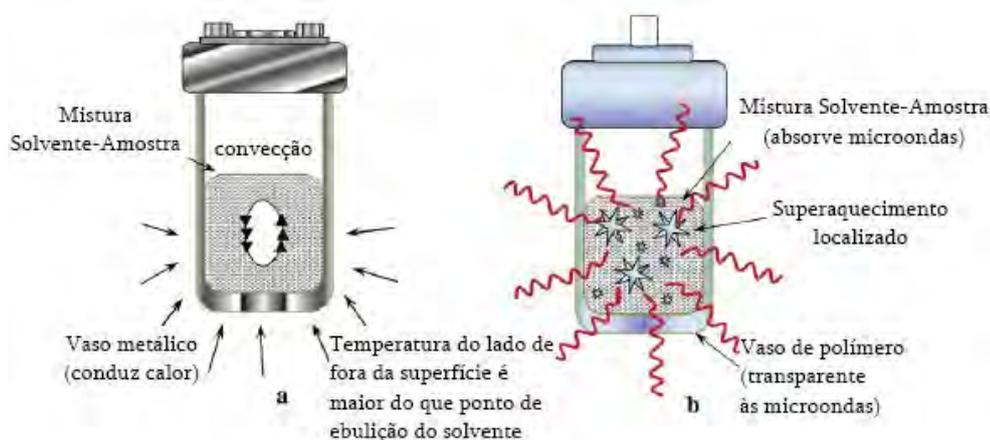
A literatura apresenta ainda outros trabalhos nos quais nanoestruturas de diversos materiais são obtidas por intermédio de reações envolvendo micro-ondas.¹²⁰⁻¹²² A partir do que foi discutido, pode-se concluir que o método hidrotérmico convencional é bastante útil e versátil, embora uma ressalva ao seu desempenho esteja no fato dele possuir baixa velocidade de cristalização quando suas reações ocorrem em temperaturas muito amenas.

Neste sentido, para aumentar a cinética de cristalização, pode-se combinar energia de micro-ondas ao processo hidrotérmico.¹²⁰ Nesse sentido, sínteses que envolvem processos hidrotérmicos podem oferecer um excelente controle estequiométrico e de pureza dos produtos obtidos.¹¹¹

Assim, o estado da arte tem apontado as vantagens da cristalização de materiais avançadas via reações hidrotérmicas.¹¹⁵ Além disso, as sínteses de materiais nanoestruturados na presença de micro-ondas são um tópico especial no recente campo das sínteses hidrotérmicas.¹²⁴

Dessa maneira, o processo hidrotérmico assistido por micro-ondas basea-se no princípio da interação homogênea das ondas eletromagnéticas com os dipolos elétricos presentes em solventes que por sua vez promovem o rápido aquecimento diatérmico do sistema e conseqüentemente a elevação da pressão e o aumento da solubilidade.¹²⁰

Figura 8 – Processo de cristalização hidrotérmica: (a) convencional; (b) micro-ondas



Fonte: Adaptado de Wilson G.J., 2006.¹²³

Dentre as vantagens relacionadas ao método encontram-se notadamente – (a) aumento da cinética de reação que é fortemente afetada com um pequeno aumento na temperatura, (b) formação de produtos metaestáveis, (c) obtenção de mono ou policristais, (d) síntese de produtos de alta pureza, (e) diminuição da poluição em virtude das condições de fechamento hermético da reação e (f) possibilidade de reciclar os reagentes.¹²⁰

Na faixa das micro-ondas, as energias correspondentes aos fótons (0,0016 eV) são insuficientes para provocar a ruptura de ligações químicas e a consequente modificação da estrutura das moléculas. Neste sentido, fenômenos de ativação molecular, como os encontrados nos processos fotoquímicos, são pouco prováveis de ocorrer via irradiação por micro-ondas.^{125,126}

De fato, o efeito que as micro-ondas ocasionaram neste trabalho é baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) (água e/ou etanol) e dos íons livres de materiais dielétricos (cloretos, por exemplo), induzida pelo campo elétrico das radiações.

Especificamente, a presença de um campo elétrico promove o alinhamento das cargas livres e dos dipolos na direção do campo. Este deslocamento é também influenciado pela agitação térmica do sistema e pelas interações intermoleculares das cargas com as moléculas próximas, as quais se opõem à movimentação destas cargas. O atrito entre as cargas em movimento e as moléculas resulta na liberação de energia na forma de calor e o consequente aumento da temperatura e pressão do sistema HAM. Este tipo de efeito é chamado de aquecimento dielétrico.¹²⁵⁻¹²⁸

Na prática, muitos processos que empregam micro-ondas não são conduzidos em frequências de radiação variáveis para aperfeiçoar as propriedades dielétricas. Os equipamentos de micro-ondas comerciais são geralmente projetados para operar em frequência constante no valor de 2,45 GHz, assim como neste trabalho. Para esta frequência, o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas é a temperatura do sistema, que aumenta durante o aquecimento do material. Tanto a agitação térmica do sistema, quanto às forças intermoleculares viscosas são afetadas pelo incremento de temperatura do material, o que resulta na diminuição dos tempos de relaxação dos dipolos. O tempo de relaxação para moléculas com geometria esférica submetidas a um movimento rotacional pode ser determinado através da equação 4.^{125-127,129}

$$\tau = (8\pi\eta r^3)/2kT, \quad (4)$$

em que η é a viscosidade do meio contínuo, r é o raio da molécula esférica, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. Para a maioria dos líquidos relativamente polares (e.g. água, etanol, tolueno, xileno, acetona), o aumento de temperatura conduz à diminuição das propriedades dielétricas e, conseqüentemente, à menor eficiência do aquecimento dielétrico.¹²⁶

Por outro lado, quando a amostra irradiada comporta-se como um semiconductor elétrico (por exemplo, soluções eletrolíticas, líquidos iônicos), os íons podem se movimentar através do material acompanhando as mudanças no campo elétrico. As correntes elétricas resultantes produzem o aquecimento da amostra, devido à resistência elétrica. Este mecanismo é conhecido por condução iônica.^{126,127} Para materiais baseados neste mecanismo, a condutividade elétrica e, conseqüentemente, as taxas de aquecimento aumentam com a concentração de espécies iônicas. Ao contrário do mecanismo de rotação do dipolo, o aumento de temperatura durante o aquecimento do material resulta no incremento da mobilidade dos íons e, conseqüentemente, na maior eficiência do aquecimento através do mecanismo de condução iônica.¹³⁰ A equação 5 apresenta a relação entre a condutividade elétrica e a concentração de íons:

$$\sigma = \mu n i N_A q_e [C], \quad (5)$$

em que, μ é a mobilidade média dos íons, n_i é o número de cargas por molécula, N_A é o número de Avogadro, q_e é a carga elementar e $[C]$ a concentração molar de íons. Para sistemas onde ambos os mecanismos de rotação de dipolo e de condução iônica são atuantes, a potência dissipada na forma de calor pode ser determinada a partir do fator de perdas e da condutividade elétrica do material (equação 6):¹³¹

$$P = (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'' + \sigma) E^2, \quad (6)$$

em que, P é a potência dissipada por unidade de volume e E é o campo elétrico aplicado. Desta forma, esta equação explica o conhecido efeito do aumento das taxas de aquecimento de uma amostra com o aumento da sua força iônica e/ou do fator de perdas. Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura.^{127,131} Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas.

Uma característica marcante do aquecimento dielétrico é sua seletividade a certos tipos de materiais. No caso particular de misturas, o aquecimento preferencial de certos componentes pode resultar na formação de pontos quentes no interior da amostra, ou seja, regiões cuja temperatura é nitidamente superior à temperatura média da amostra.^{127,131}

Acredita-se que esta forma peculiar de aquecimento seja responsável por uma série de efeitos observados nos processos conduzidos via micro-ondas. Dentre estes efeitos, a literatura aponta o aumento da temperatura de ebulição de alguns líquidos,¹³¹ maiores velocidades reacionais em certas sínteses,¹²⁶ e o aumento da regioselectividade em reações orgânicas.^{126,127} Este caráter seletivo das micro-ondas tem sido aproveitado para a condução de reações catalíticas sobre suportes sólidos em ausência de solventes.^{10,132}

Neste caso, os reagentes são aquecidos seletivamente pelas micro-ondas, permitindo que a reação seja conduzida a altas temperaturas com mínima degradação térmica do suporte, quando os mesmos possuem baixa capacidade de

absorção de radiação. Além dos efeitos térmicos, alguns relatos da literatura indicam a existência de efeitos não puramente térmicos quando os sistemas são submetidos à radiação micro-ondas. Segundo este conceito, a irradiação por micro-ondas resulta na alteração de propriedades termodinâmicas de sistemas reacionais.

Um exemplo deste efeito seria a redução da energia livre de Gibbs da ativação de reações, seja devido ao armazenamento de energia de micro-ondas como energia vibracional de uma molécula ou grupo funcional (efeito entálpico), ou pelo alinhamento das moléculas (efeito entrópico).¹³³ Além disso, acredita-se que as micro-ondas favorecem a eficiência das colisões moleculares, devido à orientação das moléculas polares envolvidas na reação.¹³³ Os efeitos produzidos pela irradiação de micro-ondas são diversos e ainda não foram plenamente esclarecidos.

Porém, independente da natureza do efeito (térmica ou não térmica), pode-se concluir pela existência do chamado “efeito micro-ondas”, que resulta em vantagens potencialmente interessantes para uma série de aplicações como salientado neste trabalho.

2.8 Catálise heterogênea e influência da morfologia: efeitos geométricos e eletrônicos

Os efeitos geométricos e eletrônicos são dois temas dominantes da catálise por metais. Normalmente estes são discutidos como tópicos separados, embora pareça que – assim como com a catálise ácido-base – os dois efeitos estão interligados de forma que, na melhor das hipóteses, pode-se perceber que apenas um dos efeitos desempenhe um papel dominante na catálise. Na verdade, parece que é necessário aceitar o conceito de que o material catalítico inicial, e especialmente, catalisadores metálicos, podem interagir com o(s) reagente (s) para se redesenharem.

Este conceito pode ser ilustrado, inicialmente, pela observação de Beeck *et al.*,¹³⁴ pela retenção de ¹⁴C do acetileno durante a hidrogenação de eteno,¹³⁵ bem como pela ciência de superfície de, por exemplo, Somorjai *et. al.*¹³⁶ e Ertl *et. al.*¹³⁷ Assim, pode-se ver o catalisador metálico como se redesenhando pela dopagem de sua superfície e, em alguns casos, o *bulk*, com reagente suficiente de modo a atingir um estado eletrônico onde a ligação é suficientemente enfraquecida, permitindo que as reações químicas possam ocorrer.¹³⁸

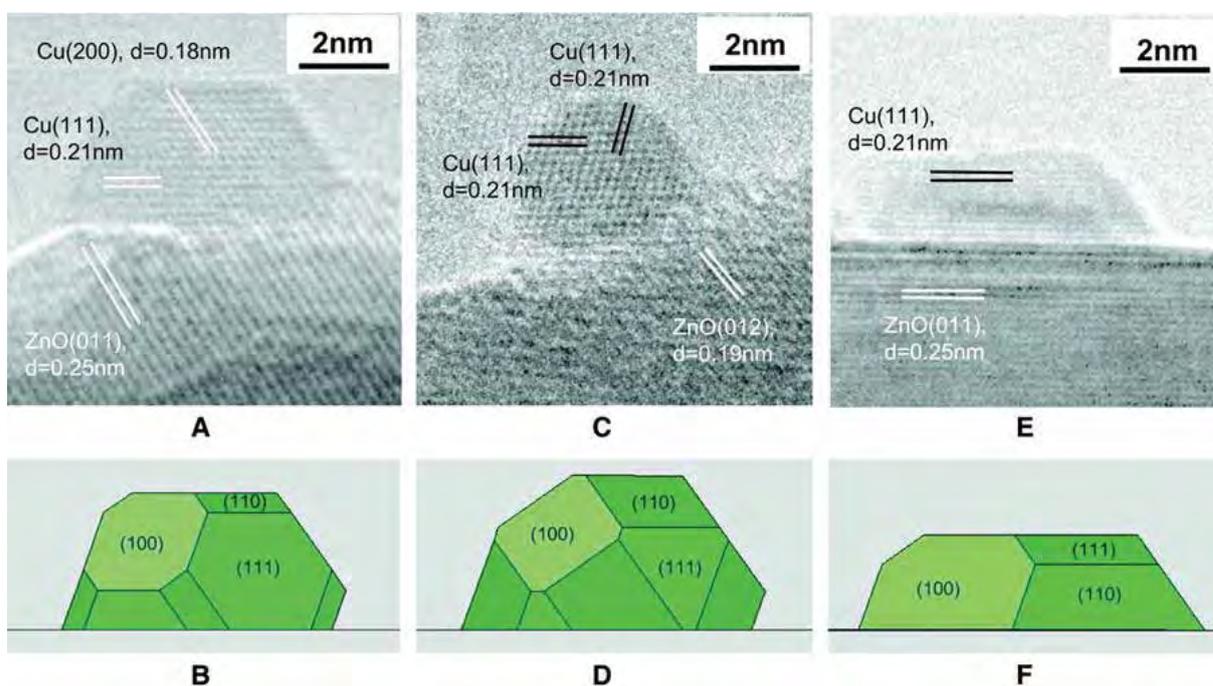
Os metais podem estar presentes na forma de nanopartículas, a fim de expor uma grande área de superfície quanto possível para que as moléculas possam reagir a partir do gás ou fase líquida.¹³⁹ Nanopartículas cristalinas de alguns poucos nanômetros são frequentemente encontradas em experimentos *in situ*, expondo superfícies bem definidas em conjunto com uma série de outras configurações de átomos do metal tais como *degraus*, *cantos*, *bordas* e *vértices*.^{140,141} A figura 9 ilustra o estudo de catalisadores de Cu/ZnO com diferentes morfologias devido a diferentes ambientes gasosos.

Uma questão importante é qual destas geometrias locais constituem os sítios ativos, onde a catálise ocorre realmente. Relacionado a isso está a questão da origem da dependência da estrutura com as taxas de reação, como observado, por exemplo, através das variações da atividade catalítica com o tamanho da partícula.

A natureza dos sítios ativos e a dependência da estrutura de catalisadores heterogêneos remonta à sugestão de Taylor, em que sítios ativos insaturados em nível atômico podem controlar a química de superfície.¹⁴² Somorjai *et al.*¹³⁶ e Yates *et al.*¹⁴³ têm usado técnicas de estudo de superfícies para demonstrar e analisar em detalhes da melhoria da atividade química do sítios ativos. Isto levou as primeiras observações diretas por microscopia de varredura de tunelamento (STM) dos sítios ativos para a reação de dissociação do NO atômicamente resolvidos em superfícies de rutênio por Ertl *et al.*¹⁴⁴

Há duas maneiras em que a estrutura geométrica pode afetar a estabilidade dos intermediários de reação e a energia de ativação de uma reação química. Um efeito é totalmente eletrônico e outro efeito é puramente geométrico.¹³⁹ O efeito eletrônico é devido à superfície atômica do metal em diferentes ambientes, tendo estrutura eletrônica local diferente e, portanto, interação de forma distinta com as moléculas de ambos quando estes reagem.

Figura 9 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão *in situ* (A, C e E) de catalisadores de Cu/ZnO em vários ambientes gasosos com sua correspondente construção de Wulff de nanocristais de cobre (B, D e F)



Fonte: Elaborado por Hansen, P.L., 2002.¹⁴⁰

Para metais de transição, encontrou-se de forma bastante geral de que o centro de banda d - o primeiro momento da densidade de estados projetada nos orbitais d para os átomos da superfície interagindo com os adsorbatos - é uma boa medida da capacidade dos átomos em questão de formarem ligações a um adsorbato.^{145,146}

Átomos de metais com baixo número de coordenação presentes em degraus, cantos, bordas e vértices da estrutura tendem a ter 'falsos' estados d e, portanto, interagem mais fortemente com adsorbatos que os átomos em superfícies mais empacotadas com um elevado número de coordenação do metal. O efeito puramente geométrico vem de geometrias de superfície diferentes proporcionando diferentes configurações para a molécula durante a ligação.¹⁴⁷ Em geral, é difícil diferenciar os dois efeitos: degraus, por exemplo, proporcionam mais átomos com 'falsos' estados d do que superfícies empacotadas e ao mesmo tempo, oferecem novas configurações de átomos da superfície.

Este efeito de tamanho de uma partícula foi interpretado em termos da variação de propriedades geométricas e/ou eletrônicas que afetam fortemente a

adsorção e ativação dos reagentes.¹³⁹ Nanopartículas tendem a criar mais sítios cataliticamente ativos, com baixa coordenação atômica que estão normalmente localizados nos defeitos, tais como degraus, cantos, bordas e vértices. Ao mesmo tempo, verificou-se que a morfologia de uma partícula de catalisador, determinada pelos planos expostos do cristal, também afeta consideravelmente o comportamento catalítico.¹⁴⁸

O termo mais adequado seria *nanocatálise dependente da morfologia* – uma partícula de catalisador com uma forma anisotrópica pode alterar seletivamente o desempenho de reação ao expor faces específicas do cristal. Por outro lado, a propriedade catalítica da nanopartícula sólida também está intimamente associada com as facetas cristalográficas expostas. A adsorção/ativação das moléculas de reação e a dessorção dos produtos são fortemente dependentes do arranjo da superfície atômica.¹⁴⁹ Em outras palavras, a morfologia da partícula do catalisador com determinados planos cristalinos expostos podem alterar consideravelmente a propriedade catalítica. Em catálise heterogênea, muitas vezes é observado que a taxa de reação ou a frequência de reação (TOF) depende da anisotropia da superfície cristalina revelada por trabalhar em diferentes faces de um único cristal ou em *clusters* com tamanho variando entre 1 e 10 nm.¹⁵⁰ Intrinsecamente envolve a ligação química formada entre o reagente e a superfície da partícula, a força de que é afetada pela estrutura local da superfície. Neste contexto, o efeito de tamanho de partícula tem sido bem documentado, mas o impacto da morfologia é bem menos abordado. Isto é principalmente devido à dificuldade no controle preciso da forma das partículas a nível nanométrico, que normalmente é mais complicado do que o controle de tamanho.

2.9 Reações do etanol em catalisadores de cobre

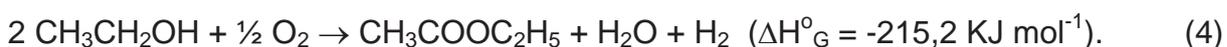
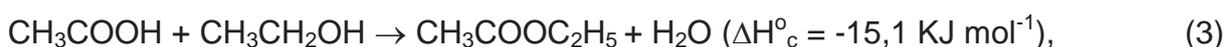
A produção de etanol a partir de resíduos celulósicos vai gerar uma grande oferta de bioetanol em todo o mundo nas próximas décadas, que será usado como um substituto ou aditivo da gasolina. Nesse sentido, o uso do etanol como matéria-prima para a indústria química também pode ser previsto em virtude da grande disponibilidade do bioetanol no mercado.¹⁵¹

Catalisadores à base de cobre têm se mostrado excelentes catalisadores para reações de desidrogenação do etanol devido a sua capacidade de manter

intacta a ligação C-C ao passo que atua na quebra da ligação C-O.¹⁵² Um dos produtos de desidrogenação do etanol é o hidrogênio (notável recurso energético nos tempos atuais) e o acetaldeído, que pode ser usado como intermediário na produção do ácido acético, anidrido acético, acetato de etila, crotonaldeído, n-butanol, entre outros produtos químicos.¹⁵²

Ademais, o simples acoplamento desidrogenativo entre acetaldeído e etanol pode resultar em acetato de etila e hidrogênio. Alguns estudos mostraram que o acetato de etila, por exemplo, pode ser obtido diretamente a partir do etanol, empregando catalisadores heterogêneos específicos.^{36,153-155} O acetato de etila é amplamente usado como solvente, assim como a metil-etil-cetona (MEC).

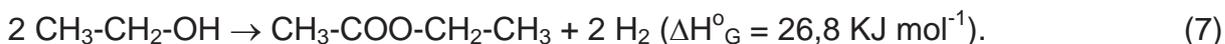
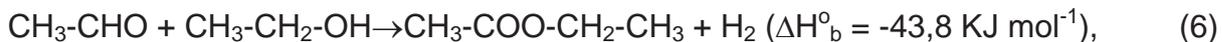
No entanto, pela abundância de etanol no país, a produção do acetato de etila desperta grande interesse, sendo sua produção muito econômica. No Brasil, o acetato de etila é produzido a partir do etanol em um processo em três etapas que se baseiam nas reações, a saber – (a) desidrogenação do etanol em acetaldeído (equação 1), (b) oxidação do acetaldeído para ácido acético (equação 2), (c) esterificação do ácido acético com etanol (equação 3) e (d) obtendo-se assim o processo global (equação 4):^{156,157}



Este processo envolve a utilização de três tipos de catalisadores usados em reatores distintos. Apesar de o processo global apresentar baixa variação de entalpia e serem exotérmicas, as reações 1 e 2 apresentam fortes efeitos térmicos.

A produção do acetato de etila por um processo em uma só etapa, através da reação de desidroacoplamento do etanol, poderia trazer inúmeras vantagens do ponto de vista de facilidade de produção.

O processo em uma etapa pode ser descrito pela inicial desidrogenação do etanol para acetaldeído (equação 5), seguida pela condensação do acetaldeído com etanol (equação 6), gerando a reação global final (equação 7).



Neste caso, a formação do acetato de etila a partir do etanol seria um processo fracamente endotérmico. Apesar disso, este processo seria vantajoso pela diminuição dos efeitos térmicos e também pela produção de hidrogênio maior que no processo em três etapas. A respeito dos primeiros mecanismos de formação de intermediários em reações desidrogenativas do etanol descritos na literatura pode-se citar o trabalho de Elliott *et al.*,¹⁵⁸ realizando estudos das reações de álcoois primários sobre catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ propuseram rotas reacionais para a obtenção de acetaldeído, acetato de etila, metil-etil-cetona e acetona.

Para uma melhor elucidação de como essas reações se processam, em particular a formação das cetonas, os estudos foram realizados com marcação de ¹³C no etanol e CO à pressão atmosférica. Os resultados foram obtidos a partir de experimentos com carbono marcado e consideraram que o acetato de etila é formado segundo mecanismo em que o etanol é inicialmente desidrogenado em acetaldeído, que em seguida, condensa-se em acetato de etila segundo reação de Tischenko.

Por outro lado, Iwasa *et al.*,³⁵ descreveram em catalisadores de Cu/ZrO₂ e Cu/SiO₂ a reação de etanol para acetaldeído e em seguida para acetato de etila é exotérmica e conseqüentemente pode favorecer a formação de pontos quentes na sinterização de partículas de cobre, o que pode diminuir a atividade catalítica.¹⁵⁹ A síntese do acetato de etila em uma única etapa a partir do etanol, que tem sido sugerida por alguns autores, é um exemplo interessante dessa nova indústria da alcoolquímica. Duas diferentes rotas têm sido sugeridas – a oxidativa,^{160,161} e a desidrogenativa.^{153,154,162}

Inui *et al.*,³⁶ estudando a rota desidrogenativa em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂, sugeriram que inicialmente o etanol se desidrogena em acetaldeído e então reage com outra molécula de etanol ou então com espécie *etóxido* para formar hemicetal, que é então desidrogenado em acetato de etila, inferindo que o acetaldeído é adsorvido no sítio ácido enquanto que as espécies *etóxido* são geradas por sítios básicos. Por fim, Gaspar *et al.*,¹⁶³ preparou

recentemente catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ e sugeriu que há primeiramente a formação do acetaldeído, que então migra através do óxido pelo mecanismo de *spillover* e reage com etanol e espécies etóxido gerando hemicetal, que por fim é desidrogenado em acetato de etila.

3 METODOLOGIA

É descrito aqui, primeiramente, a montagem e aprimoramento do aparato de micro-ondas utilizado na síntese hidrotérmica (também melhor descrito no apêndice deste trabalho). A síntese com morfologia controlada desdobrou-se pela variação de solvente e tipo de base química precipitante em solução de cobre (II). As caracterizações procederam-se basicamente no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UNESP e da UFSCar, destacando-se o uso do microscópio de varredura de alta resolução (FEG) na UFSCar e o de transmissão no IQ-UNESP. Foi também utilizado o microscópio de transmissão do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) situado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Os testes catalíticos foram executados no Laboratório de Catálise no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Por fim, as caracterizações de DRX e XANES *in situ* também foram executadas no LNLS.

3.1 Montagem do aparato de micro-ondas para síntese hidrotérmica

O aparato no qual foi realizada a hidrotermalização dos materiais sintetizados neste trabalho foi montado tomando-se como base um forno de micro-ondas da marca Panasonic, modelo MN-S46B com frequência de 2,45 GHz e 800 W de potência.¹⁶⁴

Deste equipamento, a magnétron (válvula termiônica em que o fluxo de elétrons é controlado por campos magnéticos e gera energia em frequências de micro-ondas) foi desligada do controle do painel e então ligada a um controlador externo do tipo proporcional-integral-derivativo (PID) microprocessado da marca INCON, modelo CNT120.

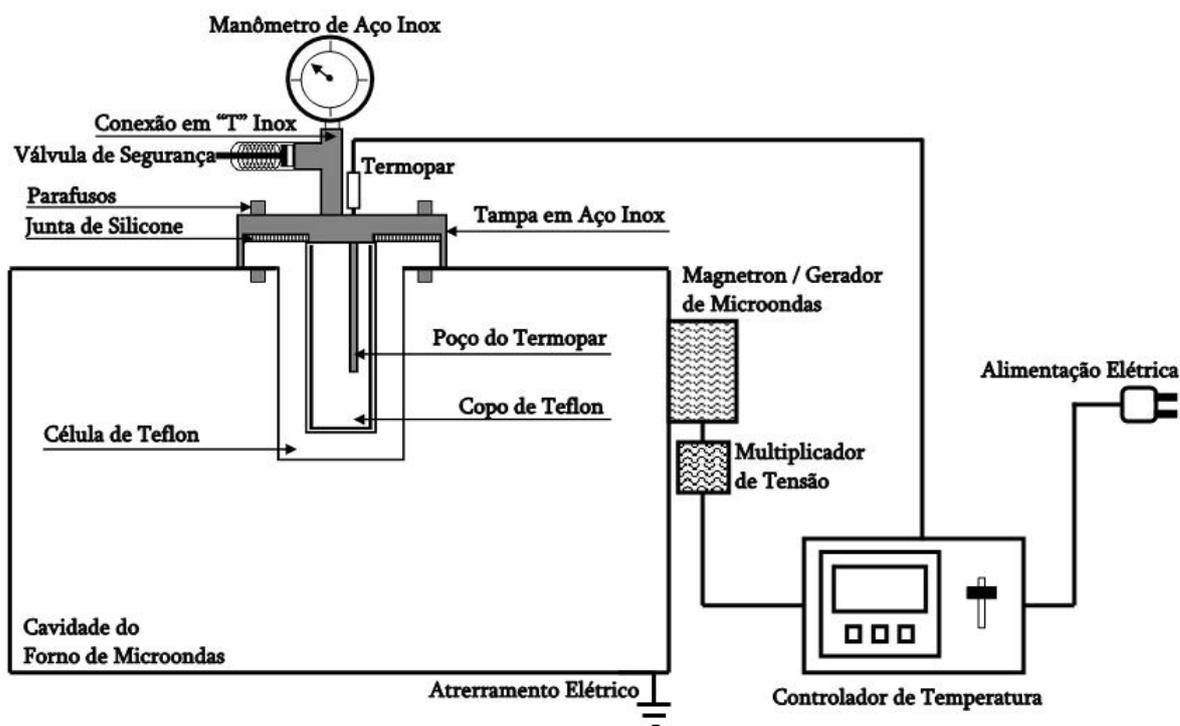
Desta forma, o controle de envio de potência à magnétron passou a ser feito pelo controlador acoplado. Para a disposição apresentada, as rampas e patamares de temperatura durante os processamentos, comportaram-se coerente com a programação do controlador. A figura 10 mostra os componentes essenciais e a forma construtiva funcional do equipamento proposto neste trabalho.

A radiação emitida pela magnétron atravessa a célula de politetrafluoretileno (PTFE) que é invisível às micro-ondas e aquece o solvente no interior da célula. Como o sistema é hermético, a pressão do sistema aumenta e a reação hidrotérmica

acontece em pressões e temperaturas controladas. A quantidade de radiação emitida pela válvula magnétron é, por sua vez, controlada pela curva de aquecimento programada no controlador de temperatura. Por fim, os óxidos foram sintetizados por esse aparato com temperaturas, tempos de processamento e taxas de aquecimento apropriado a cada composição.

Ademais, pode-se ter menor consumo de energia devido às temperaturas de reações moderadas que podem ser usados em sínteses de nanopartículas. A partir deste equipamento depositou-se algumas patentes.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶

Figura 10 – Esquema do aparato assistido por micro-ondas para processos hidrotérmicos



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

3.2 Sínteses do óxido de cobre (II) com diferentes morfologias

Diferentes morfologias de cristais de CuO tais como – ouriços-do-mar (OR), fibras (FB) e nanobastões (NB) foram sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e o procedimento experimental de síntese de cada uma é descrito da seguinte forma:

a) Para a síntese da morfologia do tipo CuO-OR, partiu-se de 5×10^{-4} mols de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que foram adicionados em 100 mL de água deionizada, e esta solução foi agitada por 10 minutos. Depois, 5 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH , 30% em volume) foram gotejados na solução de cobre em agitação por 15 minutos. A solução azul claro adquiriu uma coloração mais intensa em virtude da formação do complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. O pH final da solução foi igual a 12.

b) As morfologias do tipo CuO-FB foram obtidas quando 5×10^{-4} mols de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados em 100 mL de água deionizada, e esta solução foi agitada por 10 minutos. Então, 1 mL de NaOH (1 mol L^{-1}) foi gotejada na solução de cobre sob agitação por 15 minutos. A solução azul clara tornou-se escura devido a formação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O pH final da solução foi igual a 12.

c) Os nanobastões (CuO-NR) foram sintetizados quando 5×10^{-4} mols de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados em 100 mL de etanol absoluto, e esta solução foi agitada por 10 minutos. Então, 1 mL de NaOH na concentração de 1 mol L^{-1} foi gotejada na solução de cobre sob agitação por 15 minutos. A solução verde clara desenvolveu uma cor azul escura em virtude da formação dos primeiros precipitados de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O pH final da solução foi igual a 12.

O produto resultante (a solução com os precipitados, quando presentes) de cada síntese foi transferido para uma autoclave de PTFE e acoplado no aparato assistido por micro-ondas. Todas as amostras foram sintetizadas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos com taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Por fim foram coletados precipitados pretos de CuO que foram lavados diversas vezes com água deionizada e etanol, centrifugados a 5.000 rpm e posteriormente secadas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa. Mesmo assim, possíveis resíduos dos sais solúveis (íons cloretos, amônio, sódio, etc) obtidos após a hidrotermalização tiveram seus pHs determinados e foram neutralizados para serem descartados.

3.3 Preparação dos catalisadores de cobre

Os catalisadores à base de cobre foram obtidos pela dispersão dos precipitados de CuO em SiO₂ Cab-O-Sil L-90 para minimizar os efeitos da temperatura durante a reação catalítica. Três mililitros de uma suspensão dos cristais contendo 10 mg de CuO foram sonificadas por alguns minutos e lentamente adicionada a 1 g de SiO₂; um gel escuro foi obtido. Após a secagem de 1 hora a 60°C, os catalisadores apresentaram uma cor cinza escuro e uma textura homogênea.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difractometria de raios X

As medidas de DRX foram utilizadas para acompanhar a formação e a evolução das fases cristalinas, com variação em 2θ de 5 até 80°, com um passo de 0,02° e um tempo de integração de 2s por passo. Esta técnica forneceu informações sobre a estrutura cristalina da amostra, ou seja, informações sobre a organização do material a longa distância. Os dados de DRX foram obtidos em um equipamento Rigaku, modelo DMax 2500PC, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As análises foram feitas com tensão de 40 kV e corrente de filamento de 150 mA. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) obtidas pelo método computacional.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo

As morfologias, os diâmetros, as larguras e os comprimentos das amostras sintetizadas foram inicialmente investigados usando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FE-SEM Zeiss Supra™ 35, operando numa tensão de aceleração de 2 kV. As amostras foram dispersas em acetona e depois sonificadas por 5 minutos, e finalmente depositadas em substratos de Si. As amostras foram fixadas nos porta amostras com uma fita de carbono condutora.

1.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras preparadas para MET foram obtidas gotejando-se uma dispersão das amostras em etanol, que foram previamente sonificadas por 5 minutos, em uma grade de cobre de 300 mesh recoberta com filme de carbono. As imagens de MET, MET-AR e SAD foram obtidas numa tensão de aceleração de 300 kV por intermédio de um microscópio de transmissão da marca JEOL, modelo JEM-3010 e também no microscópio da marca Philips, modelo CM200 numa tensão de aceleração de 200 kV. A indexação da difração de elétrons ou a associação dos pontos difratados à distância interplanar (d_{hkl}) foi efetuada com auxílio de um *software* computacional usando o conceito de constante de câmara pela equação 7:

$$d_{hkl} = L \lambda / R, \quad (7)$$

em que:

$L \lambda$ = constante de câmara (\AA x pixels)

R = distância entre pontos difratados (pixels)

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Foi realizada FTIR para os pós cristalinos e desordenados dos materiais em estudo. As análises foram realizadas na região espectral $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, num espectrômetro FTIR Bruker, modelo EQUINOX 55, numa resolução de 4 cm^{-1} com 60 *scans*. Para isso, foram feitas pastilhas com 100mg de KBr e 1mg de cada amostra.

3.4.4 Espectroscopia Raman com transformada de Fourier

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio Leica (50X na objetiva com resolução espacial de $\sim 1\mu\text{m}^2$) *in via* Raman, marca Renishaw. As medidas foram feitas para as amostras sólidas a temperatura ambiente. O laser utilizado nestas medidas foi He/Ne com comprimento de onda 633 nm. Os *scans* foram obtidos na região de 200 a 1500 cm^{-1} .

3.4.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Os espectros de XPS foram obtidos em um espectrômetro SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, contendo 9 canais de detecção) e fonte $K\alpha$ do alumínio (1486,6 eV), $E_{\text{pass}} = 40$ eV, intervalo de energia = 0,2 eV e tempo de aquisição de 2 s por ponto. As amostras foram transferidas em atmosfera inerte para a pré-câmara de XPS e lá permaneceu por 12 horas no vácuo. A pressão residual dentro da câmara de análise foi inferior a 10^{-9} Torr. As energias de ligação foram referenciadas para o pico 1s do carbono a 284,6 com precisão de $\pm 0,2$ eV. Todas as amostras foram reduzidas em um forno de temperatura ambiente até a desejada de acordo com o comportamento de TPR- H_2 e então permaneceu na temperatura final por 30 minutos em vazão de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de 5% H_2/He e, em seguida, resfriado à temperatura ambiente para posterior análise. Os valores das energias de ligação (EL) para Cu 2p e O 1s foram determinados por análise computacional dos espectros utilizando-se como referência o pico do C 1s (284,5 eV). Os ajustes foram obtidos pelo software CASAXPS versão 2.3.13, utilizando-se uma função Gaussiana-Lorentziana com porcentagem de 50% de cada uma destas funções. Foram feitas as seguintes considerações para os ajustes dos gráficos: (1) Área do Cu $2p_{3/2} = 2$ vezes a área do Cu $2p_{1/2}$; (2) A largura entre os picos dentro da mesma região obedecem a seguinte relação: Cu $2p_{1/2}$ (FWHM B = FWHM A); (3) As áreas dos picos satélites foram incluídas no percentual de concentração para os cálculos das razões atômicas.

3.4.6 Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção

Foram feitos ensaios preliminares na região XANES do espectro de absorção de raios X, em que foi medida na borda K do cobre usando a linha de luz D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas-SP. Os espectros de XANES na região da pré-borda do cobre foram coletados no modo transmissão à temperatura ambiente usando um monocromador de Si (111). Os espectros de XANES foram obtidos das amostras depositadas em membranas poliméricas. Para se obter uma boa reprodutibilidade de energia durante os dados de XANES, a energia de calibração do monocromador foi conferida pela coleta simultânea dos espectros de XANES de uma folha metálica de cobre.

3.4.7 Ensaios de área superficial específica e porosidade

A área superficial específica dos catalisadores obtidos foi determinada pelas isotermas de adsorção–dessorção de nitrogênio medidas no equipamento ASAP2010 (Micromeritics, Norcross, GA, USA).

3.4.8 Análise de redução com programação de temperatura

As curvas de TPR foram obtidas no equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705. Um fluxo de 5 % de H₂ em He (30 mL min⁻¹) foi passado através da amostra e a temperatura foi elevada a uma taxa de 10°C min⁻¹ até 450°C, enquanto o sinal TCD foi registrado.

3.4.9 Análise de superfície metálica de cobre

Determinação da área metálica de cobre com N₂O: As amostras (30 mg) foram reduzidas em fluxo de (5% H₂/He) e então resfriadas a 303K e então expostas em N₂O puro por 10 minutos. Os ensaios de H₂-TPR foram executados em 623K com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹ em fluxo de 5% H₂/He. A quantidade de H₂ consumida foi usada para calcular a quantidade de oxigênio depositada depois da titulação com N₂O. Foi utilizado um total de 1,46 x 10¹⁹ átomos de cobre por m² e com estequiometria de 2 Cu/H₂. A área de cobre na superfície foi calculada pela seguinte relação: $S = 6,4955 \times 10^{-2} \times C \times D$ [m² g] em que C = quantidade de cobre no catalisador (%); D = dispersão metálica (%).

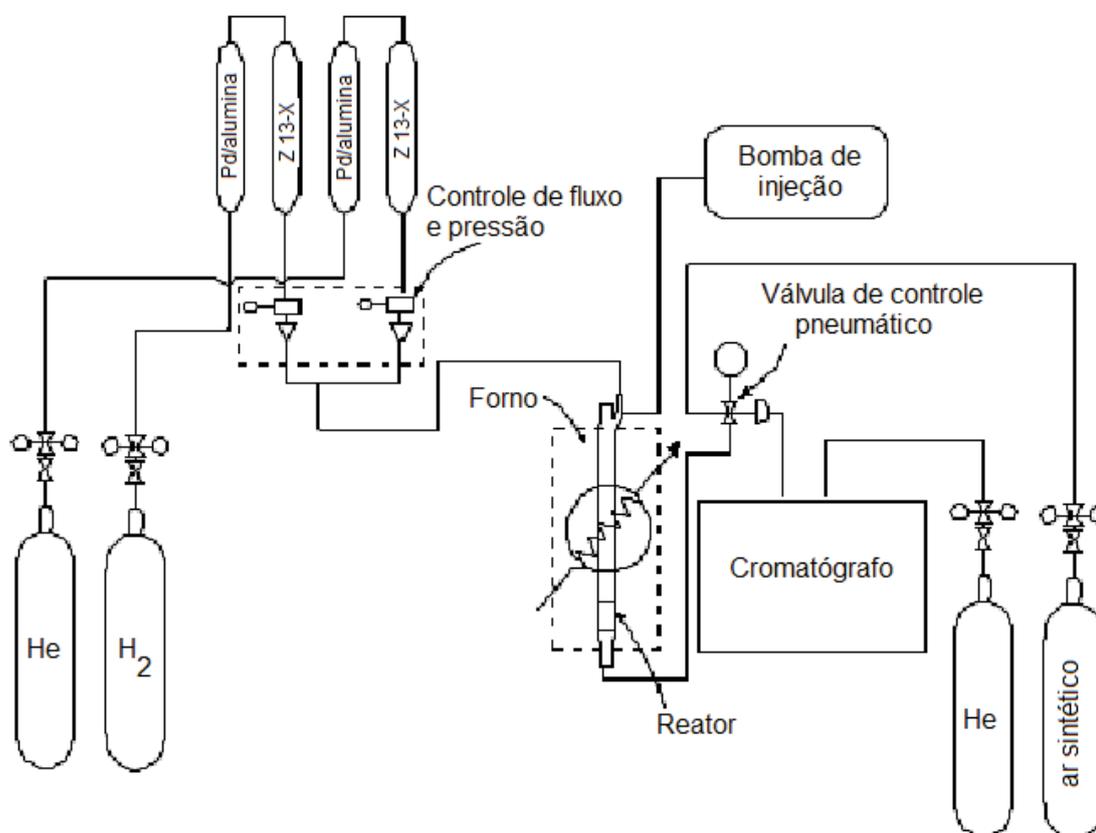
3.4.10 Testes de atividade catalítica em reações do etanol

A reação de desidrogenação do etanol foi realizada num reator de vidro tubular (10 mm de largura) nas temperaturas de 225, 250 e 275°C em pressão atmosférica. As amostras foram reduzidas in situ pelo aquecimento na presença de H₂ puro da temperatura ambiente até as temperaturas desejadas de acordo com os experimentos prévios de TPR-H₂.

A quantidade etanol anidro foi alimentada ao reator com o auxílio de uma bomba de injeção da marca KD Scientific, modelo 100 acoplada ao reator, com o ajuste da vazão desejada. A composição dos produtos de saída foi analisada em linha por cromatografia gasosa, empregando uma coluna de 4,5 m de Carbowax 20M com 20% de chromosorb-W depositado (80/100 mesh), e utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD).

Foi utilizado para a reação um fluxo constante de etanol (99,9%) em hélio (10 mL h^{-1}) que foi previamente vaporizado. Após a reagente ter passado pelo leito catalítico, os produtos foram analisados num cromatógrafo (Varian GC-3400 CX) com coluna cromatográfica empacotada de aço inoxidável chromosorb 102 (2m x 3,2 mm). O TOF foi calculado em baixas conversões de etanol ($< 16\%$). O esquema da linha de gases está ilustrado na figura 11.

Figura 11 – Esquema do sistema usado durante a realização dos testes catalíticos



Fonte: Adaptada de Durán, R.M, 2000.¹⁵⁶

Os dados obtidos no decorrer das reações de desidrogenação do etanol foram trabalhados segundo as seguintes variáveis – a) número de mols; b) conversão do etanol e c) distribuição de produtos. O número de moles de cada componente no volume da mistura gasosa analisado foi obtido utilizando-se a equação 8:

$$mols_i = A_i / RTR_i, \quad (8)$$

Em que:

$mols_i$ = número de mols da espécie i ;

A_i = Área do pico correspondente à espécie i no cromatograma;

RTR_i = Fator de resposta térmica relativa da espécie i , (mol^{-1})

O grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j foi calculado mediante a relação apresentada na equação 9:

$$X_{EtOH} = \sum_j (v_j mols_j) / \sum_i (v_i mols_i), \quad (9)$$

Em que:

X_{EtOH} = grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j ;

i = espécies presentes na corrente de saída, exceto H_2 ;

j = todos os produtos da reação, excluindo o etanol e H_2 ;

v_i = mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie i ;

v_j = mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie j .

A distribuição dos diferentes produtos da reação determinada pela equação 10:

$$D_k = (v_k mols_k) / \sum_k (v_k mols_k) \quad (10)$$

Em que:

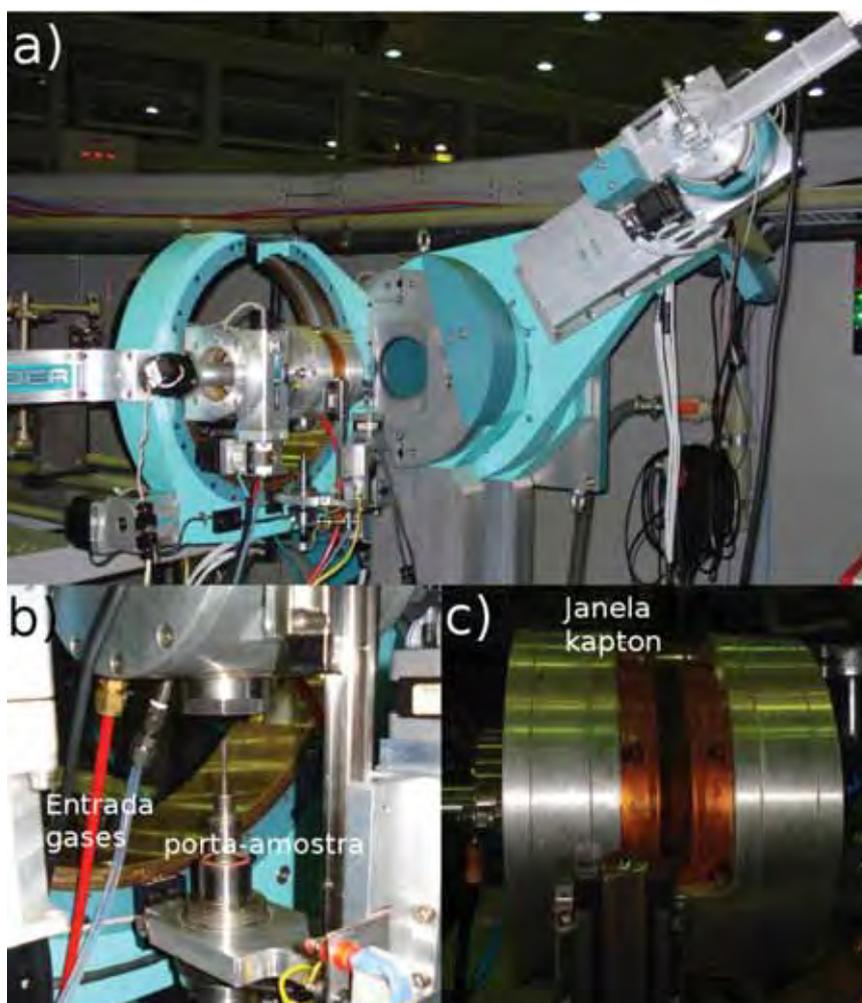
D_k = distribuição de produtos da reação em termos de conversão para cada produto k ;

k = refere-se a todos os produtos da reação, exceto H_2 .

3.4.11 Difractometria de raios X *in situ*

Medidas *in situ* fornecem uma caracterização do sistema de catalisador no estado sólido e em condições de operação. Para tal investigação, é necessário um experimento de difratometria de raios X (DRX) em que as medições são efetuadas a partir de amostras do catalisador operado às condições reais, com a amostra sendo colocada no feixe de raios X. A presença de sítios ativos em superfícies catalíticas é fortemente determinada pela fase do *bulk* subjacente. DRX *in situ* pode fornecer informações sobre a estrutura cristalina da fase do *bulk* e sua estabilidade sob condições de reação.¹³⁸

Figura 12 – Detalhes da estrutura da linha de luz D10B-XPD (LNLS) em que foram realizados os experimentos de DRX *in situ*. (a) visão geral do goniômetro, (b) detalhe da entrada de gases e porta-amostras e (c) detalhe do forno usado no experimento



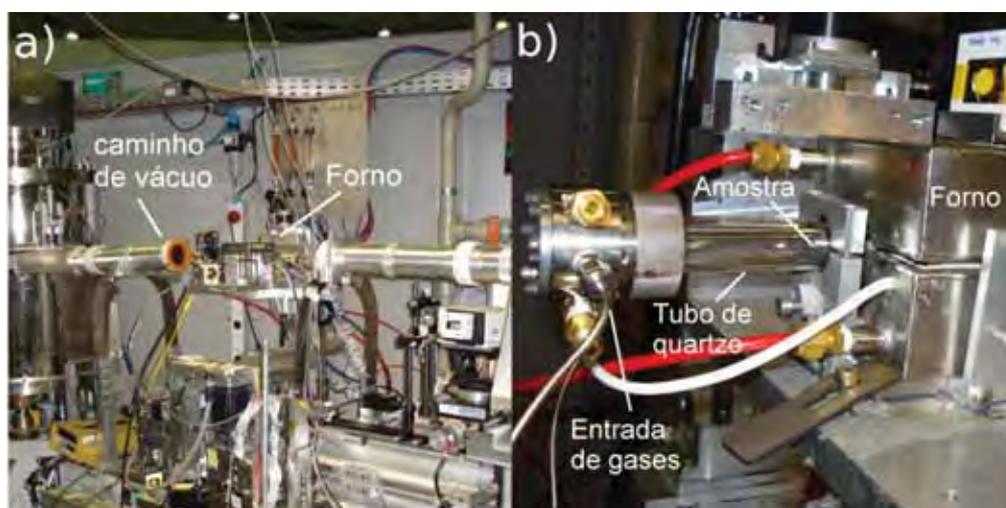
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Medidas de difratometria de raios X *in situ* foram realizadas na linha de luz D10B-XPD do LNLS utilizando-se um sistema de detecção do tipo Dectris Mythen 1K e um forno adaptado para os experimentos como mostra a figura 12. Os difratogramas foram coletados durante os tratamentos os experimentos de TPR e TPO térmicos em ar sintético da temperatura ambiente a total redução ou oxidação da amostra de cobre a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo-se nesta temperatura por 4 h. Após este tratamento, procedeu-se a redução do catalisador em atmosfera de H_2 onde foram coletados difratogramas da temperatura ambiente até 500°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo-se nesta temperatura por 1 h. No experimento utilizou-se energia de $8,00002 \text{ keV}$ ($\lambda = 1,5498 \text{ \AA}$) e a faixa do difratograma medida foi de 32 a 52° .

3.4.12 Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção *in situ*

Os espectros obtidos na borda K do Cu (8980 eV), foram medidos na linha de luz D06A-DXAS do LNLS (figura 13). As amostras foram preparadas como pastilhas auto-suportadas contendo $50,5 \text{ mg}$ de catalisador e foram colocados em um forno tubular de quartzo selado com kapton para medições de transmissão.

Figura 13 – Detalhes da estrutura da linha de luz D06A-DXAS (LNLS) em que foram realizados os experimentos de XANES *in situ*. (a) visão geral da linha de absorção de raios X e (b) visão detalhada do forno, com as entradas de gases e posicionamento da amostra



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Espectros de XANES resolvidos no tempo na borda K do Cu foram adquiridos durante experimentos de TPR em fluxo de H₂:He (5:95) com aquecimento de 298 a 523K com taxa de aquecimento de 10 min K⁻¹ e mantendo nesta temperatura por 30 min. Para os ensaios de TPO, realizados nas amostras que usou-se um fluxo de O₂:He (5:95) com taxa de aquecimento de 10 min K⁻¹ logo após o resfriamento à temperatura ambiente (em atmosfera inerte de hélio). Análise qualitativa das espécies cobre foi obtida pelo programa Athenas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão relacionados os objetivos alcançados com as técnicas de caracterizações empregadas e os resultados analisados em função dos problemas identificados. Depois da identificação do tema-problema na introdução deste trabalho e a descrição dos materiais e métodos para analisá-lo e resolvê-lo, apresentam-se e aplicam-se os resultados nesta seção. A seção está dividida em duas partes. A primeira é composta pelas sínteses e caracterizações iniciais dos materiais obtidos, assim como o estudo da evolução morfológica por intermédio da combinação de técnicas de microscopia eletrônica (MEV, MEV-AR e SAD) no entendimento da constituição química das partículas, além dos possíveis mecanismos de crescimento em solução. A segunda parte é devotada para a aplicação dos materiais obtidos em catálise heterogênea, mas precisamente, para a reação de desidrogenação do etanol. Cabe ressaltar que os mecanismos de redução e reoxidação dos catalisadores foram estudados por técnicas de caracterização de DRX e XANES *in situ*.

4.1 Síntese e caracterização das morfologias de óxido de cobre (II)

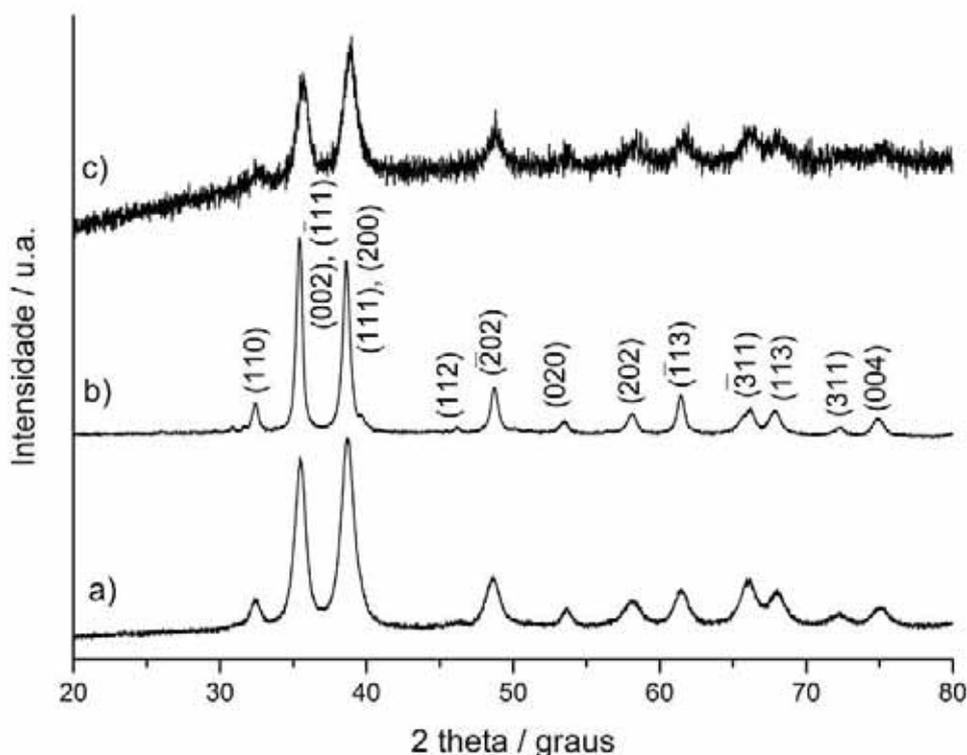
A síntese assistida por micro-ondas foi realizada sem o uso de modificadores de superfície e as etapas de crescimento foram seguidas, com mais detalhes e em tempos mais curtos (até 15 minutos de síntese), a fim de esclarecer a natureza do mecanismo de crescimento. Aqui, vamos mostrar um exemplo de processo de crescimento não clássico. Morfologias de CuO, a saber – CuO-OR, CuO-FB e CuO-NB – foram obtidas a partir da automontagem de nanopartículas na mesoescala em condições de síntese assistida por micro-ondas.

Assim, um conhecimento mais profundo do mecanismo de formação de CuO em ambiente de micro-ondas, tanto em escala mesoscópica e um nível molecular, é altamente desejável, a fim de controlar a sua estrutura e morfologia. No estudo aqui apresentado, estudaremos nano-, meso- e microcristais com morfologias diferenciadas de CuO sintetizados pelo método HAM e os produtos finais de cristalização foram investigados por MEV-FEG em combinação com a MET, DRX, FTIR, FT-Raman e XANES na borda K do cobre.

4.1.1 Caracterizações iniciais dos óxidos

A técnica de DRX foi usada para obter informações estruturais dos materiais a longa distância, isto é, a periodicidade cristalina dos materiais obtidos e indexar as fases dos produtos obtidos. Logo os difratogramas das diferentes amostras de CuO são mostrados na figura 14. Não foram encontrados picos de fases secundárias nas amostras. Assim pôde-se indexar a fase tenorita monoclinica do CuO (JCPDS Nº 48-1548 e grupo espacial C2/c) em todas as amostras. Acima de cada pico são indicados os respectivos índices (hkl) dos planos cristalinos correspondentes. Ademais, constata-se na amostra com morfologia de nanobastões um alargamento nos picos dos difratograma (figura 14c), além de diferenças nas intensidades dos picos entre as amostras. O alargamento dá indícios da formação de cristais de dimensões reduzidas. Novamente, isso indica que o método HAM pode gerar materiais cristalinos puros que é quesito fundamental na obtenção e aplicação do material final desejado.

Figura 14 – Difratogramas de raios X das amostras: (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB, obtidos pelo método HAM



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

No estudo dos compostos à base de cobre com estado de oxidação igual a (+2) é proeminente a manifestação do *efeito Jahn-Teller* numa posição octaédrica de alta simetria característica de uma estrutura cúbica, o íon Cu^{2+} teria os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} degenerados, que são energeticamente desfavoráveis, e, portanto favorecendo o deslocamento da simetria.

Esta tendência é tão evidente que o CuO não tem apenas uma estrutura cúbica distorcida, mas sim uma estrutura monoclinica completamente diferente. O número de modos vibracionais está de acordo com a análise do fator de grupo da estrutura do cristal do CuO.

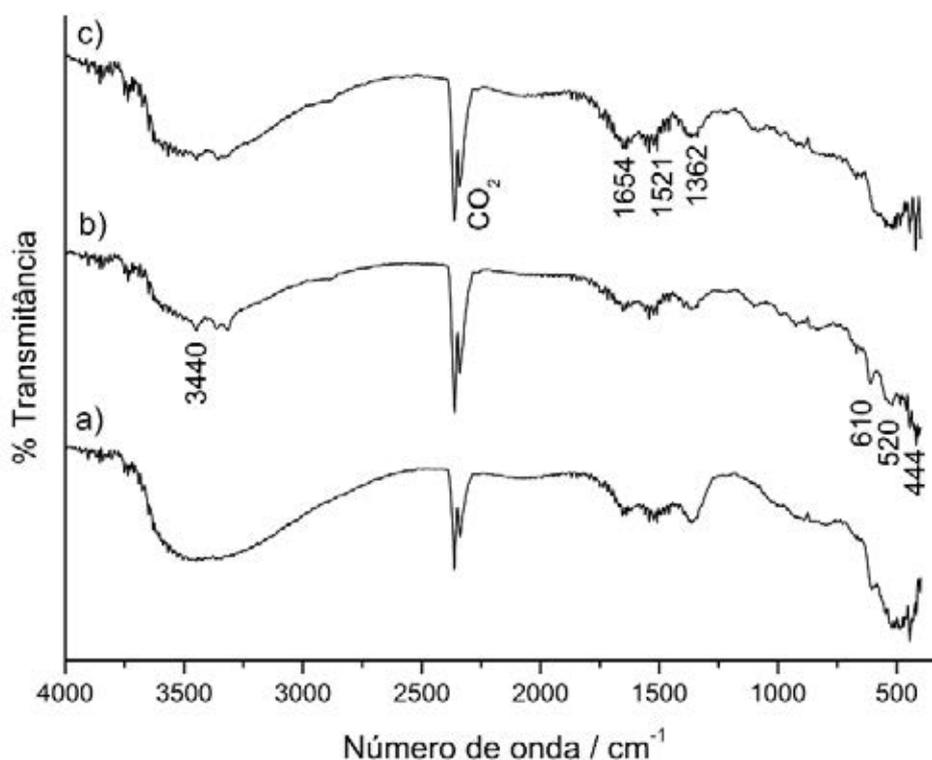
Estudos teóricos e experimentais,¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ sugerem que as seis bandas na região do infravermelho do CuO estão localizadas próximas a 147 (B_u), 161 (A_u), 321 (A_u), 478 (A_u), 530 (B_u) e 590 (B_u) cm^{-1} . Esses valores podem ser diferentes de acordo com o tipo da amostra e temperatura de análise. As bandas em 453 (A_u), 524 (B_u) cm^{-1} são da fase monoclinica.

O CuO, diferentemente de outros monóxidos de metais de transição, cristaliza-se numa estrutura de baixa simetria, no caso, monoclinica. É geralmente aceitável, de acordo com Asbrink e Norrby,¹⁷⁰ que a temperatura ambiente temos para o CuO o grupo espacial C_{2h}^6 (C2/c) com quatro moléculas de CuO numa célula unitária e duas unidades na célula primitiva; o cobre e o oxigênio ocupam respectivamente as posições de simetrias C_i e C_2 .

Cada átomo de cobre ocupa o centro de um paralelogramo de oxigênios, e os átomos de oxigênio, em volta, tem uma coordenação distorcida em relação ao cobre. Os paralelogramos adjacentes de CuO_4 formam *fitas* que se propagam nas direções [110] e $[1\bar{1}0]$.

A estrutura pode também ser considerada como dois tipos de cadeias Cu-O em *zig-zag* nas direções [101] e $[10\bar{1}]$. O ângulo da ligação Cu-O-Cu é 146° nas cadeias $[10\bar{1}]$ e 109° nas cadeias [101]. Para o grupo espacial C_{2h}^6 a análise do fator de grupo indica os modos: $\Gamma = A_g + 2 B_g + 4A_u + 5B_u$. Entre esses, três modos ($A_g + 2 B_g$) são Raman ativos,^{171,172} seis modos ($3A_u + 3 B_u$) são infravermelho (IR) ativos, e três modos ($A_u + 2 B_u$) são translacionais. Os modos A_u são polarizados ao longo do eixo *b*. Os momentos de dipolo dos modos B_u ficam no plano *ac*, mas devido a baixa simetria suas direções não são exatamente determinadas pela estrutura do cristal.

Figura 15 – Espectros de FTIR das amostras de (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB obtidos pelo método HAM em 15 minutos de síntese



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

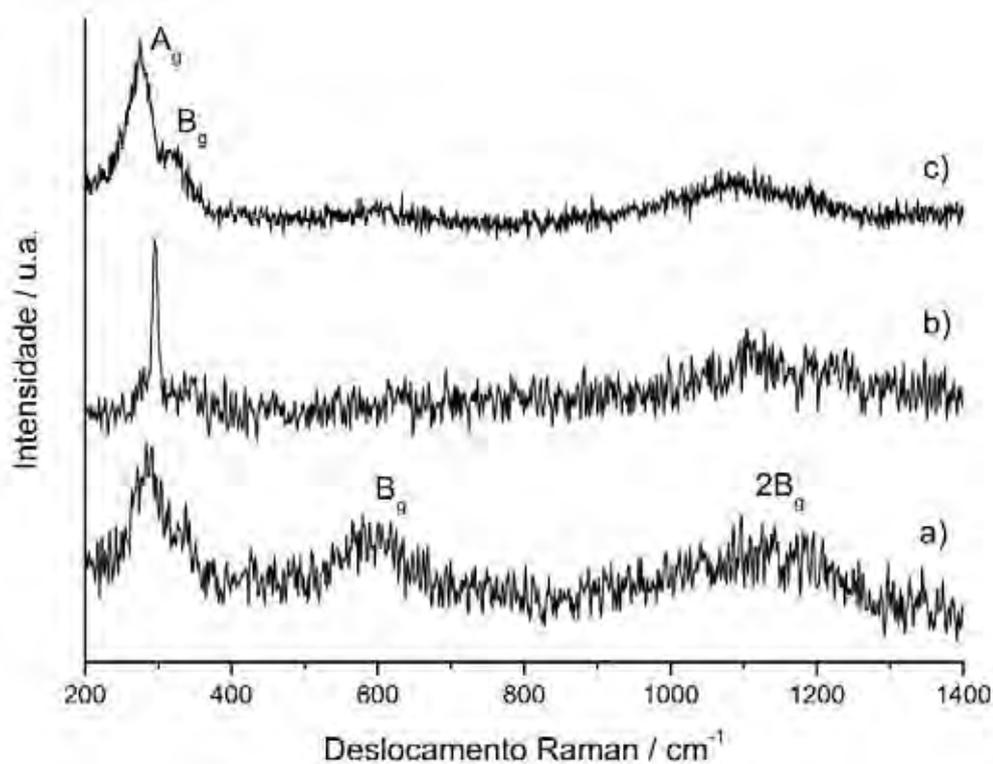
Um estudo qualitativo das amostras sintetizadas pelo método de micro-ondas foi realizado por intermédio de medidas de espectros de FTIR mostrados na figura 15, e os mesmos estão de acordo com outros reportados por Xu *et al.*¹⁷³

Todas as amostras apresentam duas bandas largas em 3440 cm^{-1} e 1654 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações referentes, respectivamente ao estiramento e dobramento as hidroxilas das moléculas de água adsorvidas na superfície.¹⁷⁴

Além disso, as bandas em 610 cm^{-1} (B_u), 520 cm^{-1} (B_u) e 444 cm^{-1} (A_u) aparecem em virtude da fase monoclinica do CuO.^{89,175,176} Ademais, uma banda em 2367 cm^{-1} é referente ao CO_2 do ar.

A espectroscopia Raman é uma técnica sensível ao arranjo atômico local (curta distância) e as vibrações dos materiais foram usadas para a investigação da natureza microestrutural de materiais na escala *nano*. Recentemente, muitos trabalhos reportam espectros Raman de nanocristais semicondutores. A figura 16 mostra os espectros Raman das estruturas de CuO obtidas neste trabalho.

Figura 16 – Espectros de FT-Raman das amostras de (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB obtidos pelo método HAM em 15 minutos de síntese



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Os espectros Raman obtidos mostram três principais modos próximos a 273, 326, 603 cm^{-1} . O espalhamento em 273 cm^{-1} pode ser assinalado como o modo A_g , enquanto que os deslocamentos Raman em 326 e 603 cm^{-1} podem ser assinalados como modos B_g . Além disso, para três principais picos referentes ao espalhamento Raman, podemos encontrar uma banda larga por volta de 1106 cm^{-1} ($2B_g$), que pode ser atribuída como uma transição multi-fônon (MF).¹⁷⁷ Para o caso do modo MF, podemos verificar que os espectros mudam de acordo com a morfologia de CuO obtida pelo método HAM.

Os parâmetros espectrais como a posição do pico e a intensidade sofrem variações de acordo com a morfologia do CuO obtida. Assim, tem sido reportado que as bandas MF crescem devido ao comportamento não harmônico entre os fônons e o sólido polar e sua intensidade é muito menor que uma banda de um único fônon, desde que a intensidade Raman é relacionada à interação elétrons-fônons.¹⁷⁸ Trabalhos anteriores com espectroscopia Raman de CuO indicam que o modo B_g refere-se à vibração de estiramento no plano x^2-y^2 . Portanto, a variação da

banda $2B_g$ pode ser induzida pela variação da densidade eletrônica ao longo desta camada.^{178,179}

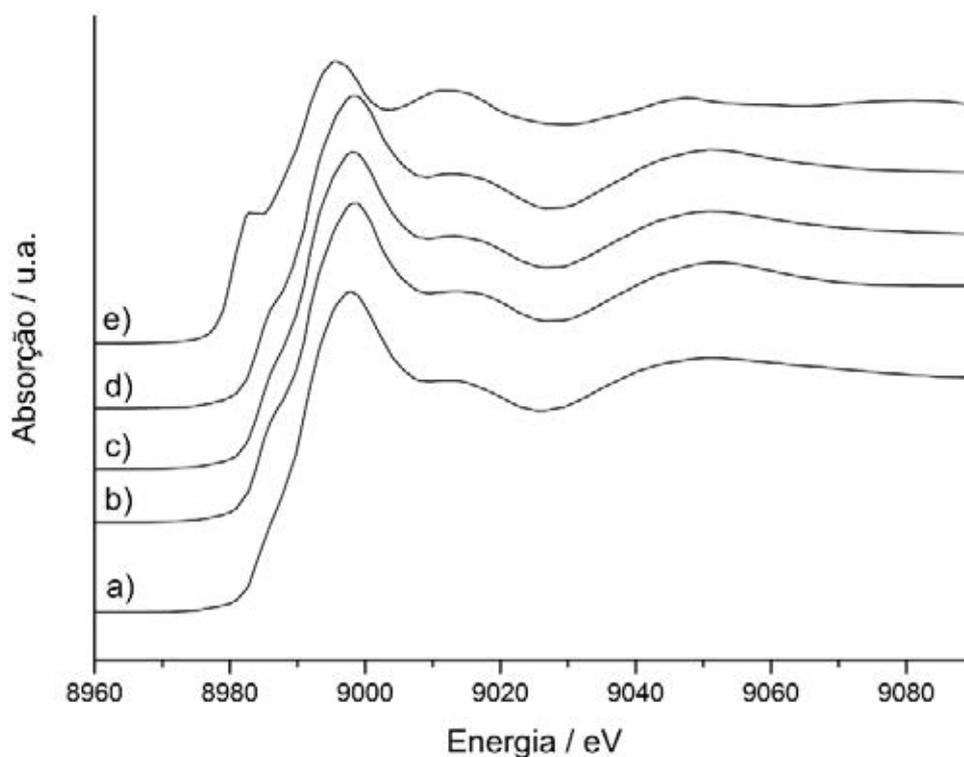
As intensidades das bandas MF também podem ser aumentadas devido ao deslocamento eletrônico ao longo do plano x-y por fotoexcitação, que pode existir em estruturas anisotrópicas de CuO. Neste trabalho, as estruturas de CuO obtidas apresentam diferentes morfologias, que podem pronunciar o efeito anisotrópico. As mudanças das intensidades dos modos MF podem ser explicadas em termos do acoplamento fônnon-plasmon devido a alta densidade local de portadores anisotrópicos nas nanoestruturas de CuO.¹⁷⁸

A presença de um elemento químico em um material é apenas uma das informações químicas que é possível obter do espectro de absorção de raios X. De fato, o fenômeno de absorção de raios X é muito mais complexo do que aparenta e, portanto, carrega muito mais informações do que a nossa abordagem fez supor neste trabalho. Pode-se verificar que os espectros de absorção são complexos, possuindo um conjunto de oscilações que se estendem por uma grande faixa em valores de energia (dezenas de unidades de eV). Este conjunto de oscilações é dividido em duas regiões, uma próxima da borda de absorção, e outra que vai além da borda. A estrutura próxima da borda compõe o chamado XANES, do inglês, *X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*.

A figura 17 mostra os espectros de XANES normalizados com os padrões de CuO e Cu₂O usados como referência nesta medida junto com os espectros das estruturas de diversas morfologias de cobre sintetizadas pelo método assistido por micro-ondas. A análise dos espectros de XANES das amostras sintetizadas não mostraram mudanças significativas nos espectros da pré-borda do cobre. De fato, os espectros de XANES das amostras são similares ao CuO de referência, em concordância com os resultados de DRX, FTIR e FT-Raman.

A forma da pré-borda e a posição da borda foram usadas para a determinação do estado de oxidação do cobre. Um deslocamento em direção a maior energia é observado quando o estado de oxidação do material aumenta, como observado nos padrão de CuO e Cu₂O na figura 17, que apresenta estados de valência (+2) e (+1), respectivamente. O espectro de XANES na borda K de absorção do cobre é produto dos estados 1s a 4p do cobre.¹⁷⁵

Figura 17 – Espectros de XANES obtidos na borda K do cobre de (a) CuO-OR, (b) CuO-FB, (c) CuO-NB, (d) CuO padrão e (e) Cu₂O padrão



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

O primeiro pico mais fraco próximo a 8976-8979 eV indica a região da pré-borda do espectro de XANES de compostos de Cu²⁺ e relaciona-se ao quadrupolo permitido da transição 1s→3d no átomo de cobre.¹⁸⁰ No entanto, pode ocorrer a transição 1s→4p, portanto, a presença do pré-pico não garante que se tem a espécie Cu²⁺. A análise da energia do ponto de inflexão na região da pré-borda pode também nos fornecer informações adicionais do estado de oxidação dos átomos de cobre.

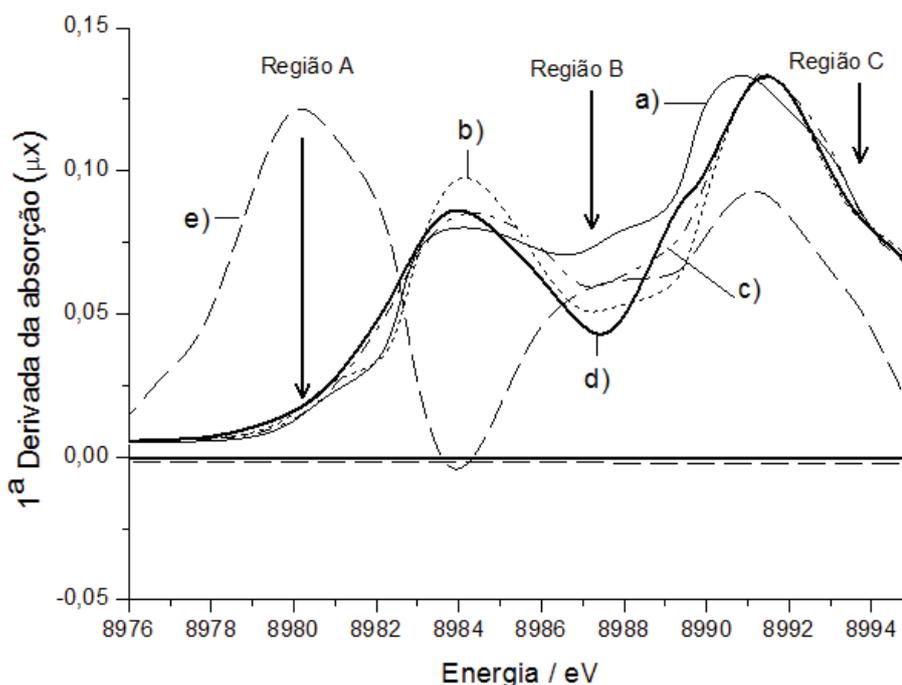
A figura 18 apresenta a primeira derivada da região de pré-borda de um espectro de XANES dos compostos de referência e das amostras sintetizadas neste trabalho. O deslocamento em direção a maiores energias à medida que o estado de oxidação do cobre aumenta é claramente observado.

A principal característica da primeira derivada dos espectros de XANES de todas as amostras é similar ao CuO de referência, confirmando as observações preliminares. Adicionalmente, na figura 18, é possível observar a presença de pequenos ombros indicados pelas setas como região A, B e C e o deslocamento em

direção à região de maior energia. Essas mudanças se emparelham com as principais características observadas pelo composto Cu_2O de referência. A variação da densidade eletrônica entre os átomos de cobre também foi observada por Grandjean *et. al.*¹⁸¹ em catalisadores de Cu/ZnO . A principal posição da borda corresponde ao máximo da primeira derivada, localizada a 8991,4 eV, também apresentado na amostra de CuO-OR um deslocamento em direção a baixas energias, confirmando a existência de uma certa quantidade de Cu^{1+} .

Essas características também podem indicar uma maior quantidade de Cu^{1+} nas amostras CuO-OR do que nas amostras CuO-FB . Para a amostra CuO-NB , não observa-se saltos na região A do espectro de XANES, sugerindo uma menor quantidade de Cu^{1+} . Portanto, as análises dos espectros de XANES também trazem informações significantes sobre a geometria e coordenação do cobre. No caso do CuO , em que o Cu^{2+} existe numa coordenação octaedral distorcida e a borda de absorção é observada em aproximadamente 8.984 eV. Além disso, os espectros de XANES podem estar associados com a excitação dos elétrons próximos ao núcleo do átomo até o salto e também nos estados de quasi-salto eletrônico.¹⁸²⁻¹⁸⁵

Figura 18 – Primeira derivada da região de pré-borda do cobre para as amostras de (a) CuO-UR , (b) CuO-FB , (c) CuO-NR , (d) CuO padrão e (e) Cu_2O padrão



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

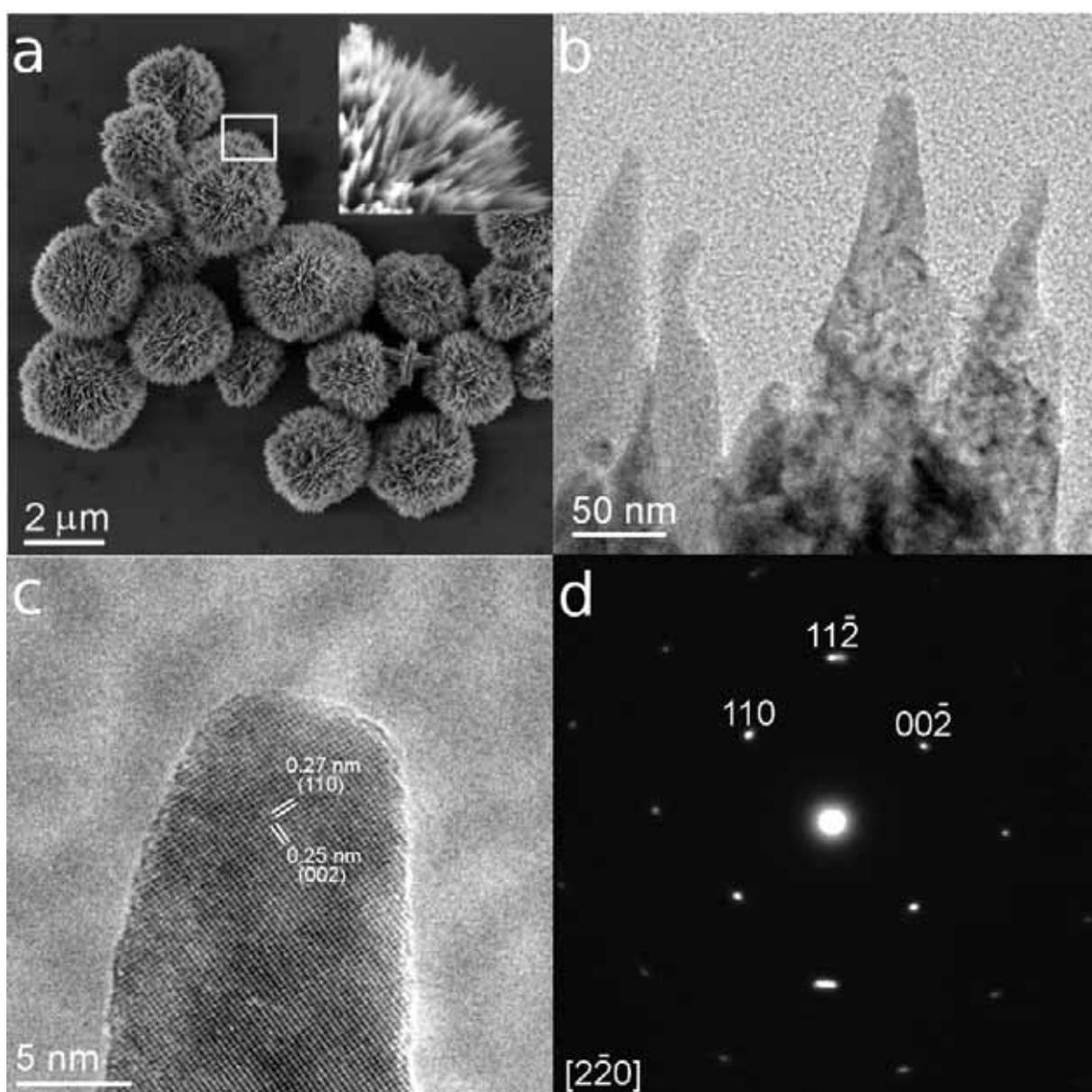
Diga-se ainda que pelas técnicas de MEV e MET além de outras técnicas associadas, como SAD e MET-AR é possível fazer não apenas uma caracterização morfológica das estruturas de CuO como também estrutural dos materiais em análise. Em MET, os principais tipos de contraste observados são – (i) contraste de difração, em que as partes da amostra mais orientadas com o feixe de elétrons irão difratar uma maior quantidade de elétrons e, portanto, irão aparecer mais escuras em uma imagem de campo claro, e (ii) contraste de massa-espessura, em que quanto mais espessa for a amostra menos elétrons a atravessarão e, novamente, essas regiões mais espessas aparecerão mais escuras nas imagens.¹⁸⁶ Dessa forma, é possível, por exemplo, verificar a homogeneidade nas bordas das estruturas (se há ou não diferença de espessura nessas bordas), a ocorrência crescimento em camadas, além da existência de partículas superficiais, etc. Com o uso de SAD é possível conhecer a estrutura e a orientação em que o material cresce e também prever a formação de mesocristais.³⁹ Para sistemas nanoestruturados esse tipo de informação é muito importante para determinar fase e a direção de crescimento das estruturas. Com a utilização de MET-AR, que possibilita a caracterização das amostras com resolução atômica, pode-se realizar uma caracterização detalhada da estrutura atômica do material. Pode-se observar, por exemplo, a ocorrência de defeitos, tais como contornos de grão, contornos gêmeos, discordâncias em linha, falhas de empilhamento, assim como é possível observar também os planos atômicos dos materiais.^{186,187} Essas informações complementam a caracterização por SAD. Neste trabalho, todas essas técnicas associadas à microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para fazer uma caracterização do crescimento das estruturas de CuO sintetizadas descritas a seguir.

4.1.2 Formação da morfologia de ouriços-do-mar de óxido de cobre (II)

Pela primeira vez, evidenciou-se tanto a nucleação na escala mesoscópica quanto a progressão do processo de cristalização não clássicas durante a síntese assistida por micro-ondas de CuO com morfologia similares a ouriços-do-mar.¹⁸⁸ Este trabalho contribui na compreensão sobre o mecanismo geral de crescimento de arquiteturas de CuO. A figura 19a mostra imagens de MEV-FEG de CuO com forma de ouriços-do-mar e diâmetro de cerca de 2,2 μm . Uma imagem mais bem detalhada

da morfologia pode ser vista na subfigura da figura 19a. Ademais, a figura 19b ilustra uma imagem de MET dos *espinhos* do CuO com forma de ouriço-do-mar obtido neste trabalho, evidenciando que este tipo de estrutura é composto de placas triangulares. A figura 19d mostra um padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) que pode ser indexado como uma estrutura monoclinica do CuO resultante da difração dos planos (110), $(11\bar{2})$, e $(00\bar{2})$.

Figura 19 – (a) Imagem de MEV-FEG da morfologia CuO-OR, (b) Imagem de MET de um conjunto de pontas do cristal formado, (c) MEV-AR de uma única ponta de um microcristal de CuO, (d) padrão de SAD da ponta monocristalina.



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti *et al.*, 2010).¹⁸⁸

A figura 19c é uma imagem de MET-AR de apenas uma ponta da estrutura, indicando que as placas tem a mesma orientação cristalográfica (à semelhança de um monocristal). Adicionalmente, a distância entre as franjas atômicas foram medidas como sendo 0,27 e 0,25 nm, que são referentes aos planos (110) e (002), respectivamente indicados na imagem de MEV-AR. Assim, a direção $[11\bar{2}]$ é o bissetor do triângulo. As imagens de MEV-FEG (figura 20) foram obtidas da mesma amostra por síntese via método HAM em 30 segundos, onde é possível observar vários estágios de cristalização não clássica na formação de CuO.

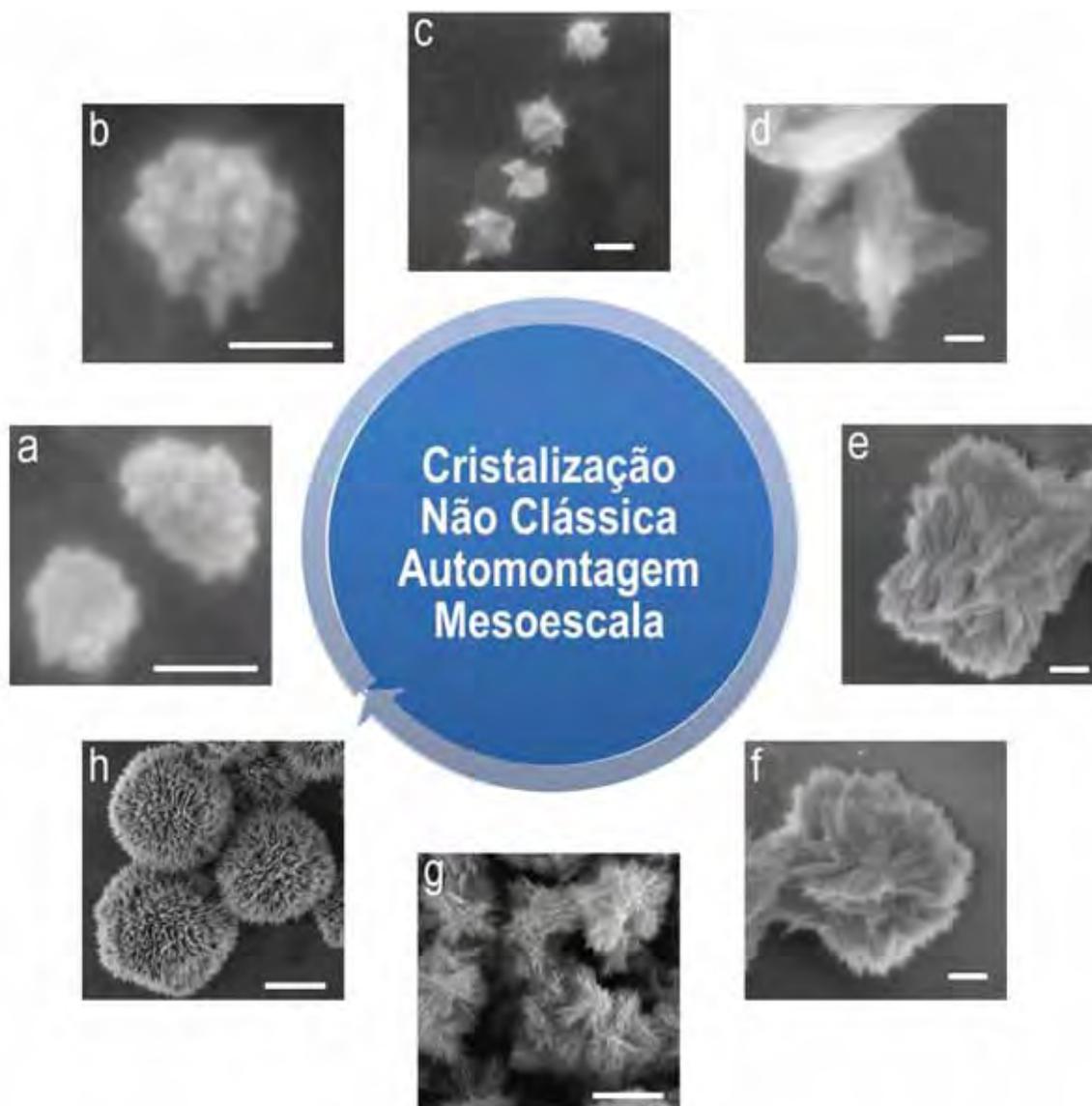
A figura 20a mostra o estágio inicial (nucleação heterogênea) de estruturas de CuO na forma de ouriços-do-mar. Assim, foi proposto que nanopartículas esféricas podem servir de centros ativos para a nucleação heterogênea e então o processo de crescimento de cristal.

Para as amostras com 15 minutos de crescimento, o mesmo tipo de estruturas foi obtido, e a única diferença é que as fases iniciais (figura 20a-c) não são vistas em sínteses de maiores tempos. As partículas primordiais apresentam-se com cerca de 20 nm de diâmetro um núcleo composto por partículas ainda menores, como é mostrado pela imagem de MEV na figura 20a.

À medida que as partículas crescem em meio amoniacal, é provável que eles comecem a formar placas triangulares, e os núcleos passam a apresentar pontas afiadas, como mostradas na figura 20b-c. A radiação de micro-ondas pode promover um rápido aquecimento pelo aumento da energia rotacional das partículas; portanto, um rápido crescimento ocorre, transformando o núcleo em estruturas semelhantes a cruzetas (figura 20d).

A figura 21a mostra uma imagem de TEM dos primeiros estágios de crescimento de pequenos núcleos de CuO de cerca de 20nm de diâmetro, fornecendo evidências diretas de que a morfologia de ouriço-do-mar do CuO deve resultar de um crescimento pela agregação de partícula-por-partícula via coalescência orientada. Como os dados de DRX mostraram somente a fase CuO, a imagem de baixa resolução sugere que o núcleo é policristalino devido a espessura e ao contraste de difração. Complementarmente, a imagem de MET-AR na figura 21b revela que a natureza dos núcleos de CuO é composta de nanopartículas de ~ 5 nm; na imagem observa-se distância interplanar de 0,25 nm. A orientação das nanopartículas de CuO nos primeiros estágios de crescimento também foi evidenciada pela inspeção de planos cristalinos idênticos.

Figura 20 – Representação esquemática da cristalização não clássica dos estágios de formação do CuO com estrutura semelhante a ouriço-do-mar preparado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Todas as imagens foram coletadas 30 segundos depois da síntese com micro-ondas. Imagens de MEV-FEG mostram a transição do núcleo primário constituído de nanopartículas de CuO até estrutura final. (a) primeiras ‘pontas’ do cristal que surgem de um núcleo maciço. (b, c) sequencia da cristalização. c) processo de automontagem dos agregados de CuO. (d) estruturas de CuO com formato tridimensional semelhantes a uma cruzeta. (e, f) cristais em formas de ‘flores’. (g, h) estrutura final tridimensional do CuO de microcristais semelhantes a ouriços-do-mar



Nota: Escalas das barras nas imagens de MEV-FEG: (a-d) 60 nm, (e-f) 200 nm e (g-h) 1µm. Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti *et al.*, 2010).¹⁸⁸

Uma imagem de TEM da estrutura com forma semelhante a uma cruzeta é mostrado na figura 21c. Nesta imagem, uma conformação bidimensional (2-D) é apresentada, que é constituída por placas que crescem de um núcleo comum pela

agregação de mais partículas comuns. Imagens de MET-AR da parte esquerda e de baixo das cruzetas são apresentadas nas figura 21d e (e), respectivamente. É possível observar que as extremidades das cruzetas são compostas de um alinhamento imperfeito de colunas de átomos que está de acordo com as estruturas peculiares de um mesocristal.

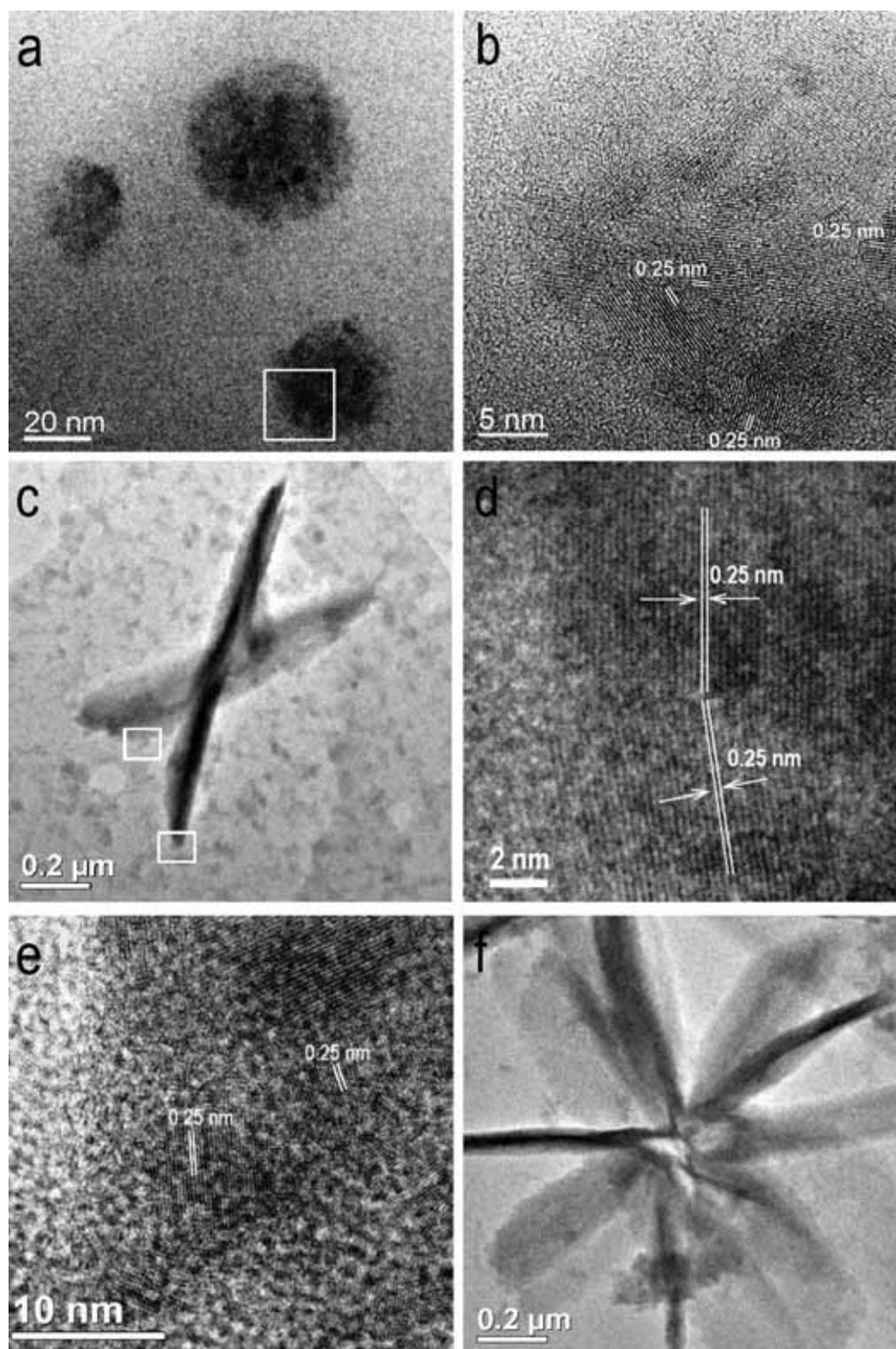
Posteriormente, os agregados de cruzetas podem crescer rapidamente e podem servir como substrato para a subsequente nucleação e crescimento do cristal. Quando o processo de crescimento se sucede há a formação de estruturas tridimensionais mais abertas (figura 21f) que começam a se fechar com o tempo e deposição de mais partículas primárias (figura 20e, f e g). Finalmente, as placas continuam a crescer, formando a estrutura final do CuO com morfologia de ouriço-do-mar (figura 20h).

A partir dos resultados discutidos, o mecanismo de crescimento de formação de microcristais de CuO com morfologia de ouriço-do-mar é proposto de acordo com a figura 22. A formação da morfologia final possivelmente consiste de quatro principais etapas, a saber: A primeira etapa refere-se a formação de nanocristais de CuO pelos equilíbrios de íons de Cu^{2+} em solução. Ademais, uma formação plausível dos primeiros núcleos de CuO em solução aquosa, em termos de reações químicas é descrito nas reações (8-14).¹⁸⁹

O arranjo de cristais de CuO durante uma reação em solução aquosa é um equilíbrio de íons complexos em solução. No primeiro estágio, ocorre a dissociação do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como mostra a reação 8. Então os íons Cu^{2+} podem formar íons do tipo hexahidratado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de acordo com a reação 9. A etapa de equilíbrio ácido é dada genericamente na reação 10. Além disso, a amônia é um ligante mais forte que a água, e então o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ é rapidamente formado em solução, de acordo com a reação 11. Entretanto, um equilíbrio básico também ocorre em solução amoniacal reação 12.

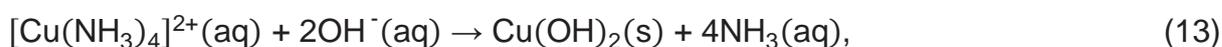
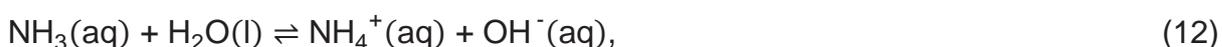
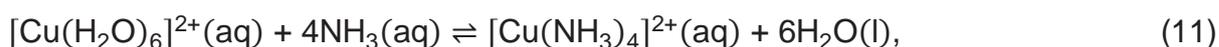
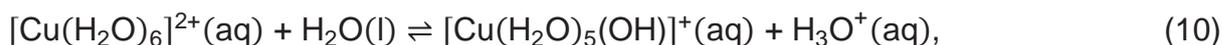
O hidróxido de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) não é formado antes de qualquer solução de amônia ser adicionada porque a concentração de hidróxido é insuficiente para remover os grupos NH_3 a partir do $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Com a eliminação dos ligantes NH_3 , a solução é aquecida por radiação de micro-ondas e ao aumento de íons hidroxila em solução produz $\text{Cu}(\text{OH})_2$, reação 13.

Figura 21 – (a) Imagem de MET dos núcleos de CuO, (b) Imagem de MET-AR. Colunas atômicas idênticas nos núcleos primários com várias distâncias interplanares, (c) Imagem de MET das cruzetas bidimensionais de CuO, (d) MET-AR da borda esquerda, (e) MET-AR da borda de baixo, (f) Imagem de MET dos mesocristais de CuO crescidos em formato de 'cruz'. Todas as imagens foram obtidas de amostras expostas por 30 s em micro-ondas.



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti *et al.*, 2010).¹⁸⁸

Finalmente, a desidratação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ produz os cristais primários de CuO , de acordo com a reação 14. Assim, a cristalização parece proceder por intermédio da agregação dessas partículas iniciais de CuO .



A segunda etapa do mecanismo de crescimento se dá pela agregação aleatória de nanocristais de CuO , originando núcleos policristalinos. Na terceira etapa, propõe-se uma automontagem orientada de nanopartículas de CuO na mesoescala, formando estruturas 2D parecidas com cruzetas. Então, os agregados de cruzetas primários servem como substrato para induzir a nucleação heterogênea secundária.

Na quarta e última etapa proposta, ocorre a fusão cristalográfica dos planos do CuO e então a formação final dos monocristais presentes nas pontas das estruturas finais dos ouriços-do-mar microcristalinos. O mecanismo de coalescência orientada conduz todo o processo de cristalização. É importante salientar que as razões para melhorias da reação de micro-ondas em relação ao aquecimento convencional são de interesse permanente, embora eles produzam questões conflitantes. No entanto, neste trabalho, o método HAM é importante devido à eficiência da interação das microondas com as moléculas de solvente, bem como com os precursores polares do óxido de metal inorgânico.

Na literatura, os efeitos do pH e das moléculas de amônia também foram reportados por Wang *et al.*¹⁹⁰ Nesse trabalho, o autor argumenta que os precipitados de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aparecem na solução em regiões com alta concentração dos íons OH^{-} em que o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ é instável. Em virtude de um grande número de núcleos serem formados simultaneamente, muitos cristais de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitam.

Figura 22 – Ilustração esquemática do mecanismo de crescimento de microcristais de CuO com forma de ouriço-do-mar *via* automontagem na mesoescala com aquecimento dielétrico de micro-ondas



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti *et al.*, 2010).¹⁸⁸

Entretanto, esta estrutura em camadas e a taxa de crescimento são anisotrópicas. Portanto, o formato dos nanocristais de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ não são esféricos e preferem morfologias mais alongadas, fato que explica em parte obter-se placas de CuO nesse trabalho. Adicionando-se o hidróxido de amônio têm-se a mesma forma de precipitado só que agora possui-se as moléculas de amônia adsorvidas em certos planos do cristal em crescimento.¹⁹¹ Essa adsorção seletiva é responsável pelo crescimento do CuO em direções diferentes daquelas obtidas quando temos apenas íons OH^- em solução.

4.1.3 Formação da morfologia de fibras de óxido de cobre (II)

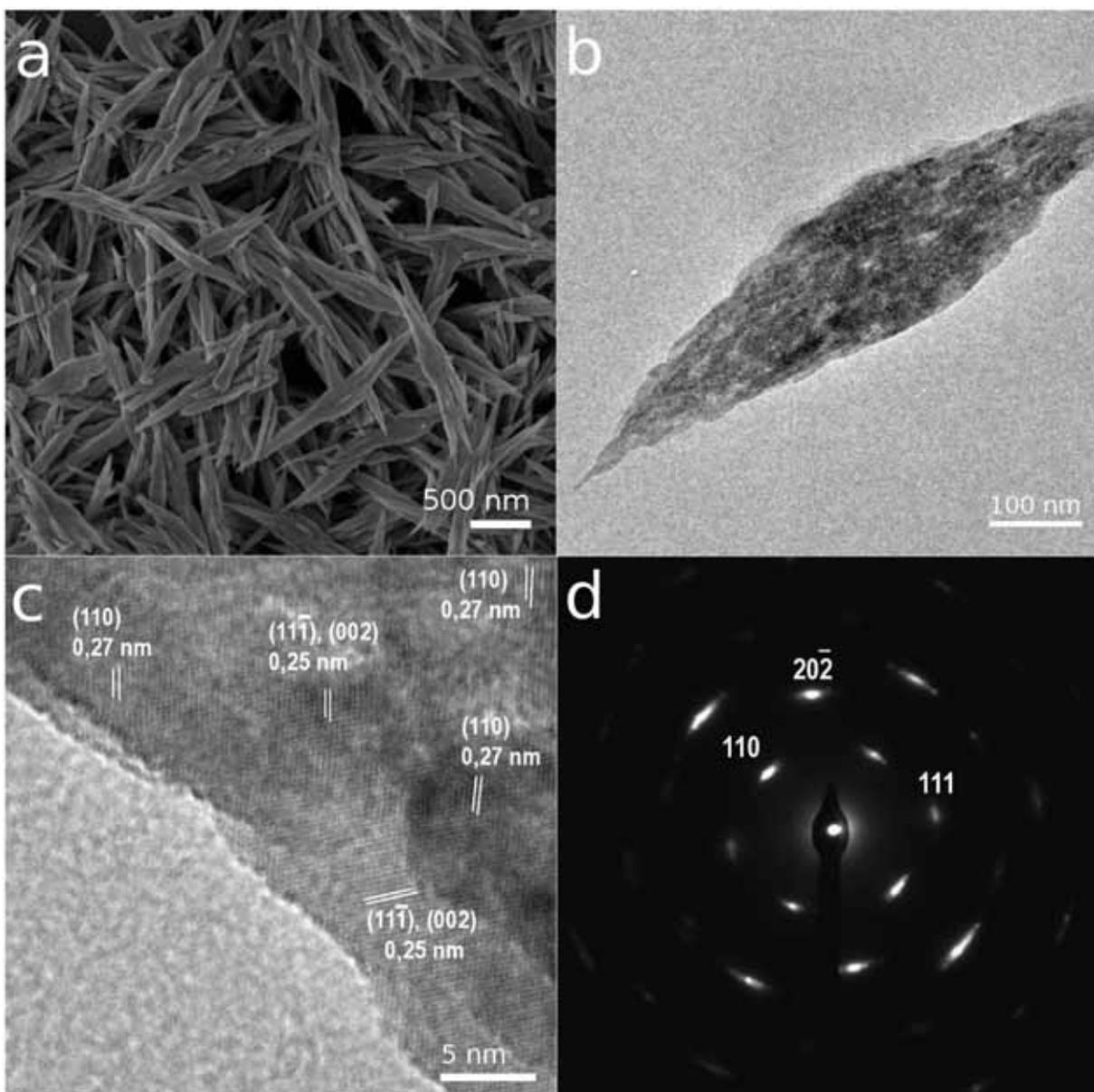
Ao substituir o hidróxido de amônio por hidróxido de sódio como base para a precipitação em meio aquoso, obtêm-se a morfologia CuO-FB com cerca de 5 nm de espessura, 950 nm de comprimento e cerca de 130 nm de largura (figura 23a). Para as estruturas das FBs, a imagem de MET (figura 23b) foi tomada de uma única estrutura. Logo, a imagem mostra que as FBs não são cristais perfeitos e apresentam defeitos em virtude da rápida agregação das nanopartículas primordiais de CuO. A figura 23c mostra uma imagem de MET-AR de uma FB individual; a distância interplanar calculada (0,25 e 0,27 nm) indica que o crescimento das estruturas também é na direção $(11\bar{2})$, confirmando que essas FBs crescem da mesma forma que os espinhos dos ouriços. No entanto, nessa morfologia, em particular evidencia-se a formação de um típico mesocristal, pois fica claro um agregado de nanopartículas que se orienta cristalograficamente a semelhança de um monocristal (figura 23d), mas sem uma morfologia bem facetada. Pela mesma imagem de SAD, pode-se indexar a partícula como uma estrutura monoclinica do CuO resultante da difração dos planos (110) , $(20\bar{2})$, (111) .

Ademais, os nanopartículas se alinham mutuamente com alta precisão posicional e vetorial para formar uma superestrutura reprodutível. Assim, sucessivamente as nanopartículas primordiais de CuO devem se depositar uma sobre as outras, numa automontagem na mesoescala para formar as morfologias parecidas com fibras obtidas neste tipo de síntese apresentada.

Para explicar o mecanismo de formação dessas estruturas com morfologia de fibras deve-se considerar a formação dos primeiros *clusters* do íon cobre solvatados em solução. Nesse sentido, quando dissolvidos em água, os cátions Cu^{2+} , sempre utilizados na forma de sais, são solvatados por moléculas de água originando aquo-complexos: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.¹⁹² Para metais de transição, a transferência de carga ocorre do orbital preenchido da molécula de água para orbitais d vazios do metal de transição.¹⁹³ Isto faz com que a carga parcial no hidrogênio aumente, acidificando a molécula de água.

A dimerização dos primeiros clusters de aquo-complexos de cobre pode ocorrer via reação de oxidação, que é um processo de condensação no qual uma ligação hidroxila é formada entre dois *clusters*.

Figura 23 – (a) Imagem de MEV-FEG da morfologia CuO-FB, (b) Imagem de MET de uma única fibra de CuO, (c) MEV-AR da partícula de CuO, (d) padrão de SAD da fibra.



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Para precursores hidroxô-aquo coordenativamente saturados, o processo de olação ocorre por substituição nucleofílica (SN), em que o grupo hidroxô é o nucleófilo, e a água o grupo de partida. Como a água é o grupo de partida, a cinética do processo está relacionada à labilidade (habilidade de dissociação) do ligante *aquo*, a qual depende do tamanho, da eletronegatividade e da configuração eletrônica do cobre.

De forma geral, quanto menor a carga, maior o tamanho e, assim, maior é a taxa de oxidação, ou seja, teríamos a seguinte reação: $(-\text{Cu}-\text{OH}) + (-\text{Cu}-\text{OH}_2) \rightarrow (-\text{Cu}-\text{OH}-\text{Cu}-) + \text{H}_2\text{O}$. Outro processo que deve ocorrer durante a formação das estruturas alongadas de CuO é a oxidação – processo de condensação no qual uma ligação do tipo oxo ($-\text{O}-$) é formada entre dois *clusters*. Quando o cátion está coordenativamente insaturado, a oxidação ocorre por adição nucleofílica (NA). Para cátions coordenativamente insaturados, o processo ocorre por SN em duas etapas entre precursores oxo-hidroxo, envolvendo adição nucleofílica seguida de eliminação de água para formação de uma ligação (M –O –M).

Em suma, íons Cu^{2+} formam policátions lineares mais facilmente do que tetrâmeros compactos.¹⁹⁴ Devido ao típico *efeito Jahn-Teller* do íon Cu^{2+} de configuração eletrônica d^9 num campo octaédrico, a diminuição da simetria do poliedro de coordenação ($\text{Oh} \rightarrow \text{C}_{4v}$) é devido ao alongamento de duas ligações do cobre em *trans* (de 1,94 para 2,38 Å).¹⁹⁵ Estas duas moléculas de água são portanto, menos ácidas do que as outras, então a hidrólise e condensação deve envolver ligantes localizados no plano equatorial do poliedro de coordenação.

O dímero $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)_{10}]^{3+}$ provavelmente existe em $\text{pH} < 3$ e acaba formando policátions lineares $[\text{Cu}_n(\text{OH})_{2n-2}(\text{OH}_2)_{2n+4}]^{2+}$,¹⁹⁶ em pH mais elevado, como é o caso apresentado neste trabalho. Logo isso explica a tendência da formação de “placas” de CuO.

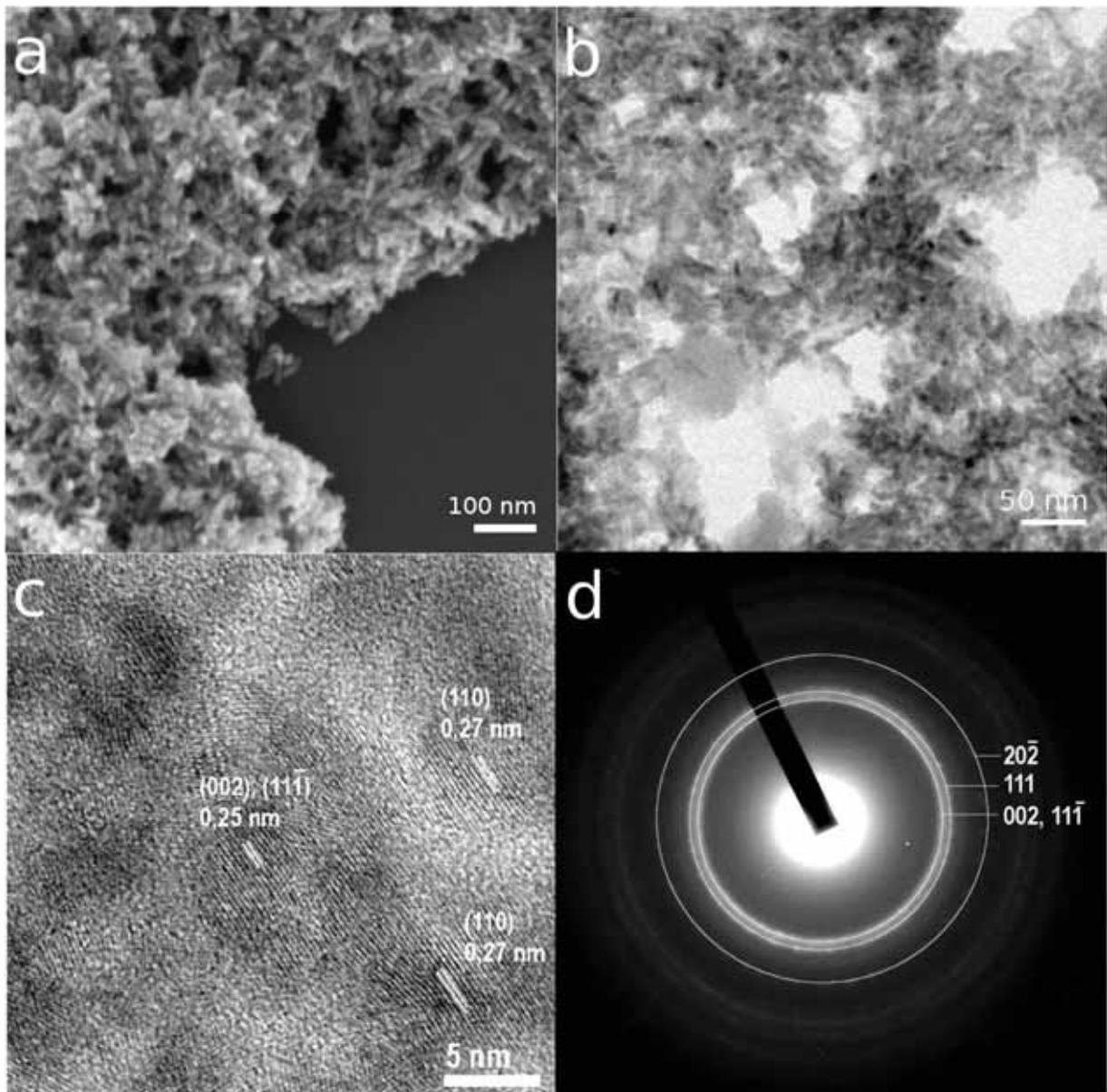
Por fim, o processo detalhado de transformação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em CuO foi sugerido por Cudennec e Lecert.¹⁹⁷ A perda da água ocorre via mecanismo de oxidação, que envolve um processo de desidratação e a formação das pontes do tipo (O–Cu–O). Essas pontes são formadas depois das moléculas de água seguidas pela contração das estruturas na direção [010].

Simultaneamente deslocamentos de grupos CuO_4 ou átomos de cobre na direção (001) ocorrem para promover a cristalização do CuO. Por fim, o mecanismo para a obtenção de estruturas alongados de CuO pode ser explicado porque durante o aquecimento via irradiação por micro-ondas, as estruturas alongadas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ perdem suas moléculas de água e se transformam em CuO com morfologias similares ao do hidróxido de origem.

4.1.4 Formação da morfologia de nanobastões de óxido de cobre (II)

Pode-se obter nanopartículas de CuO a partir de uma solução etanólica diluída de CuCl_2 e NaOH como base química para precipitação. Por intermédio da figura 24a verificou-se a formação de CuO-NBs formado por bastões de aproximadamente 28 nm de comprimento e 10 nm de largura.

Figura 24 – (a) Imagem de MEV-FEG das nanopartículas CuO-NB, (b) Imagem de MET de um conjunto de nanopartículas, (c) MEV-AR de vários nanocristais de CuO, (d) padrão de SAD dos nanobastões.



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Na figura 24b estão mostrados os cristais dos NBs, cuja razão comprimento/largura é cerca de 3 pela técnica de MET. Por intermédio de MET-AR (figura 24c), encontra-se o distanciamento interplanares de 0,25 e 0,27 nm que estão relacionadas com os planos (002) ou (111̄) e (110) relacionadas à fase tenorita do CuO. Verificou-se também nesta imagem a presença de muitos defeitos de arranjos atômicos, típico de estruturas nanocristalinas. Devido ao pequeno tamanho deste material, o padrão de difração é semelhante a uma amostra amorfa (figura 24d), mas pela uma análise cuidadosa das imagens de alta resolução confirmam que os nanobastões são cristalinos.

A diminuição do tamanho de partículas de CuO em solução pode ser interpretada pelas mudanças das interações eletrostáticas e a taxa de nucleação com que varia a constante dielétrica da mistura do solvente.¹⁹⁸ Nos processos de precipitação, a adição de um meio de baixa constante dielétrica a uma solução aquosa pode alterar a termodinâmica do sistema reacional e a cinética de nucleação, que pode resultar na redução do tamanho da partícula e da distribuição de tamanho das partículas resultantes.¹⁹⁹⁻²⁰¹

Quando se adiciona etanol em solução pode-se afetar a formação de ligações de hidrogênio durante o processo sintético, um processo similar tem sido aplicado para avaliar o papel das ligações de hidrogênio em um cristal.¹⁷³ Devido as diferentes interações dos átomos no meio de aditivos, unidades de crescimento, solventes e ligações químicas na superfície de um cristal, o efeito do etanol na morfologia do cristal pode ser classificado em dois aspectos – (i) extrair a água da solução etanólica e (ii) adsorção sobre diferentes superfícies para suprimir o crescimento do cristal. O fator anterior influencia o volume dos cristalitos, sendo que mais adiante pode afetar a morfologia do cristal.

Ademais, quando uma quantidade de etanol é adicionada numa solução supersaturada, moléculas de etanol podem formar um maior número de ligações de hidrogênio com as moléculas de água e assim emitir calor. Este efeito é equivalente a reduzir a água de uma solução supersaturada, a solução então começa instantaneamente a se supersaturar e núcleos de cristais geram um crescimento rapidamente.

Enquanto isso, as moléculas de etanol podem interagir com ligações de hidrogênio da superfície do cristal por intermédio da hidroxila. Ademais, os blocos *etil* do etanol podem afetar a difusão normal das unidades de crescimento, que

consequentemente afeta a capacidade de cada plano cristalográfico, portanto, aquelas superfícies do cristal contendo muitas ligações de hidrogênio são principalmente influenciadas.²⁰²

Além disso, a recente literatura mostra que nanopartículas no estado coloidal de CuO podem crescer via maturação de Ostwald,⁹⁴ ou então por coalescência orientada na presença de solventes orgânicos.^{89,104,105}

4.1.5 Discussão dos efeitos das micro-ondas na síntese hidrotérmica

No momento, as razões das mudanças de morfologias ainda merecem ser estudadas em trabalhos futuros; entretanto, a literatura aponta que isto pode ser correlacionado com as diferentes interações das micro-ondas com o meio reacional.^{124,203-205} Geralmente, as reações específicas que podem ser melhoradas como resultado da absorção de energia de microondas por reagentes, espécies intermediárias, e/ou produtos.²⁰⁶ Como resultado, o efeito das micro-ondas nas moléculas promove impacto significativo em função do momento de dipolo das moléculas, proporcionando aquecimento seletivo de entidades polares.

Assim, a mistura reacional é aquecida rapidamente a temperaturas exigidas, em irradiação de micro-ondas, e o controle preciso da cristalização pode ser alcançado. Durante as três sínteses desenvolvidas neste trabalho, o campo elétrico de micro-ondas desempenhou um papel importante na rápida automontagem de nanopartículas. Ademais, é bem conhecido que CuO é um tipo de óxido de metal polar que é fácil de polarizar com o campo elétrico e seria alinhado na direção do campo de micro-ondas aplicado devido à interação dipolar induzido pelo campo elétrico.²⁰⁷

Portanto, o rápido crescimento das estruturas de CuO parece provir da energia de micro-ondas. Uma explicação plausível seria o aumento da taxa de colisão eficaz na presença da irradiação de micro-ondas em virtude do aumento na seção transversal de colisão (σ) da partícula.²⁰⁸ A partir dos resultados apresentados aqui, não é possível desconectar o aumento da taxa causada pelo aquecimento rápido e uniforme dos efeitos intrínsecos da radiação de micro-ondas, tais como a colisão interativa.

Assim, o efeito do método HAM no processo de crescimento CuO é evidente, e a hipótese apresentada aqui serve como ponto de partida para introduzir

forças dispersivas como um parâmetro cinético no crescimento de microcristais com mecanismo de automontagem na mesoescala. Os dados mostrados aqui apontam que é possível ter uma visão geral das vias de formação, na mesoescala, através da compreensão do processo de síntese, sugerindo que a morfologia obtida é uma característica genérica do crescimento de CuO e que pode ser conduzida em condições apresentadas pelo método HAM. Por intermédio da análise dos produtos das diferentes fases durante o processo de crescimento de cristal, uma automontagem na mesoescala seguida pela fusão dos cristalitos adjacentes tem sido usado para explicar o mecanismo de crescimento de microcristais CuO com morfologia ouriço-do-mar, fibras e nanobastões via coalescência orientada.

A estratégia referida neste trabalho é um importante avanço na tecnologia de síntese assistida por micro-ondas para a preparação de compostos de CuO com aplicações importantes, por exemplo, sua atividade catalítica, e esse aspecto será discutido logo adiante neste trabalho. Esse processo sintético também pode ser facilmente generalizado na busca de sintetizar outros tipos de materiais à base de óxidos metálicos. Em resumo, desenvolveu-se uma rota sintética rápida e eficiente para sintetizar estruturas inorgânicas de CuO com morfologias diferentes.

4.2 Estudo das propriedades catalíticas das morfologias de óxido de cobre (II)

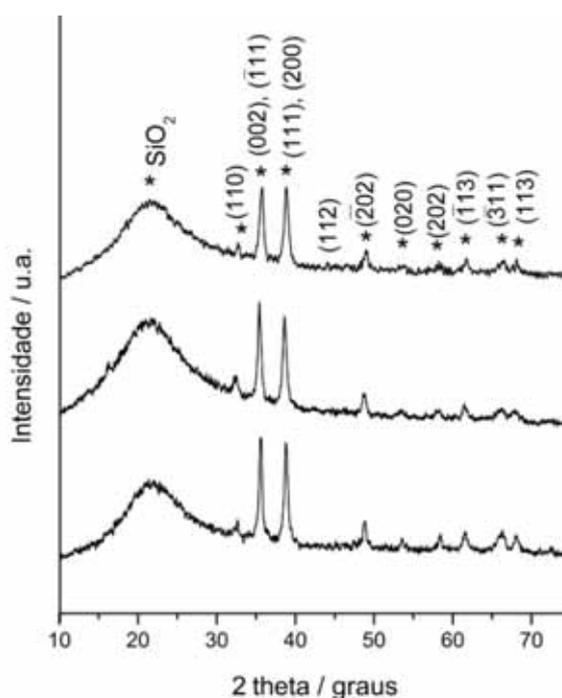
Nesta etapa do trabalho, irá ser reportado os resultados catalíticos de três diferentes morfologias – CuO-OR, CuO-FB e CuO-NB – preparados pelo método assistido por micro-ondas. Essas estruturas foram dispersas em SiO₂ e reduzidas num fluxo de H₂, originando assim os seguintes catalisadores CuO_{1-x}UC, CuO_{1-x}FB e CuO_{1-x}NR (x= 0, 1 e/ou 2); por fim sua atividade para a reação de desidrogenação do etanol será reportada nessa seção. A atividade e a seletividade desses catalisadores dependem da estrutura física e química dos componentes ativos que são influenciados pelo método de preparação do catalisador.⁶⁹ Em particular, a combinação de pequenos cristais de CuO produziu um catalisador altamente ativo e seletivo para a desidrogenação do etanol em acetaldeído com altas frequências de reação (TOF). A caracterização estrutural dos catalisadores foi obtida por várias técnicas *ex situ* tais como: MEV-FEG, MET, DRX, temperatura programada de redução em H₂ (TPR-H₂), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

e determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Ademais, a superfície metálica de cobre após o tratamento de redução das amostras foi obtida por experimentos de TPR com oxidação de N_2O .²⁰⁹ Contou-se também com técnicas *in situ* resolvidas no tempo tais como a espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda de absorção (XANES), na borda K do cobre e DRX durante os experimentos de TPR na presença de H_2 (XANES-TPR- H_2) e na reoxidação em temperatura programada em atmosfera de O_2 (TPO- O_2).

4.2.1 Caracterizações iniciais dos catalisadores

A técnica de DRX foi usada para investigar a pureza e a cristalinidade em longo alcance da fase de CuO dispersa em SiO_2 (figura 25). Os padrões de difração dos picos dos difratogramas estão de acordo com a estrutura tenorita monoclinica (JCPDS nº 48-1548). Ademais, na mesma figura, um alargamento na região 2θ de 20° em todas as amostras é atribuído à sílica amorfa presente na dispersão dos catalisadores.

Figura 25 – Difratogramas de raios X obtidos das morfologias de (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB, dispersas em SiO_2

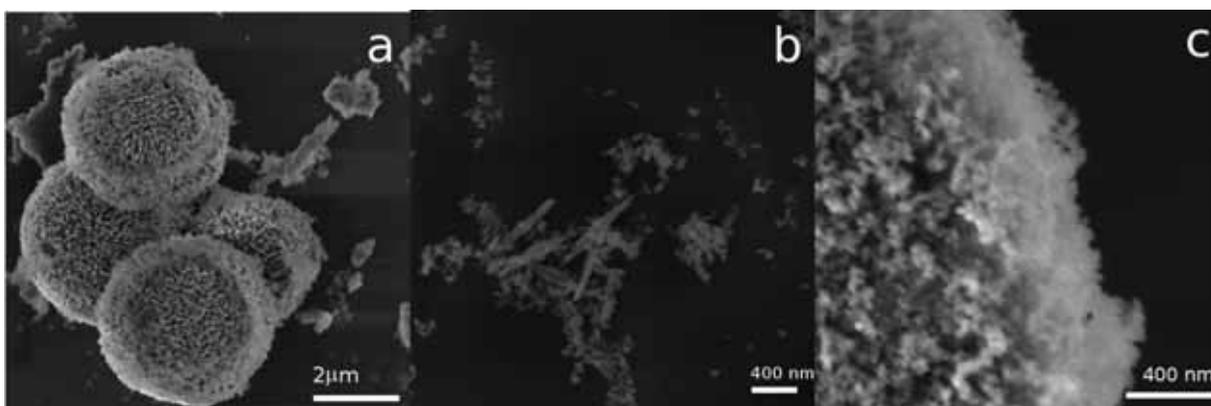


Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti, *et al.*, 2011).²¹⁰

A imagem de MEV-FEG das estruturas depois da preparação dos catalisadores é mostrada na figura 26. A única diferença é que verificamos a presença da sílica sobre a superfície das morfologias de CuO. Cabe ressaltar, que a função da sílica é apenas dispersar a amostra e evitar aglomerações durante o tratamento térmico. O foco do trabalho é estudar o efeito das morfologias na propriedade catalítica e não influências de qualquer tipo de suporte.

Para investigar a reducibilidade dos catalisadores de cobre com diferentes morfologias, medidas de TPR-H₂ foram obtidas na faixa de temperatura de 100 a 400°C (figura 27). A redução do *bulk* do CuO é indicada por um único pico de redução a 320°C.²¹¹ Assim, uma análise dos resultados indica que a amostra CuO-OR exibe significativo deslocamento na posição do pico de redução em temperaturas mais baixas (248°C), também com valor menor quando comparado com CuO-FB, reduzido em 306°C. Para a amostra CuO-NB, dois picos centrados em cerca de 267°C e 317°C são observados e podem indicar a formação de óxidos intermediários durante o processo de redução. Esses resultados sugerem que diferentes posições dos picos de redução estão correlacionadas com sua microestrutura em relação ao tamanho dos grãos, as concentrações de defeitos e estruturas de poros.²¹² A textura de um sólido é definida pela disposição e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes. No caso de materiais porosos ela depende fundamentalmente da morfologia das partículas; sua determinação envolve normalmente medidas de área específica, volume de poros, distribuição de tamanho e forma de poros e de partículas.

Figura 26 – Imagens de FE-SEM das morfologias de CuO dispersas em SiO₂: (a) CuO-UC, (b) CuO-FB, (c) CuO-NR.

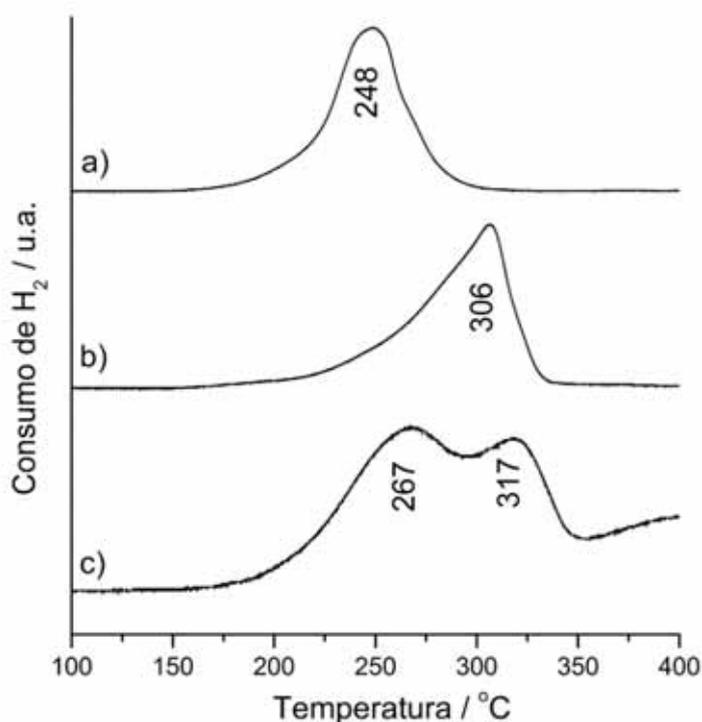


Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti, *et al.*, 2011).²¹⁰

Esses parâmetros são de fundamental importância no estudo e compreensão de processo de conformação, sinterização e catálise.²¹³ As áreas superficiais específicas obtidas pelo método BET dos catalisadores antes da reação foram de 91, 96 e 108 m² g⁻¹ para CuO-OR, CuO-FB e CuO-NB, respectivamente; de maneira interessante, eles tendem a mudar com o tratamento de redução e seus valores finais de áreas superficiais são 80, 39 e 61 m² g⁻¹ (nesta ordem).

Pela análise dos resultados revela-se que a morfologia CuO-OR é a mais estável depois da redução. Esses resultados podem ser atribuídos ao aumento de dispersão do catalisador de escala nano que facilita a redução das espécies de cobre em baixas temperaturas. A determinação da área metálica de cobre depois do tratamento de redução na amostra foi realizada combinando as medidas de TPR com a oxidação de N₂O. Logo, obteve-se uma área de cobre metálico de 1,4 m² g⁻¹ na amostra com morfologia do tipo OR, que se mostrou menor do que as outras (2,0 m² g⁻¹ nas FBs e 5,3 m² g⁻¹ nos NBs). Ainda mais, a dispersão (medida pelo método de oxidação em 303K) foi de 2, 3 e 8 para UC, FB e NR, respectivamente.

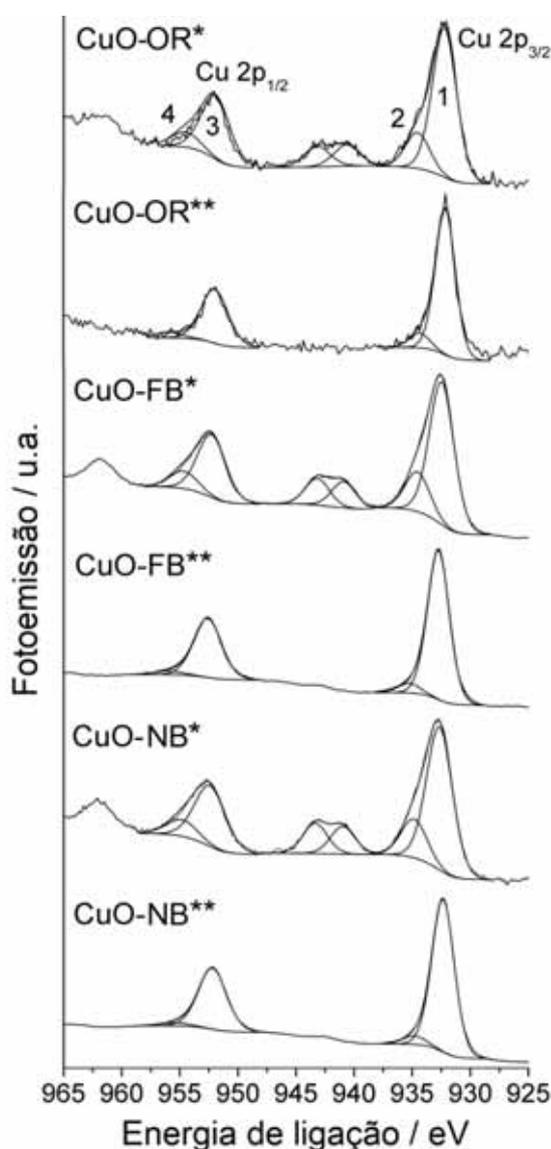
Figura 27 – Curvas de TPR-H₂ para 10 % em massa de cobre em (a) CuO-OR, (b) CuO-FB e (c) CuO-NB, dispersos em SiO₂



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti, *et al.*, 2011).²¹⁰

Uma detalhada inspeção dos estados eletrônicos da superfície do metal foi obtida pela análise de XPS. A figura 28 retrata o nível Cu 2p dos catalisadores frescos de CuO preparados em diferentes morfologias e também depois do tratamento de redução. Para se diferenciar os estados de oxidação do cobre, o pico principal do espectro nível do Cu 2p_{3/2} foi fitado com duas componentes (1) e (2) na figura 28, que correspondem às espécies Cu⁺/Cu⁰ e Cu²⁺, respectivamente. Uma grande fração do cobre está presente na forma Cu⁺/Cu⁰ depois do tratamento de redução (tabela 2).

Figura 28 – Espectros de XPS na região Cu 2p dos catalisadores frescos (*) e depois do tratamento de redução (**).



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti, *et al.*, 2011).²¹⁰

A curva ajustada do espectro mostra que a região Cu 2p possui dois picos (3) e (4) referentes ao Cu^{2+} 2p_{3/2} e 2p_{1/2}, respectivamente, juntamente com dois picos satélites. Também, os picos (1) e (3) são mais intensos do que os picos correspondentes aos íons Cu^{2+} . Entretanto, segundo Chanquía, *et al.*²¹⁴ e Moretti, *et al.*,²¹⁵ o cobre pode sofrer redução na câmara de vácuo devido à irradiação de raios X, e conseqüentemente um aumento da área Cu^+/Cu^0 devido à fotorredução da espécie Cu^{2+} . De acordo com dados da literatura,²¹⁶ as energias de ligação do Cu 2p_{3/2} para as espécies CuO, Cu₂O e Cu são de 933,5; 933,4 e 932,8 eV, respectivamente. Cabe ressaltar que é difícil diferenciar as espécies Cu^+ das Cu^0 por XPS.²¹⁶

Tabela 2 – Análise de XPS com os valores da posição dos picos referentes às espécies Cu 2p_{3/2}, O 1s, Si 2s e Si 2p expressos em energia de ligação (eV), concentrações percentuais de Cu 2p_{3/2}, O 1s, Si 2s e razões de Cu/O e Cu/Si nos catalisadores [*]

Amostras	Posições dos picos					Concentrações (%)			Razões	
	(Cu^{2+}) Cu 2p _{3/2}	(Cu^+/Cu^0) Cu 2p _{3/2}	O 1s	Si 2s	Si 2p	Cu 2p _{3/2}	O 1s	Si 2s	Cu/O	Cu/Si
CuO-OR	934,5 (19,4 %)	932,2 (80,6 %)	532,7	154,5	103,4	0,2	66,4	33,4	0,002	0,006
CuO-OR ^[a]	934,4 (9,3 %)	932,1 (90,7 %)	532,7	154,5	103,4	0,1	65,7	34,2	0,003	0,003
CuO-FB	934,5 (21,7 %)	932,4 (78,3 %)	532,7	154,4	103,4	1,1	66,5	32,4	0,017	0,034
CuO-FB ^[a]	935,2 (6,0 %)	932,7 (94,0 %)	533,2	154,8	103,8	2,1	64,1	33,8	0,033	0,062
CuO-NB	934,8 (21,3 %)	932,6 (78,7 %)	533,0	154,6	103,6	0,6	66,2	33,2	0,009	0,018
CuO-NB ^[a]	934,8 (5,3 %)	932,3 (94,7 %)	533,0	154,5	103,6	4,2	62,6	33,4	0,064	0,120

Nota: [a] Valores referentes aos catalisadores reduzidos. [*]Entre parênteses encontram-se os valores da porcentagem de cada espécie considerando somente as duas componentes de Cu2p_{3/2}. Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti, *et al.*, 2011).²¹⁰

Portanto, os resultados de XPS mostrados aqui permitem somente mostrar o cobre com estados de oxidação Cu^+/Cu^0 e/ou Cu^{2+} na superfície dos catalisadores.

Ademais, as razões de área Cu/Si nas amostras reduzidas (nas condições em que o catalisador é ativo) demonstra que a proporção de átomos de cobre expostos na superfície é maior na amostra CuO-NB (0,120) do que na amostra CuO-FB (0,062).

De outra forma, nossos estudos verificaram que o catalisador CuO-OR mostra menor proporção de cobre na superfície (0,003) que pode ser explicado pela maior quantidade de SiO₂ sobre a superfície. As razões das áreas Cu/O para os catalisadores frescos e reduzidos e a razão Cu/Si para as amostras frescas são mostradas na tabela 2.

A análise mais importante de XPS é que as diferentes morfologias obtidas neste trabalho podem configurar diferentes proporções de Cu/Si e Cu/O na superfície durante a reação. Dessa maneira, a compreensão do comportamento químico (estado de oxidação) do catalisador sólido frente ao ambiente reativo de ativação ou reação é de vital importância para a compreensão e para prever as propriedades catalíticas.

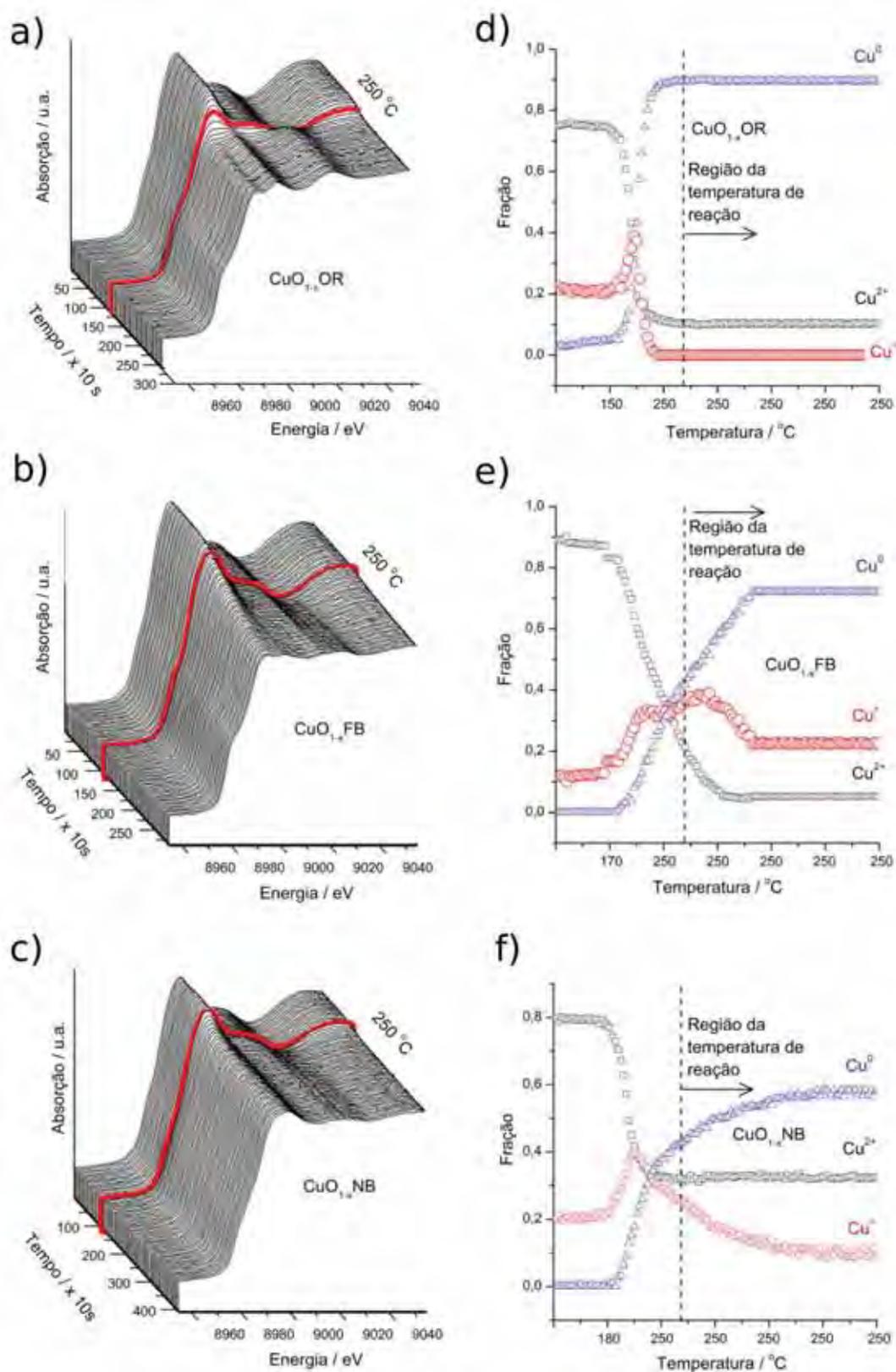
4.2.2 Redução em experimento *in situ* de absorção de raios X

Outro fator importante na investigação das estruturas de CuO é uma análise do papel do cobre na reação catalítica e, conseqüentemente, a determinação de seu estado químico e de coordenação durante a redução (ex.: processo de ativação). Nesta análise, a informação obtida resolvida no tempo pelos estudos *in situ* de XANES-TPR-H₂ na borda K do cobre (figura 29).

Com base nos resultados de TPR-H₂ discutidos anteriormente, há três diferentes perfis de redução para cada morfologia obtida. Enquanto que a elucidação de muitas das propriedades da superfície e do bulk do catalisador pode ser obtida *ex situ*, a análise experimental do catalisador nas condições de operação permanece sendo um desafio.

O espectro de XANES do CuO pode informar que o Cu²⁺ existe na coordenação octaédrica distorcida, a borda de transição é observada próximo a 8.984 eV. A folha de cobre exibe a borda de absorção (primeiro ponto de inflexão) em 8.979 eV com um duplete bem resolvido na região da pós borda.

Figura 29 – (a-c) Espectros de XANES-TPR-H₂ resolvidos no tempo dos catalisadores de cobre. (d-f) Fração das espécies de Cu²⁺, Cu⁺ e Cu⁰ determinadas pela análise da combinação linear presentes nas amostras de cobre

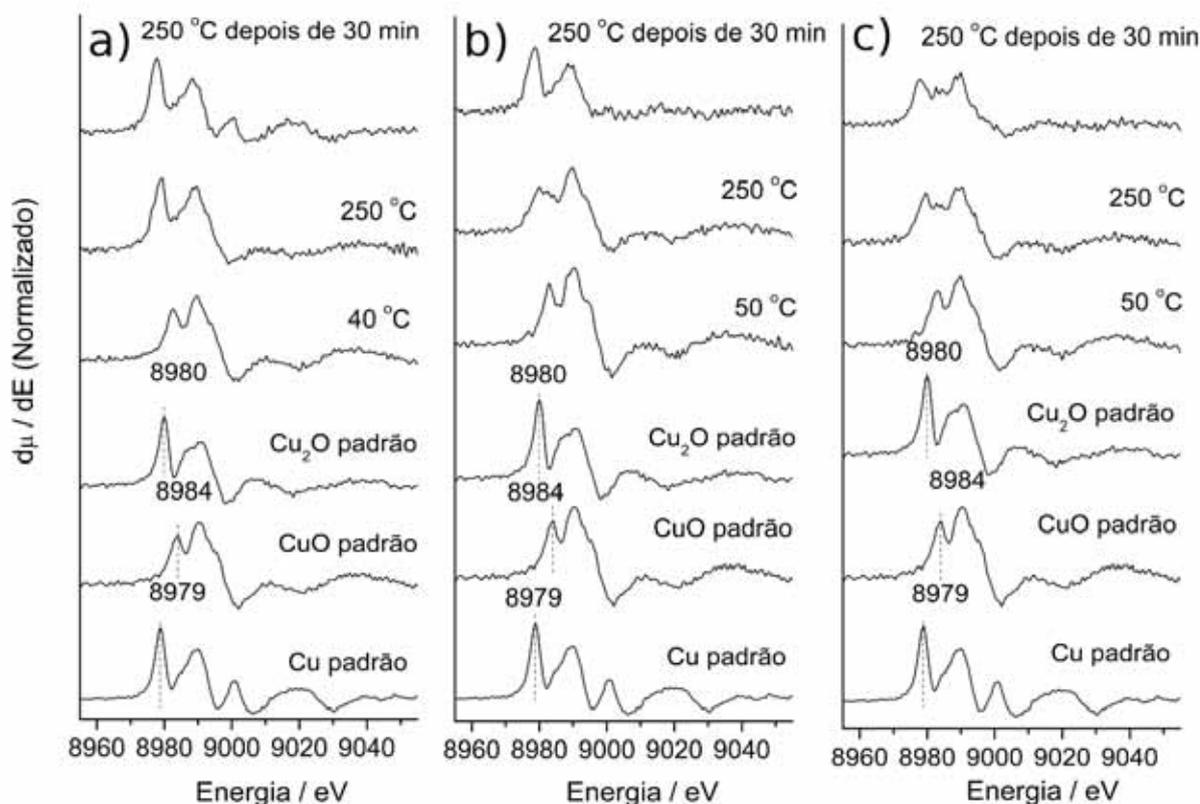


Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti, *et al.*, 2011).²¹⁰

Esses valores foram obtidos à temperatura ambiente para os padrões de CuO, Cu₂O e para a folha de cobre metálico e estão de acordo com os já reportados.^{180,217} Quando o método é aplicado corretamente, informações sobre a natureza e a atividade dos intermediários de reação adsorvida e a fase ativa sólido podem ser obtidos. Os resultados de XANES-TPR-H₂, resolvidos no tempo e obtidos *in situ* podem gerar informações do grau de redução do cobre na fase ativa.

A literatura aponta três possíveis etapas para reação de CuO até Cu⁰, em que se incluem a redução direta (CuO→Cu, etapa 1) ou mecanismos de redução que envolvem um ou outro intermediário (CuO→Cu₂O→Cu, etapa 2) ou dois intermediários (CuO→Cu₄O₃→Cu₂O→Cu, etapa 3) a partir de experimentos resolvidos no tempo de XRD *in situ*,^{218,219} absorção de raios X de estrutura fina (XAFS),²¹⁹ microscopia de tunelamento, XPS e cálculos baseados em teoria do funcional de funcional.²²⁰

Figura 30 – Espectros da primeira derivada de XANES obtidos na borda K do cobre para os catalisadores: (a) CuO-UC, (b) CuO-FB e (c) CuO-NR coletados em 320 K, 523 K e 523 K depois de 30 minutos de análise



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti, *et al.*, 2011).²¹⁰

Uma estimativa semiquantitativa dos diferentes estados de oxidação do cobre (ex.: Cu^{2+} , Cu^+ e/ou Cu^0) em fluxo de 5% de H_2/N_2 em determinada temperatura obtida por espectros de XANES é ilustrado nas figuras 29d-f. Durante o processo de redução, uma pequena quantidade de Cu^{2+} passa a Cu^+ e então para Cu^0 que indica a sequencia de redução do óxido de cobre ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$) na reação com H_2 .

Para o catalisador $\text{CuO}_{1-x}\text{OR}$, a redução em 250°C rende 90% de Cu^0 e 10% de espécies Cu^{2+} . De outro modo, a redução da amostra $\text{CuO}_{1-x}\text{FB}$ é incompleta em 250°C , entretanto a espécie Cu^+ (22%) aparece como transitória na redução do Cu^{2+} (6%) e do Cu^0 (72%). Assim, nem todas as espécies oxidadas terminam em cobre metálico em 250°C . Os resultados da amostra $\text{CuO}_{1-x}\text{NB}$ mostram que as etapas de redução do Cu^{2+} (33%), primeiro passam por Cu^+ que atinge o máximo acima de 33% e então inicia a redução para Cu^0 mas não excede 58%.

Uma visualização mais detalhada pode ser obtida a partir dos espectros da primeira derivada (figura 30) dos espectros de XANES para os diferentes catalisadores coletados em 47°C , 250°C e 250°C , após 30 minutos, que proporciona maior precisão e visualização mais clara das características bem definidas atribuído aos padrões de Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 .

4.2.3 Reoxidação em experimento *in situ* de absorção de raios X

Para uma compreensão mais completa acerca do ciclo redox das morfologias estudadas neste trabalho foi investigado a reoxidação das amostras em 5% O_2/He logo após a diminuição da temperatura a 40°C em atmosfera inerte de He. Assim, foi possível investigar o estado de oxidação do cobre e coordenação local durante a reoxidação.

Neste estudo, as informações resolvidas no tempo e na temperatura foram obtidas *in situ* por espectros de XANES na borda K do cobre durante ensaio de TPO- O_2 (figura 31). É possível fazer uma estimativa semiquantitativa dos diferentes estados de oxidação do cobre (ex.: Cu^{2+} , Cu^+ e/ou Cu^0) em fluxo de 5% de O_2/He em determinada temperatura obtida por espectros de XANES como ilustrado nas figuras 31d-f. Durante o processo de reoxidação do catalisador $\text{CuO}_{1-x}\text{OR}$ como pode ser visto na figura 31a, a oxidação inicia-se em 173°C , com a diminuição da

espécie metálica, mas com um aumento, na mesma proporção de Cu^+ , chegando a quase uma fração 95% próximo a 320°C , como pode ser visualizado na figura 31d.

Ademais, a espécie completamente oxidada começa a se formar justamente na mesma temperatura quando ocorre a diminuição de Cu^+ (é importante notar que neste momento já não existe a forma metálica do cobre). Portanto, não ocorre a oxidação direta do cobre nesta morfologia ($2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$) e a espécie Cu^+ é bem estável durante a oxidação.

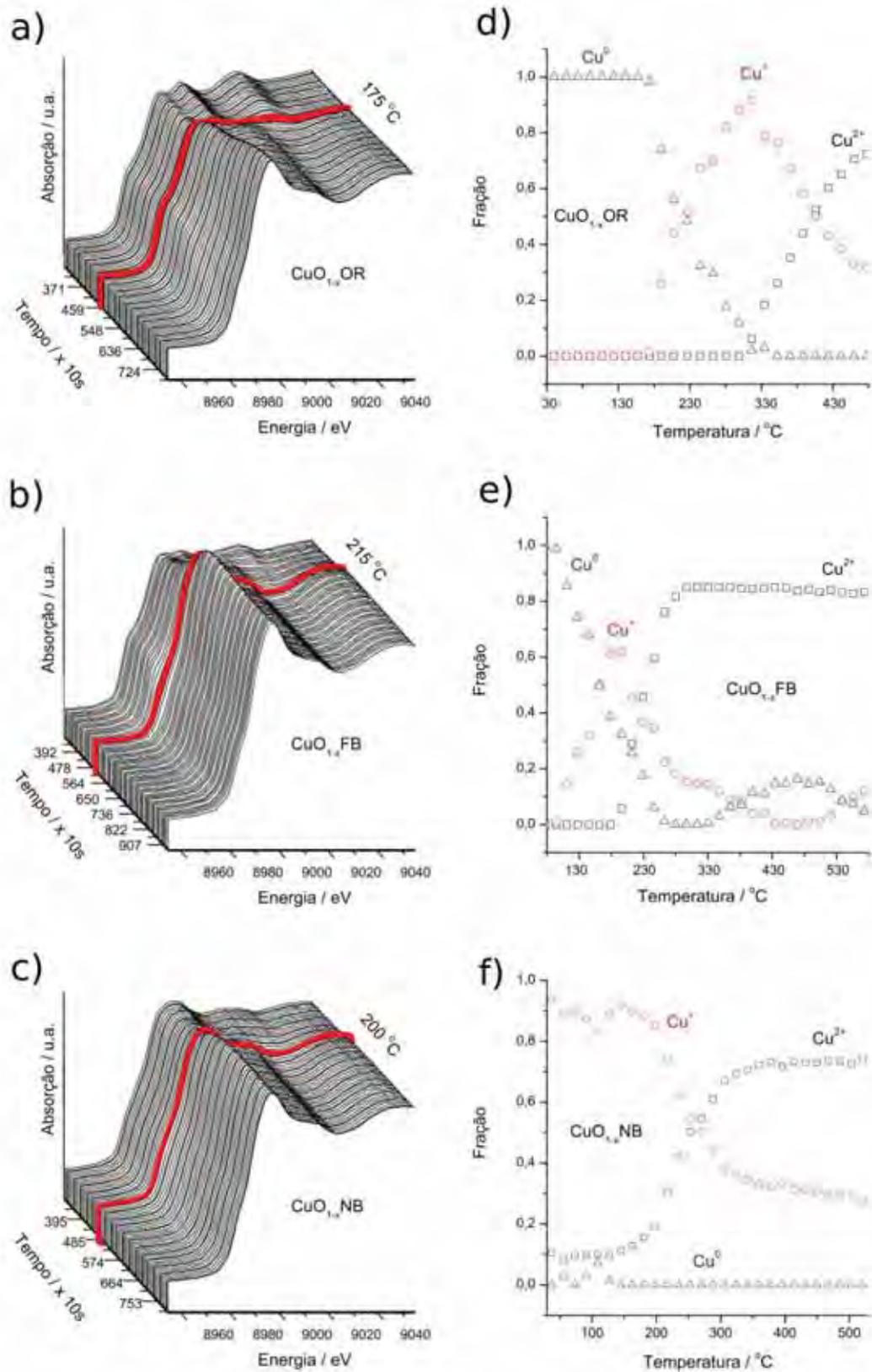
É possível propor que ocorre uma primeira etapa ($2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) e, depois a oxidação se completa ($\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$). A figura 31b ilustra a reoxidação do catalisador $\text{CuO}_{1-x}\text{FB}$ disperso em sílica, nota-se que a oxidação inicia-se em 76°C , com a diminuição da espécie metálica, mas com um aumento, na mesma proporção de Cu^+ , chegando a quase uma fração 60% próximo a 177°C , como pode ser visualizado na figura 31e.

A partir desse momento, começa a aparecer a espécie Cu^{2+} , que chega a atingir uma fração de aproximadamente de 80%, ao passo que o Cu^+ apresenta cerca de 20% em 250°C . Além disso, percebe-se a coexistência dos três espécies de 177°C a 327°C , indicando que nesta amostra a reoxidação processa-se a partir de Cu_2O ou cobre metálico concomitantemente.

Assim, da mesma forma que na amostra anterior, a reoxidação pode não ocorrer de maneira direta, de acordo com as reações ($2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) e ($\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$), entretanto, a partir de 377°C podemos deduzir que a amostra pode ter um núcleo metálico que aparece em temperatura mais alta e é possível ocorrer a oxidação direta ($2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$) na última etapa da reoxidação (figura 31e) observada no experimento.

A figura 31f mostra a reoxidação do nanocatalisador, $\text{CuO}_{1-x}\text{NB}$, é já observa-se pela técnica de absorção de raios X que todo cobre metálico é oxidado a Cu^+ (cerca de 90%) e também a Cu^{2+} (10%) durante o abaixamento da temperatura ambiente em atmosfera inerte de hélio para o ensaio de reoxidação desta amostra. Fato este que evidencia que as nanopartículas são instáveis após o processo de redução. Dessa forma, a reoxidação das nanopartículas, da maneira como foi feito o experimento, ocorre em duas etapas, com a formação de Cu_2O como intermediário, sendo que a partir de 177°C o Cu^+ é consumido para gerar Cu^{2+} .

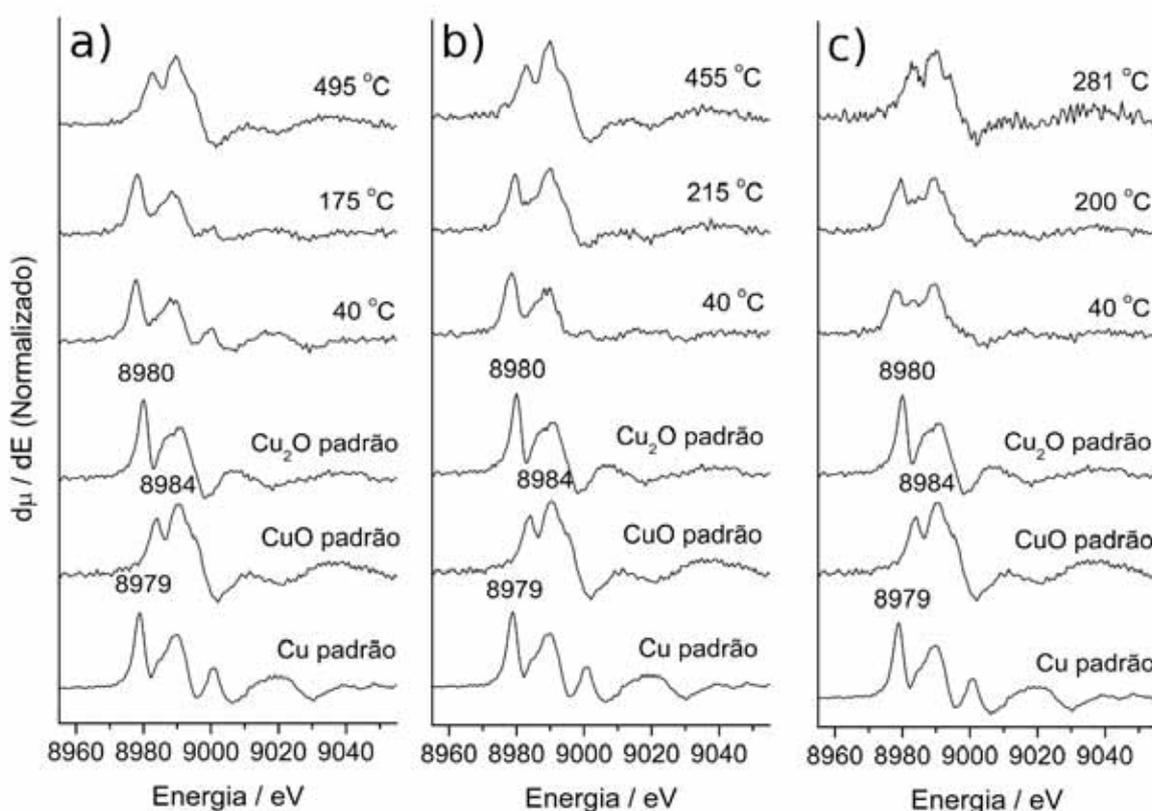
Figura 31 – (a-c) Espectros de XANES-TPO-O₂ resolvidos no tempo dos catalisadores de cobre. (d-f) Fração das espécies de Cu²⁺, Cu⁺ e Cu⁰ determinadas pela análise da combinação linear presentes nas amostras de cobre



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Ademais, não se observa a total oxidação do material haja vista que cerca de 30% da mostra permanece como Cu^+ e o restante se oxida por completo como Cu^{2+} , mesmo em temperaturas como 530°C . Por conseguinte, o ensaio de reoxidação foi de vital importância para elucidar que o ciclo redox de cada amostra seguem comportamentos bem distintos, o que leva a crer que as propriedades catalíticas podem ser diferentes frente o tratamento de redução/ativação e reoxidação de cada amostra. Ademais, a morfologia das partículas pode ser determinante para obter sítios catalíticos específicos para cada reação que se deseja empregar. Na figura 32 uma visualização mais clara das regiões pode ser obtida a partir da primeira derivada dos espectros dos espectros de XANES-TPO. Os espectros foram obtidos durante reoxidação em 5% O_2/He para os diferentes catalisadores coletados na temperatura inicial do experimento, no início da oxidação e também o último espectro coletado no experimento in situ além dos padrões de Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 .

Figura 32 – Primeira derivada dos espectros de XANES-TPO- O_2 obtidos na borda K do cobre para os catalisadores: (a) CuO_{1-x} -UR, (b) CuO_{1-x} -FB e (c) CuO_{1-x} -NB



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

4.2.4 Redução em experimento *in situ* de difratometria de raios X

A partir do fato do CuO como catalisador ou como precursor de um catalisador em muitas reações químicas que envolvem hidrogênio como reagente ou produto, inclusive neste trabalho. Dessa forma, foi feito um estudo sistemático da reação de H₂ com os catalisadores preparados neste trabalho usando medidas resolvidas no tempo de DRX *in situ*.

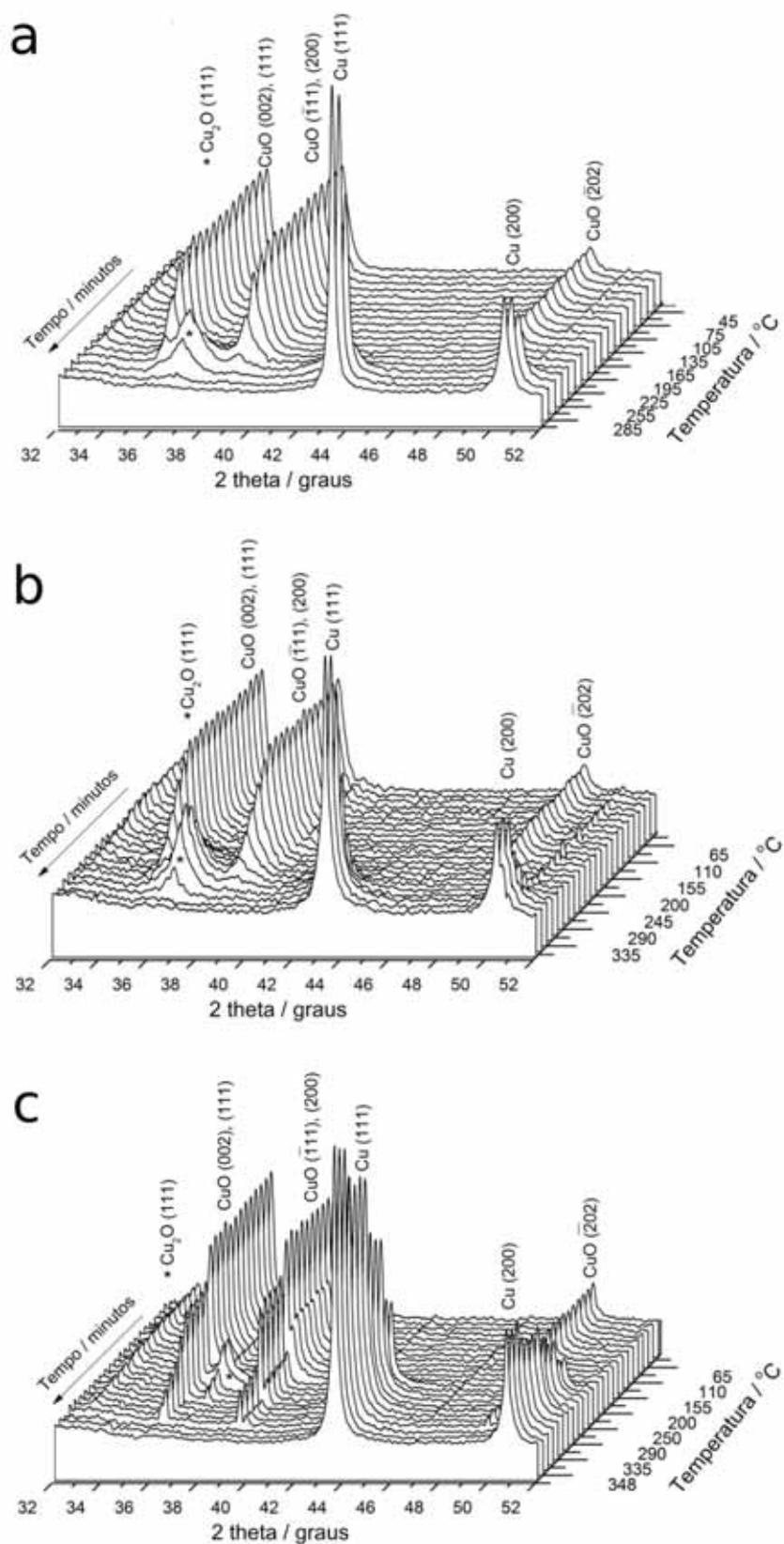
É muito importante examinar a redução *in situ* do CuO com H₂ pois em condições *ex situ*, não podemos ter claro a fase real que se encontra o catalisador em condições de redução.^{221,222} No entanto, é possível combinar radiação síncrotron de alta energia com a aquisição de dados na fração de minutos em temperatura e fluxo de gases determinados.^{218,219}

No experimento realizado com as amostras de nano-, meso- e microestruturas de CuO, dispersas em sílica, verificou-se que a reação com H₂ pode render o aparecimento das fases Cu₂O e Cu como intermediárias durante toda a redução em temperaturas entre 30 até 365°C. Esses resultados apresentaram-se diferentes daqueles reportados na literatura, como por exemplo, nos trabalhos de Rodriguez et. al.^{218,219} e de experimentos de TPR-H₂ para a redução do CuO suportado em Al₂O₃,²²³ ou misturado com ZnO,²²¹ em que se observa somente a formação do cobre metálico, sem o aparecimento de Cu₂O como intermediário estável.

A figura 33 ilustra os difratogramas de raios X coletados durante o experimento de TPR-H₂ até a temperatura de total redução com rampa de temperatura de 10°C min⁻¹ das amostras de CuO em mistura de 2,5 % H₂/He (fluxo de 200 cm³ min⁻¹). Essas condições experimentais (ex.: temperatura, taxa de aquecimento concentração de H₂ e fluxo de gás) são similares aos muitos processos catalíticos empregados.^{34,224,225}

É fato que na amostra CuO_{1-x}-OR, por volta de 240°C, percebe-se o alargamento nos difratogramas referentes a fase pouco cristalina de Cu₂O (111) em 2θ = 36,4°, que já desaparece próximo a 270°C, quando ocorre o início da cristalização do cobre metálico confirmado em 2θ = 43,3°, Cu (111) e 50,5° referente ao Cu (200) com total redução em 300°C.

Figura 33 – Difratogramas de raios X, resolvidos no tempo e obtidos *in situ* durante a redução das amostras, (a) CuO-OR-SiO₂, (b) CuO-FB-SiO₂ e (c) CuO-NB-SiO₂ em mistura de 2,5 % H₂/He em fluxo de 200 cm³ min⁻¹



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Destaca-se nesta amostra o comportamento de redução mais precoce, o que se refere à temperatura de redução, que é muito próximo ao obtido pelo TPR convencional (figura 27a), que foi por volta de a 248°C.

Ademais, o aparecimento da fase Cu_2O também ficou nítido nos experimento de XANES-TPR- H_2 que mostrou uma fração de 40% desta mesma espécie em 235°C (figura 29d). Na amostra CuO-FB, também nota-se o aparecimento da fase Cu_2O (111), só que na temperatura de aproximadamente 245°C como mostrado na figura 33b – um pouco acima da amostra anterior – e também evidencia, com mais detalhes, o aparecimento do cobre reduzido em 350°C e total redução em 365°C, que por TPR convencional (figura 27b) só era confirmado, por um pico em 306°C.

Outro ponto de interesse é que no experimento de XANES-TPR- H_2 verifica-se a uma distribuição de Cu^+ por mais tempo durante a redução (figura 29e) e este comportamento também se confirma no experimento de DRX *in situ*. Por fim, neste estudo comparativo, o ensaio de redução monitorado pela técnica de DRX mostra na amostra CuO_{1-x} -NB (figura 33 c), que o aparecimento das fases reduzidas demoram mais a se estabelecerem, resultado esse também evidenciado no TPR convencional, em que a redução completa só aconteceu em 317°C, a maior temperatura entre as amostras estudadas.

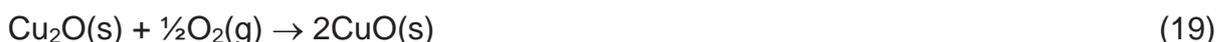
Nota-se, por exemplo, nesta última amostra, que o aparecimento da fase do Cu_2O inicia-se em 240°C e permanece cristalina até 290°C. Além disso, a fase monoclinica do CuO também permanece estável ao longo da maior parte da redução e só desaparece próximo a 340°C, com a redução total para cobre metálico.

Cabe aqui apontar que no ensaio de XANES-TPR- H_2 desta última amostra verificamos, no mesmo sentido, uma fração considerável de Cu^{2+} (cerca de 30 %) durante a temperatura de reação a qual o catalisador foi submetido. Uma análise qualitativa dos difratogramas durante o período de redução indica que deve haver dois mecanismos de redução que competem e ocorrem simultaneamente de acordo com as reações 15 e 16, ou também é possível que ocorra a redução direta, como na reação 17.



4.2.5 Reoxidação em experimento *in situ* de difratometria de raios X

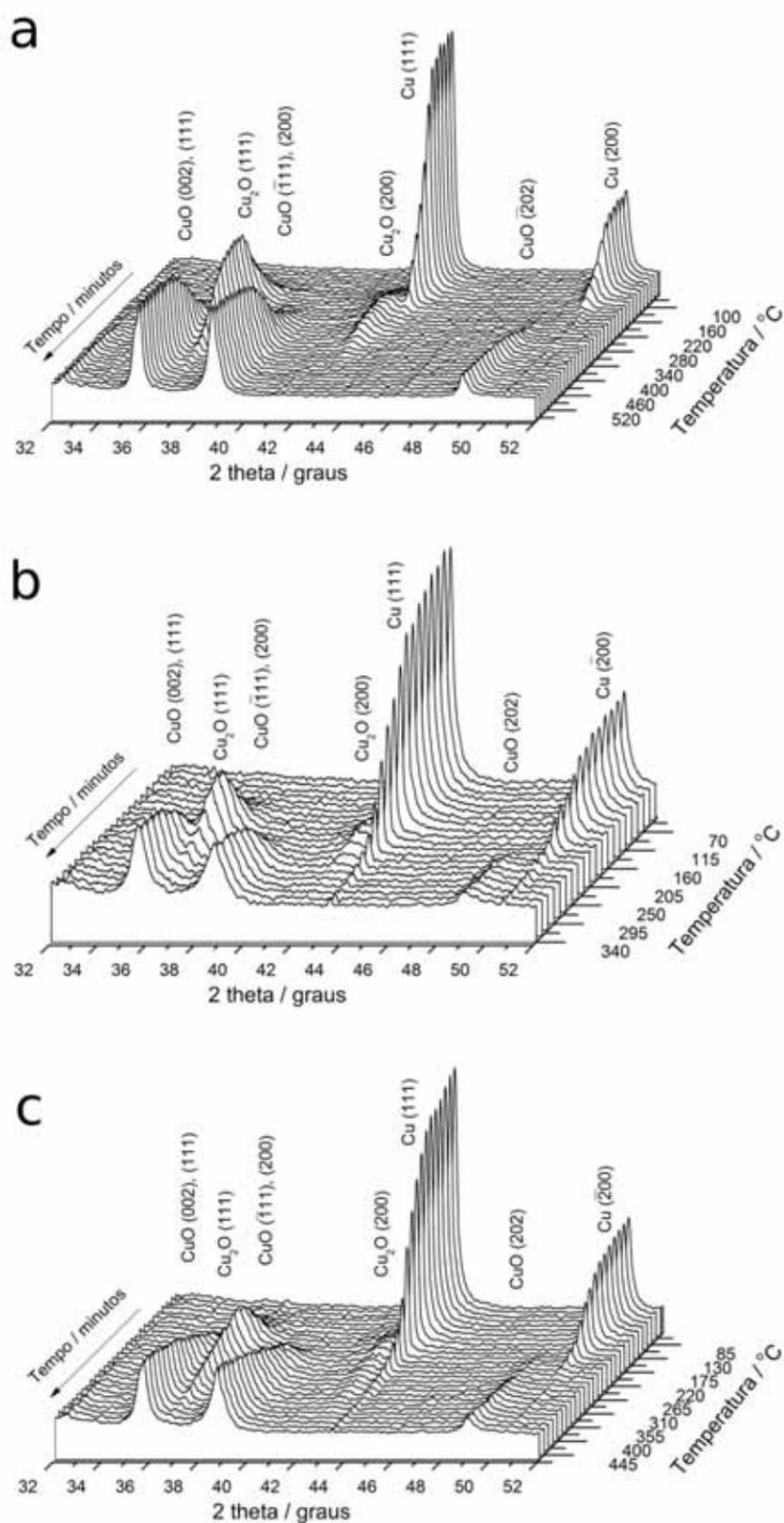
Foi também investigada a total reoxidação do CuO_x ou a oxidação do cobre metálico usando a técnica de DRX *in situ*, resolvida no tempo (figura 34). Para comparar com os eventos químicos observados para a redução do CuO , é importante estabelecer se a oxidação do cobre metálico ocorre sequencialmente como nas reações 18 e 19, ou através da transformação direta (reação 20):



Observa-se, por exemplo, na amostra CuO_{1-x} -OR (figura 34a), que por volta de 160 °C percebe-se o aparecimento de picos referentes a fase cristalina de Cu_2O (111) em $2\theta = 36,4^\circ$ e (200) em $2\theta = 42,3^\circ$, ou seja, durante a reoxidação desta amostra, ocorre a formação de um intermediário da espécie Cu^+ , ainda mais estável que no ensaio de redução, que começa a desaparecer próximo a 400°C, quando ocorre o início da cristalização do cobre totalmente oxidado (CuO), confirmado em $2\theta = 35,5^\circ$ (002, $\bar{1}11$), $38,7^\circ$ (111), (200) e $48,7^\circ$ ($\bar{2}02$).

Adicionalmente, o aparecimento da fase Cu_2O também ficou nítido nos experimento de XANES-TPO- O_2 que mostrou uma fração de 90% desta mesma espécie em 320 °C (figura 31d) e que a espécie Cu^+ cresce à custa somente de Cu metálico, já que a quantidade de CuO permanece inalterado de 30 a 320°C, como sugerido pela reação 18. Após esta etapa, percebe-se pelo ensaio de DRX *in situ*, a coexistência de CuO , Cu_2O e Cu na faixa entre 220 e 340°C. Em seguida temos a oxidação total da amostra até 550°C (final do ensaio).

Figura 34 – Difratogramas de raios X, resolvidos no tempo e obtidos *in situ* durante a reoxidação das amostras, (a) $\text{CuO}_{1-x}\text{-OR-SiO}_2$, (b) $\text{CuO}_{1-x}\text{-FB-SiO}_2$ e (c) $\text{CuO}_{1-x}\text{-NB-SiO}_2$ em mistura de 2,5% O_2/He em fluxo de $200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Na amostra $\text{CuO}_{1-x}\text{-FB}$, ilustrada na Figura 34b, por outro lado, ocorre o aparecimento de picos mais alargados referentes a fase Cu_2O (111) em $2\theta = 36,4^\circ$ e bem menos intenso no que se refere ao plano (200) em $2\theta = 42,3^\circ$, que surgem por volta de 130°C , ou seja, durante a reoxidação desta amostra ocorre a formação de um intermediário da espécie Cu^+ menos estável do que a amostra $\text{CuO}_{1-x}\text{-OR}$, que começa a terminar próximo a 175°C , quando ocorre o início da cristalização do cobre totalmente oxidado (CuO), confirmado em $2\theta = 35,5^\circ$ (002, $\bar{1}11$), $38,7^\circ$ (111), (200) e $48,7^\circ$ referente a ($\bar{2}02$), este último menos intenso.

De maneira diferente da amostra anterior, a fase cúbica do cobre metálico permanece mais estável durante toda a reoxidação da amostra, mesmo após o desaparecimento do Cu_2O . O aparecimento desta fase também ficou nítido nos experimento de XANES-TPO- O_2 que mostrou uma fração de 65% desta mesma espécie em 177°C (figura 31e) e que a espécie Cu^+ cresce à custa de cobre metálico e também de CuO que também começa a aumentar em 177°C , como sugerido pelas reações 18 e 19. Em seguida, temos a oxidação da amostra em 310°C com uma fração muito pequena do metal até o fim do experimento em 340°C .

Enfim, na figura 34c, a amostra $\text{CuO}_{1-x}\text{-NB}$ mostra-se no início do experimento completamente reduzida pois apresenta a fase cúbica do cobre metálico evidenciada pelos planos (111) em $2\theta = 43,3^\circ$ e $50,5^\circ$ ($\bar{2}00$), mas que por em torno de 160°C , percebe-se o surgimento de picos bem definidos referentes a fase cristalina de Cu_2O (111) em $2\theta = 36,4^\circ$ e (200) em $2\theta = 42,3^\circ$, ou seja, durante a reoxidação desta amostra, também ocorre a formação de uma fase intermediária de Cu^+ , que começa a diminuir em intensidade próximo a 235°C , quando ocorre o início da cristalização do CuO , confirmado em $2\theta = 35,5^\circ$ (002, $\bar{1}11$), $38,7^\circ$ (111), (200) e $48,7^\circ$ ($\bar{2}02$), mas ainda com resquícios de cobre metálico até o fim do ensaio em 450°C , de maneira similar à amostra $\text{CuO}_{1-x}\text{-FB}$.

Esse ensaio de reoxidação, assim como também nas outras morfologias, indica um método eficaz para estabilizar a espécie Cu^+ como fase ativa para aplicação em catálise. Em análise paralela, o aparecimento da fase Cu_2O também ficou nítido nos experimento de XANES-TPO- O_2 que mostrou uma fração de 90% até 220°C (figura 31ff) e que a espécie CuO advém do Cu_2O (reação 19), visto que a quantidade do metal permanece inalterado durante todo o experimento de cinética monitorado por XANES.

No entanto, o uso da técnica de longo alcance de DRX, resolvido no tempo e temperatura, nos fornece uma informação adicional ao ensaio de absorção de raios X de que no início da reoxidação existia cobre metálico como pode ser confirmado na figura 34c. Na etapa final, percebe-se pelo ensaio de DRX *in situ*, a coexistência de CuO e Cu (em quantidade muito pequena) na faixa de 400 até 450°C. Um método frequentemente aplicado para a preparação de catalisadores óxidos ativados envolve a redução parcial com hidrogênio em temperaturas elevadas.^{138,224} Em geral, é necessário a compreensão do processo de redução/ativação,^{138,224} e experimentos de DRX, resolvidos no tempo e na temperatura é uma ponderosa ferramenta de caracterização estrutural a este respeito.^{216,219,226,227}

Dois diferentes tipos de modelos cinéticos são propostos para a redução de óxidos,^{138,224} – os modelos de *nucleação* (N) e *controlado pela interface* (CI). No modelo N, a geração de pequenos agregados de sítios ativos para a dissociação de H₂ ou *clusters* de uma nova fase (ex.: óxidos reduzidos) é uma etapa determinante na formação do catalisador. De acordo com o primeiro modelo, há duas principais características na cinética para a redução do óxido: 1) a existência de um período de indução e 2) a possibilidade para a autocatálise.

Por outro lado, o modelo controlado pela interface é governado pela rápida formação de uma camada uniforme do óxido reduzido. A fase entre a porção reduzida e a interface do óxido, engloba totalmente o reagente sólido e a taxa de redução do óxido é proporcional à área dessa interface.¹³⁸

No modelo de IC, a fração de óxido reduzida aumenta de forma não linear em função do tempo, sem a presença de um tempo de indução ou autocatálise.^{138,224} As tendências vistas para a redução das diferentes morfologias de CuO se encaixam bem no modelo de nucleação. A existência de um tempo de indução também foi observado em estudos de redução de NiO.^{226,228,229}

Assim, o tempo de indução pode ser associado com a produção de sítios ativos sobre o substrato de óxido com uma alta eficiência de adsorção e dissociação de H₂.^{218,226} Esse é um fator que pode explicar a natureza autocatalítica do processo de redução. Então, depois de uma ampla cobertura de hidrogênio estar disponível na superfície, se inicia uma eficiente remoção de oxigênio a partir do *bulk* ou então a nucleação da nova fase de cobre pode se tornar fator limitante.^{138,228}

Nas condições de redução usadas neste trabalho observou-se que Cu⁺ é um intermediário estável na redução do CuO tanto no ensaios *in situ* de DRX, quanto

por XANES. De acordo com Rodriguez *et al.*,^{218,226} CO também leva a uma transformação direta de Cu à CuO, tornando difícil a geração de Cu⁺ durante a síntese de metanol ($\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) em catalisadores a base de óxido de cobre. Mas moléculas como H₂O e O₂ podem contribuir para a geração de Cu⁺ durante a reforma a vapor do metanol ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$),²²¹ e reforma oxidativa do metanol ($\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{5}{2}\text{H}_2$).²²²

Para a reação de CuO com misturas gasosas H₂/O₂/H₂O, monitoradas por DRX *in situ*, obtêm-se uma combinação de Cu₂O/Cu como o produto final.²¹⁹ Isto é consistente com estudos XANES,^{221,222} que mostram a formação Cu⁺ durante a reforma de metanol sobre catalisadores CuO/ZnO. Outra forma de estabilizar Cu⁺, envolve a deposição de CuO em um suporte que interaja com o óxido. Por consequência, dois ou mesmo três picos de dessorção de água têm sido observados durante a redução de catalisadores de CuO suportados.^{223,230}

Portanto, as interações com um suporte podem acelerar ou diminuir a taxa de redução do CuO. Foi proposto que, em catalisadores CuO/ZnO para a síntese de metanol, a mistura de óxidos acaba por propiciar a formação de Cu⁺ em condições de reação.^{34,231,232} Isso requer interações fortes entre ZnO-CuO, porque ambos, H₂ e CO, têm uma tendência a induzir uma transformação direta de CuO em Cu.²¹⁹

A simples deposição de CuO em ZnO não é suficiente para estabilizar espécies de Cu⁺ e evitar um a conversão de CuO em Cu.^{219,225} Portanto, os resultados apresentados neste trabalho são inovadores até a presente literatura, visto que conseguimos estabilizar Cu⁺, em virtude da morfologia específica, na presença de hidrogênio.

4.2.6 Ensaio catalítico na reação do etanol

Os resultados obtidos para a atividade e seletividade dos catalisadores obtidos neste trabalho são apresentados na tabela 3. A conversão de etanol aumentou durante o intervalo de temperaturas de 225 a 275°C e foi acompanhada por estabilidade na seletividade ao acetaldeído. Os valores da energia de ativação aparente para a formação de acetaldeído foram encontrados a partir da inclinação de um gráfico de Arrhenius, assumindo que a desidrogenação do etanol a acetaldeído foi uma reação de primeira ordem em etanol.

Tabela 3 – Resultados da desidrogenação do etanol em catalisadores de cobre dispersos em sílica obtidos neste trabalho

Catalisador	T(°C)	Atividade (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	Seletividade (%)		
			Acetaldeído	2-Butanona	Acetato de Etila
CuO _{1-x} OR	225	2,1	94	1	5
	250	4,1	93	2	5
	275	6	92	3	5
CuO _{1-x} FB	225	0,7	100	-	-
	250	1,8	100	-	-
	275	3,5	100	-	-
CuO _{1-x} NB	225	1	100	-	-
	250	2,1	100	-	-
	275	4,2	98	-	2

Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho (Volanti, *et al.*, 2011).²¹⁰

O catalisador CuO_{1-x}OR é mais ativo para a desidrogenação e apresenta a energia de ativação mais baixa (54,4 kJ mol⁻¹), enquanto a energia de ativação aparente é de 77,8 kJ mol⁻¹ para CuO_{1-x}FB e 70,9 kJ mol⁻¹ para CuO_{1-x}NB. Os benefícios da utilização de catalisadores CuO para diferenciar morfologia torna-se evidente quando comparamos os valores de TOF para a formação de acetaldeído, medida em 225°C.

O catalisador CuO_{1-x}OR mostra um maior desempenho com TOF de 1,7 s⁻¹ que é atribuído ao aumento da fração de sites de cobre com um baixo número de coordenação que se formaram por meio do controle das formas e estruturas e as estabilidade das espécies de cobre são revelados por XPS e experimentos in situ de XANES. O catalisador que mostrou o segundo maior valor de TOF foram as FBs de CuO (0,4 s⁻¹).

Finalmente, no estudo, os NBs apresentaram o pior desempenho entre as três morfologias com um valor de 0,2 s⁻¹. Diferenças entre as amostras devem-se ao processo de ativação e da extensão de redução imposta por um ambiente redutor. A relação Cu⁰/Cu²⁺ parece influenciar tanto a seletividade do produto e atividade, por exemplo, teores mais elevados para Cu⁰ para a amostra CuO-OR propicia maior atividade na desidrogenação do etanol e criar sítios de cobre com um ambiente que promove reações de condensação e a formação de acetato de etila e 2-butanona.

Uma análise dos espectros de XPS e do TPR convencional dos NRs mostra que o teor de Cu^{2+} para esta morfologia deve ser devido a uma maior interação Cu/SiO_2 que é bastante estável; neste caso, Cu^{2+} não é um sítio ativo catalítico, por isso a menor atividade catalítica.

Recentemente, Lin *et al.*²³³ demonstraram que, em comparação ao aquecimento convencional, o tratamento de micro-ondas aumenta significativamente a atividade e estabilidade de catalisadores de CuO/ZnO para produção de hidrogênio. Assim, o uso da síntese assistida por micro-ondas pode facilitar a criação de novos catalisadores, devido ao peculiar arranjo atômico além de diferentes morfologias. No entanto, o aumento da taxa de aquecimento, de rendimento e seletividade deve ser melhorado de forma significativa, ou as propriedades do produto final tem de ser excepcionais.

4.2.7 Caracterização dos catalisadores após reação com etanol

As caracterizações da morfologia, composição química, superfície e estrutura interna de catalisadores são de grande importância para a síntese de materiais com alta seletividade, alta taxa de conversão, com longos tempos de ciclo favorecido por seu impacto ambiental reduzido. A microscopia eletrônica com seu arsenal de imagens e técnicas espectroscópicas dá acesso às propriedades coletivas e individuais de tais materiais.²³⁴

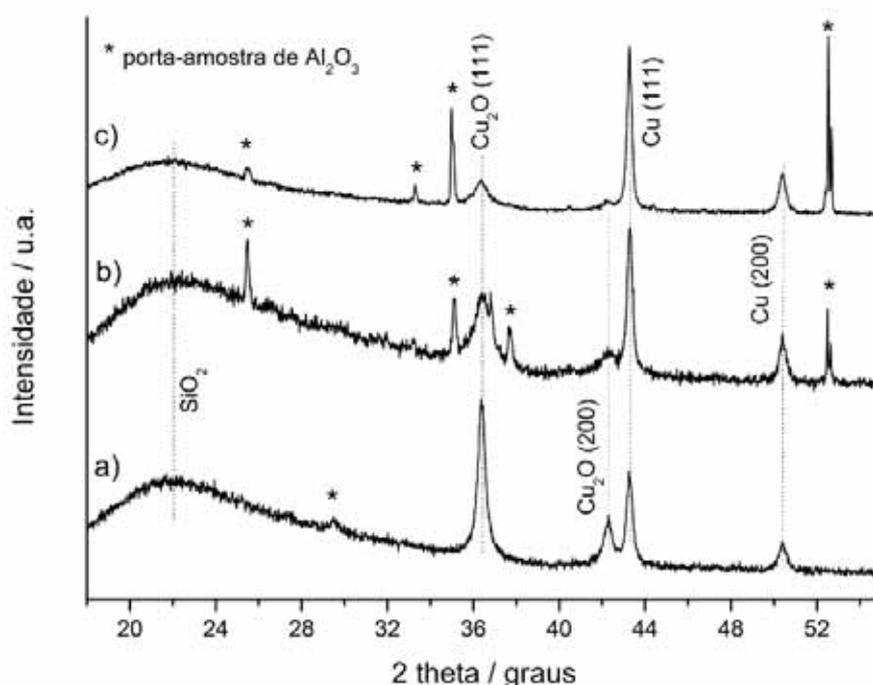
Desde o início da microscopia eletrônica, o seu potencial para revelar os detalhes microscópicos dos catalisadores tem sido explorado. Em 1940, Von Ardenne e Beischer publicaram, possivelmente, o primeiro estudo que descreve a utilidade da microscopia eletrônica de transmissão para extrair informações morfológicas e estruturais sobre catalisadores suportados e não suportados.²³⁵ Turkevich relatou em 1945 o uso do microscópio eletrônico para o estudo de vários catalisadores importantes.²³⁶

A estabilidade das formas sintetizadas não é, contudo, garantida. Em estudos *in situ* de nanopartículas metálicas para aplicações em catálise mostrou-se que a estrutura final do material pode mudar de estado de como foi sintetizado e pode depender das condições encontradas durante a catálise.^{141,221,237,238}

Para nanocristais de cobre suportado em sílica, o suporte tem uma influência desprezível sobre a estrutura. A dinâmica das nanopartículas deve ser incluída na descrição das propriedades catalíticas de nanomateriais. As microscopias eletrônicas de varredura e transmissão oferecem possibilidades para a obtenção das informações estruturais, presença de defeitos, entre outros, adequados em escala atômica.¹⁴⁰

Estudos da literatura mostram que experimentos de XAFS, DRX e FTIR,^{221,238-242} realizados *in situ* em catalisadores Cu/ZnO durante a síntese do metanol indicam que a estrutura e as atividades catalíticas de partículas de cobre são fortemente influenciadas pelo ambiente de gás, ao passo que partículas de cobre suportadas em sílica exibem comportamento diferentes.^{239,241} Uma inspeção a respeito da morfologia, bem como a cristalinidade das partículas ou presença de defeitos logo a após a catálise se faz necessário neste ponto do trabalho. Dessa forma, as amostras de CuO_{1-x}-OR, CuO_{1-x}-FB e CuO_{1-x}-NB foram analisadas por microscopia de varredura e de transmissão após o período de ativação em hidrogênio e de catálise (desidrogenação do etanol).

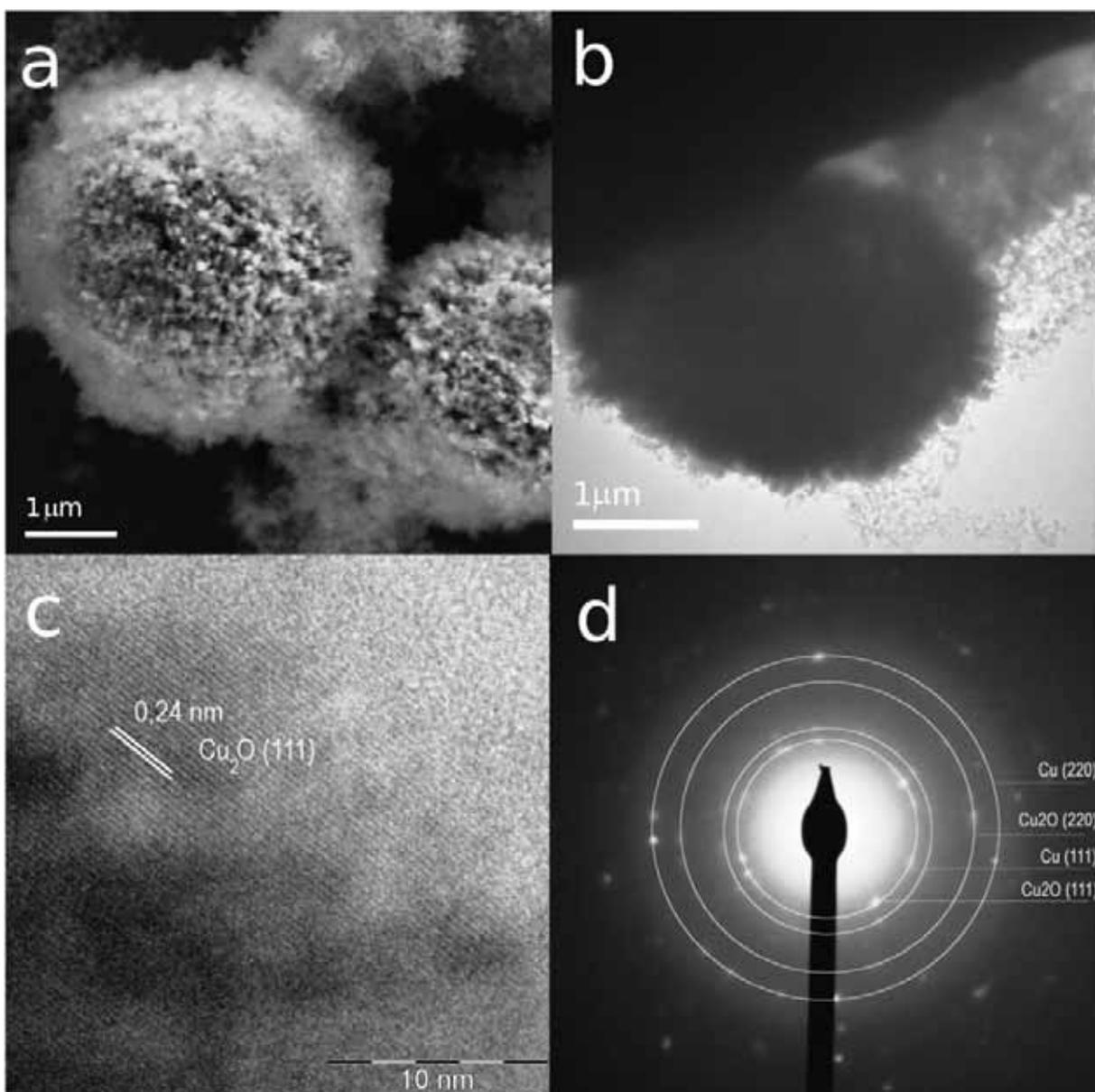
Figura 35 – Difratogramas de raios X obtidos depois do ensaio catalítico de desidrogenação do etanol das amostras, (a) CuO_{1-x}-OR, b) CuO_{1-x}-FB e (c) CuO_{1-x}-NB



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

A figura 35 mostra os difratogramas das três amostras após o ensaio catalítico. Logo, verificou-se somente a presença de cobre reduzido na forma de Cu_2O indicado pelo conjunto de planos (111) e (200) e também cobre metálico, evidenciado pelos planos (111) e (200). Isso indica que no momento da análise as amostras ainda não haviam de reoxidadas à CuO .

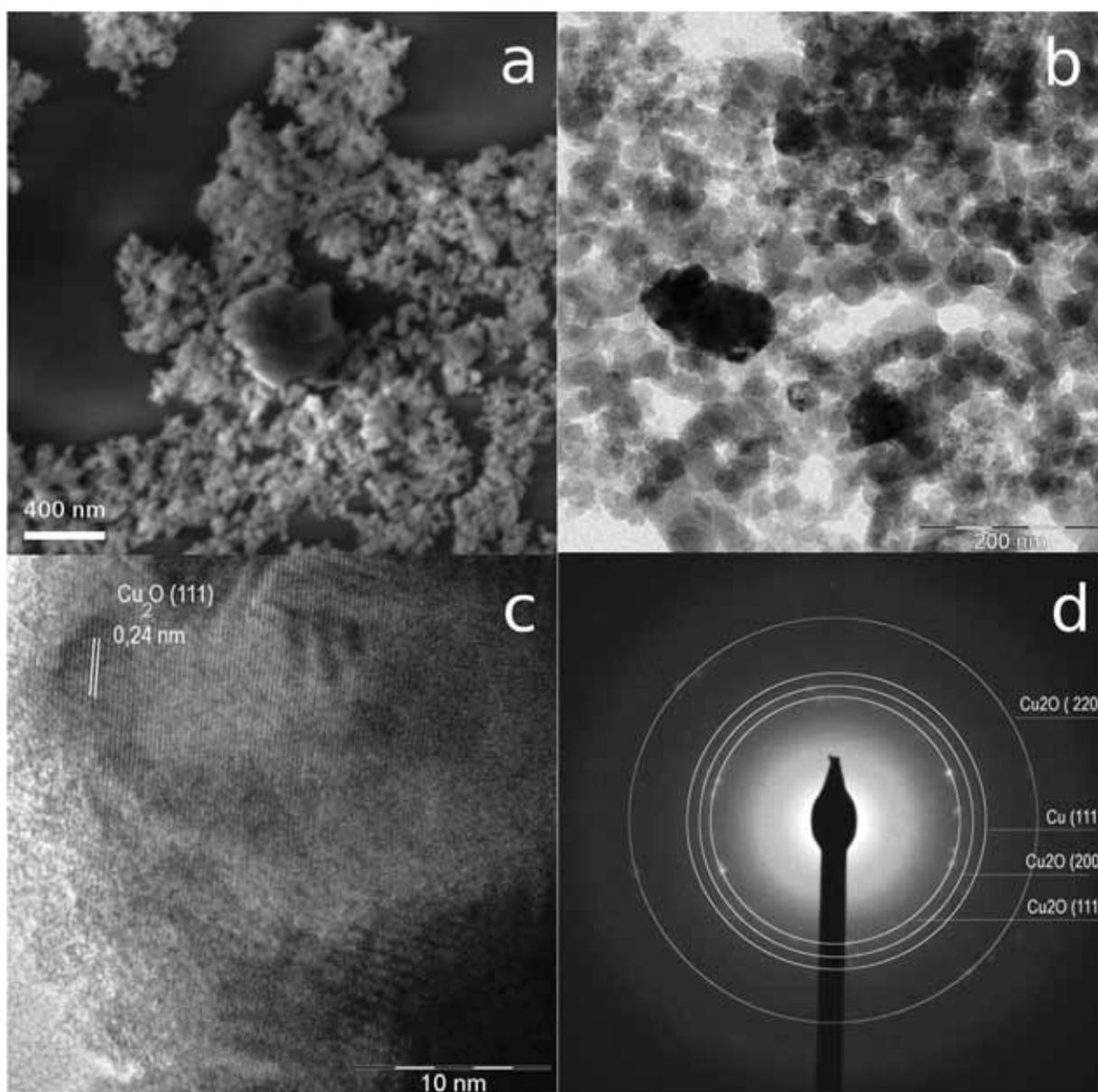
Figura 36 – Imagens de (a) MEV-FEG, (b) MET, (c) MET-AR e (d) SAD da amostra do catalisador $\text{CuO}_{1-x}\text{-OR}$ após reação de desidrogenação do etanol.



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Um exame mais minucioso por técnicas de microscopia eletrônica (MEV-FEG, MET, MET-AR e SAD) acerca da estrutura do catalisador $\text{CuO}_{1-x}\text{-OR}$ após submetido em reação é feito através da figura 36. Inicialmente, por análise de microscopia de varredura (figura 36a) percebe-se que a morfologia do catalisador já não é mais a mesma.

Figura 37 – Imagens de (a) MEV-FEG, (b) MET, (c) MET-AR e (d) SAD da amostra do catalisador $\text{CuO}_{1-x}\text{-FB}$ após reação de desidrogenação do etanol.



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Entretanto, ainda conserva sua estrutura esférica, mas com as pontas iniciais menos evidentes, como também pode ser visto na figura 36b. Coerentemente com o resultado de DRX, a morfologia final é constituída por Cu_2O de acordo com a imagem de MET-AR (figura 36c) em que a distância interplanar de 0,24nm refere-se ao plano (111) deste óxido. Como se vê na figura 36d, encontramos os planos difratados inerentes ao cobre metálico (200) e (111) e também referentes ao Cu_2O , pelos planos (111) e (200).

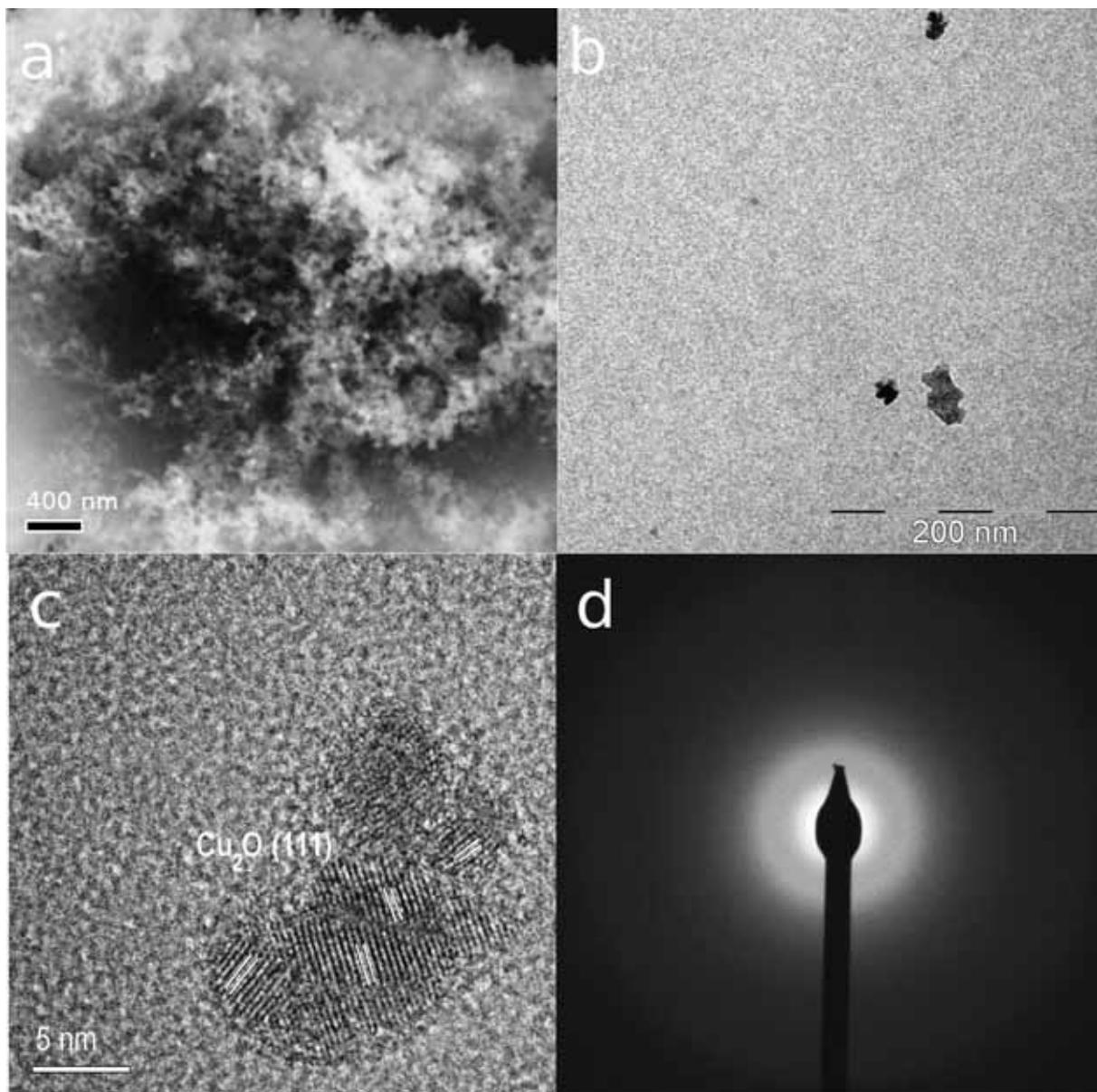
A morfologia do catalizador CuO_{1-x} -FB alterou-se por completo, já que as fibras de CuO se colapsaram durante o tratamento térmico durante o processo de redução e/ou depois da reação com etanol, como mostra a figura 37a e b. Da mesma forma que indicou o DRX, podemos indexar a franjas atômicas do Cu_2O (111) pela distância interplanar de 0,24 nm (figura 37c). Por fim, o padrão de difração de um policristal, da amostra CuO_{1-x} -FB pós-catálise, indicou que a estrutura final é constituída por cobre metálico (111) e principalmente por Cu_2O ao difratar os seguintes planos – (220), (200) e (111).

Claro está que, expondo-se as nanopartículas em reação, numa temperatura superior ou próxima a 250°C elas tendem a crescer e perder sua morfologia inicial. Assim, como esperado, os nanobastões se converteram em nanoesferas dispersas em sílica (figura 38a), mas como também podem se aglomerar, formando um novo cristal disforme (figura 38b).

A presença desses defeitos fica ainda mais evidente ao analisar a imagem de MEV-AR, mostrada na figura 38c. É possível indexar nesta última figura o plano (111) do Cu_2O . O padrão de difração de elétrons é semelhante à de uma amostra amorfa, como mostra a figura 38d, num padrão de difração típico de nanopartículas, que neste caso é realçado pela presença de sílica amorfa.

A manutenção da morfologia após os processos de redução em H_2 e a sua aplicação em reação de etanol é extremamente difícil, já que a reatividade das faces expostas de cada morfologia é muito grande. Contudo, a morfologia diferenciada pode induzir a formação de sítios ativos diferentes em cada estrutura específica. A frequência de reação distintas em cada partícula pode ser um indicativo desse tipo sensibilidade à estrutura do catalisador.

Figura 38 – Imagens de (a) MEV-FEG, (b) MET, (c) MET-AR e (d) SAD da amostra do catalisador $\text{CuO}_{1-x}\text{-NB}$ após reação de desidrogenação do etanol.



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Coletamos como resultado, por exemplo, que a morfologia do tipo OR se mostrou mais estável, dentre as três analisadas, mesmo em condições de reação. Fica evidente também que os sítios ativos são gerados durante o processo de redução e reação catalítica. Esses estudos podem fornecer informações importantes sobre a concentração de diferentes tipos de sítios ativos de superfície (cantos, degraus, etc) em várias condições de ativação e reação.

5 CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS

Os resultados deste trabalho permitem concluir que a hipótese de que os efeitos dos parâmetros envolvidos no controle da morfologia dos produtos de CuO como, por exemplo, o aquecimento via micro-ondas e o efeito do solvente e da base química no meio reacional é confirmada.

De acordo com resultados combinados de MEV-FEG, MET, MET-AR e SAD se verificaram que as morfologias das estruturas produzidas por método assistido por micro-ondas estão relacionadas com o processo de coalescência orientada na mesoescala. De fato, a minimização de áreas de com faces superficiais de alta energia, promovida pelo processo de crescimento preferencial, pode ser um complemento na energia para a formação do CuO.

Foi mostrado um resultado inédito de como se formam morfologias do tipo ouriços-do-mar na mesoescala, indicando que estas estruturas não são ocas, em virtude de seu núcleo policristalinos de onde emergem placas também cristalinas no final do processo via uma automontagem 3D de nanocristais de CuO.

Este estudo deverá fornecer uma contribuição para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas de catalisadores à base de cobre. Espera-se que os avanços na compreensão da cinética de redução do cobre sejam aplicáveis em áreas da catálise heterogênea além de indicar o importante potencial de materiais nanoestruturados para realizações tecnológicas.

As técnicas *in situ* combinadas (DRX e XANES) foram elucidativas para evidenciar que as morfologias podem estabilizar tipos diferentes de espécies de cobre durante a redução e/ou reoxidação. Foram encontrados aqui resultados inéditos aos publicados literatura e atribui-se isso à forma peculiar das morfologias que conduzem interações diferentes entre os *clusters* de CuO, este comportamento é importante e pode ser usado no *design* de novos catalisadores.

A reação de desidrogenação serviu como modelo para diferenciar as amostras quanto à frequência de reação e também e quanto à seletividade. A amostra com morfologia de ouriços-do-mar foi extremamente seletiva na produção do acetaldeído e conseqüentemente na produção de hidrogênio, que foi superior à atividade catalítica das outras estruturas (FB e NB) aqui relatadas. Logo, pode-se fazer supor que as espécies Cu^+/Cu^0 seriam tipos de *clusters* essenciais na quebra da ligação C-O, provocando a desidrogenação do etanol.

Foi possível verificar que estes tipos de morfologias podem se colapsar quando submetidos em tratamentos de ativação do catalisador, ou até mesmo nas reações catalíticas, mas a *memória* dos cristais primordiais podem gerar sítios ativos diferentes para cada tipo de morfologia. Em outras palavras, o catalisador redesenha-se durante todo o processo de catálise.

Assim, estes resultados permitem concluir que se tem um potencial de inovação no desenvolvimento de catalisadores altamente ativos e seletivos para uma ampla variedade de diferentes reações catalíticas.

Ainda existem mais pontos de estudos que ainda merecem ser investigados em trabalhos futuros. Dessa forma, destacam-se algumas proposições para a continuação do estudo desenvolvido neste trabalho:

- Aplicar a técnica espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) para caracterizar *in situ* as reações que ocorrem na superfície dos catalisadores. Por exemplo, a adsorção da molécula de CO, com análise por espectroscopia de infravermelho com a intenção de obter a informação referentes à composição Cu^+/Cu^0 e caracterizar o estado eletrônico do cobre por intermédio da vibração Cu-CO.
- Realizar medidas de modulação do coeficiente de absorção em energias próximas ou acima de uma borda de absorção de raios X (EXAFS) dos catalisadores na borda do cobre para estimar a coordenação atômica local de cada morfologia e obter assim, mais informações a respeito da configuração eletrônica e geométrica dos *clusters* de cobre.
- Investigar as propriedades químicas das espécies precursoras do tipo $[\text{Cu}(\text{OH})_{x-1}(\text{H}_2\text{O})_{n-x+1}]^{3-x}$, de suas soluções e dos correspondentes aglomerados por cálculos de estrutura eletrônica em nível *ab initio* (DFT/B3LYP) no âmbito do modelo misto de solvatação (discreto + contínuo).
- Testar essas morfologias em diferentes reações como, por exemplo, deslocamento água-gás.
- Testar essas morfologias obtidas como sensores de gás, com os seguintes objetivos – (a) caracterizar as estruturas cristalinas dos sólidos formados na síntese e espécies químicas presentes na superfície, (b) analisar a resposta

elétrica desses óxidos frente a diferentes gases (oxidantes e redutores) e em diferentes concentrações e temperaturas, (c) monitorar *in situ* e entender as principais reações químicas e espécies adsorvidas na superfície dos óxidos e (d) propor um modelo do mecanismo de sensibilidade de gás nos óxidos sintetizados e (e) realizar medidas XANES *concomitantes* às medidas elétricas dos sensores.

6 REFERÊNCIAS

- 1 WHITESIDES, G. M.; GRZYBOWSKI, B. Self-assembly at all scales. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2418-2421, 2002.
- 2 NIEDERBERGER, M.; CÖLFEN, H. Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 28, p. 3271-3287, 2006.
- 3 CHENG, Z.; WANG, S.; WANG, Q.; GENG, B. A facile solution chemical route to self-assembly of CuS ball-flowers and their application as an efficient photocatalyst. **CrystEngComm**, v. 12, n. 1, p. 144-149, 2010.
- 4 ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M.; SMARSLY, B. Self-assembly in inorganic and hybrid systems: beyond the molecular scale. **Dalton Transactions**, v.10 n. 1, p. 18-24, 2008.
- 5 CHOWDHURI, A.; GUPTA, V.; SREENIVAS, K.; KUMAR, R.; MOZUMDAR, S.; PATANJALI, P. K. Response speed of SnO₂-based H₂S gas sensors with CuO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 7, p. 1180-1182, 2004.
- 6 ZHENG, S. F.; HU, J. S.; ZHONG, L. S.; SONG, W. G.; WAN, L. J.; GUO, Y. G. Introducing dual functional CNT networks into CuO nanomicrospheres toward superior electrode materials for lithium-ion batteries. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 11, p. 3617-3622, 2008.
- 7 GAO, F.; PANG, H.; XU, S.; LU, Q. Copper-based nanostructures: promising antibacterial agents and photocatalysts. **Chemical Communications**, v. n. 24, p. 3571-3573, 2009.
- 8 ÁGUILA, G.; GRACIA, F.; CORTÉS, J.; ARAYA, P. Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 3-4, p. 325-338, 2008.
- 9 HUANG, W.; RICHERT, R. The physics of heating by time-dependent fields: microwaves and water revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.112, n. 32, p. 9909-9913, 2008.
- 10 CONNER, W. C.; TOMPSETT, G. A. How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? **The Journal of Physical Chemistry B**, v.112, n. 7, p. 2110-2118, 2008.
- 11 MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.
- 12 NEWALKAR, B. L.; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of micropore-free mesoporous silica, SBA-15, under microwave-hydrothermal conditions. **Chemical Communications**, v. n. 16, p. 1774-1775, 2002.

- 13 MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis of fine micro-sized BaZrO₃ powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 2, p. 833-839, 2009.
- 14 ZHANG, L.; CAO, X-F.; MA, Y-L.; CHEN, X-T.; XUE, Z-L. Microwave-assisted solution-phase preparation and growth mechanism of FeMoO₄ hierarchical hollow spheres. **CrystEngComm**, v. 12, n. 1, p. 207-210, 2010.
- 15 CHOUDHARY, T. V.; GOODMAN, D. W. Oxidation catalysis by supported gold nano-clusters. **Topics in Catalysis**, v. 21, n. 1-3, p. 25-34, 2002.
- 16 HVOLBAEK, B.; JANSSENS, T. V. W.; CLAUSEN, B. S.; FALSIG, H.; CHRISTENSEN, C. H.; NØRSKOV, J. K. Catalytic activity of Au nanoparticles. **Nano Today**, v. 2, n. 4, p. 14-18, 2007.
- 17 GOODMAN, D. W. Chemistry - precious little catalyst. **Nature**, v. 454, n. 7207, p. 948-949, 2008.
- 18 HASHMI, A. S. K. Catalysis - raising the gold standard. **Nature**, v. 449, n. 7160, p. 292-293, 2007.
- 19 SOMORJAI, G. A.; FREI, H.; PARK, J. Y. Advancing the frontiers in nanocatalysis, biointerfaces, and renewable energy conversion by innovations of surface techniques. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 46, p. 16589-16605, 2009.
- 20 CORMA, A.; GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 2096-2126, 2008.
- 21 SOMORJAI, G. A.; TAO, F.; PARK, J. Y. The nanoscience revolution: merging of colloid science, catalysis and nanoelectronics. **Topics in Catalysis**, v. 47, n. 1-2, p. 1-14, 2008.
- 22 CÖLFEN, H.; MANN, S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 21, p. 2350-2365, 2003.
- 23 PARK, S.; LIM, J. H.; CHUNG, S. W.; MIRKIN, C. A. Self-assembly of mesoscopic metal-polymer amphiphiles. **Science**, v. 303, n. 5656, p. 348-351, 2004.
- 24 ANTONIETTI, M.; OZIN, G. A. Promises and problems of mesoscale materials chemistry or why meso? **Chemistry: A European Journal**, v. 10, n. 1, p. 29-41, 2004.
- 25 ZHANG, X.; CORMA, A. Supported gold(III) catalysts for highly efficient three-component coupling reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 23, p. 4358-4361, 2008.
- 26 RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p. 259-267, 2008.

- 27 ABAD, A.; CONCEPCIÓN, P.; CORMA, A.; GARCÍA, H. A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 26, p. 4066-4069, 2005.
- 28 DOMAGALA, M. E.; CAMPBELL, C. T. The mechanism of CO oxidation over Cu (110) - effect of CO gas energy. **Catalysis Letters**, v. 9, n. 1-2, p. 65-70, 1991.
- 29 SZANYI, J.; GOODMAN, D. W. CO oxidation on a Cu (100) catalyst. **Catalysis Letters**, v. 21, n. 1-2, p. 165-174, 1993.
- 30 SZANYI, J.; GOODMAN, D. W. Surface science and kinetic - studies on model Cu/Rh (100). **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 75, n.1, p. 1599-1602, 1993.
- 31 FAJÍN, J. L. C.; CORDEIRO, M. N. D. S.; ILLAS, F.; GOMES, J. R. B. Influence of step sites in the molecular mechanism of the water gas shift reaction catalyzed by copper. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 1, p. 131-141, 2009.
- 32 GAWADE, P.; MIRKELAMOGLU, B.; OZKAN, U. S. The role of support morphology and impregnation medium on the water gas shift activity of ceria-supported copper catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 42, p. 18173-18181, 2010.
- 33 KNAPP, R.; WYRZGOL, S. A.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Water-gas shift catalysts based on ionic liquid mediated supported Cu nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 2, p. 280-291, 2010.
- 34 KLIER, K. Methanol synthesis. **Advances in Catalysis**, v. 31, n. p. 243-313, 1982.
- 35 IWASA, N.; TAKEZAWA, N. Reforming of ethanol - dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalysts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 64, n. 9, p. 2619-2623, 1991.
- 36 INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S.; ICHIKAWA, N. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 216, n. 1, p. 147-156, 2004.
- 37 CORTRIGHT, R. D.; SANCHEZ-CASTILLO, M.; DUMESIC, J. A. Conversion of biomass to 1,2-propanediol by selective catalytic hydrogenation of lactic acid over silica-supported copper. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 4, p. 353-359, 2002.
- 38 MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.
- 39 CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. **Mesocrystals and nonclassical crystallization**. Chichester: John Wiley & Sons, 2008.
- 40 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.

- 41 VOLMER, M.; ESTERMANN, L. Mechanism of molecular separation in crystals. **Zeitschrift Fur Physik**, v. 7, n.1, p. 13-17, 1921.
- 42 KOSSEL, W. The energetics of surface procedures. **Annalen Der Physik**, v. 21, n. 5, p. 457-480, 1934.
- 43 BURTON, W. K.; CABRERA, N.; FRANK, F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 243, n. 866, p. 299-358, 1951.
- 44 WILLIAMS, E. D.; BARTELT, N. C. Thermodynamics of surface-morphology. **Science**, v. 251, n. 4992, p. 393-400, 1991.
- 45 MANN, S. The chemistry of form. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 19, p. 3393-3406, 2000.
- 46 MANN, S.; ARCHIBALD, D. D.; DIDYMUS, J. M.; DOUGLAS, T.; HEYWOOD, B. R.; MELDRUM, F. C.; REEVES, N. J. Crystallization at inorganic-organic interfaces: biominerals and biomimetic synthesis. **Science**, v. 261, n. 5126, p. 1286-1292, 1993.
- 47 TSORTOS, A.; OHKI, S.; ZIEBA, A.; BAIER, R. E.; NANCOLLAS, G. H. The dual role of fibrinogen as inhibitor and nucleator of calcium phosphate phases: the importance of structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 177, n. 1, p. 257-262, 1996.
- 48 WULFF, G. On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces. **Zeitschrift Fur Kristallographie Und Mineralogie**, v. 34, n. 5, p. 449-530, 1901.
- 49 SONG, R-Q.; CÖLFEN, H. Additive controlled crystallization. **CrystEngComm**, v. 13, n. 5, p. 1249-1276, 2011.
- 50 STROPPIA, D. G.; MONTORO, L. A.; BELTRÁN, A.; CONTI, T. G.; SILVA, R. O. da; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; RAMIREZ, A. J. Unveiling the chemical and morphological features of Sb-SnO₂ nanocrystals by the combined use of high-resolution transmission electron microscopy and ab initio surface energy calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 40, p. 14544-14548, 2009.
- 51 LI, M.; SCHNABLEGGER, H.; MANN, S. Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization. **Nature**, v. 402, n. 6760, p. 393-395, 1999.
- 52 NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. **Chemistry: A European Journal**, v. 12, n. 28, p. 7282-7302, 2006.
- 53 SHEN, P.; FAHN, Y. Y.; SU, A. C. Imperfect oriented attachment: accretion and defect generation of hexagonal inorganic-surfactant nanoparticles. **Nano Letters**, v. 1, n. 6, p. 299-303, 2001.

- 54 CÖLFEN, H. Crystallization and formation mechanisms of nanos ructures. **Nanoscale**, v. 2, n. 11, p. 2326-2327, 2010.
- 55 CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 35, p. 5576-5591, 2005.
- 56 ZHOU, L.; O'BRIEN, P. Mesocrystals: a new class of solid materials. **Small**, v. 4, n. 10, p. 1566-1574, 2008.
- 57 HSU, W. P.; RONNQUIST, L.; MATIJEVIC, E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds. 2. Cerium(IV). **Langmuir**, v. 4, n. 1, p. 31-37, 1988.
- 58 LEE, S. H.; HER, Y. S.; MATIJEVIC, E. Preparation and growth mechanism of uniform colloidal copper oxide by the controlled double-jet precipitation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 186, n. 1, p. 193-202, 1997.
- 59 ZHANG, Z. P.; SUN, H. P.; SHAO, X. Q.; LI, D. F.; YU, H. D.; HAN, M. Y. Three-dimensionally oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 42-47, 2005.
- 60 BILECKA, I.; HINTENNACH, A.; DJERDJ, I.; NOVAK, P.; NIEDERBERGER, M. Efficient microwave-assisted synthesis of LiFePO_4 mesocrystals with high cycling stability. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 29, p. 5125-5128, 2009.
- 61 CAO, Y.; FAN, J.; BAI, L.; HU, P.; YANG, G.; YUAN, F.; CHEN, Y. Formation of cubic Cu mesocrystals by a solvothermal reaction. **CrystEngComm**, v. 12, n. 11, p. 3894-3899, 2010.
- 62 SILVA, R. O. da; GONÇALVES, R. H.; STROPPIA, D. G.; RAMIREZ, A. J.; LEITE, E. R. Synthesis of recrystallized anatase TiO_2 mesocrystals with Wulff shape assisted by oriented attachment. **Nanoscale**, v. 3, n. 4, p. 1910-1916, 2011.
- 63 XU, A. W.; ANTONIETTI, M.; CÖLFEN, H.; FANG, Y. P. Uniform hexagonal plates of vaterite CaCO_3 mesocrystals formed by biomimetic mineralization. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 7, p. 903-908, 2006.
- 64 FORSYTH, J. B.; HULL, S. The effect of hydrostatic-pressure on the ambient-temperature structure of CuO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3, n. 28, p. 5257-5261, 1991.
- 65 HOA, N. D.; QUY, N. V.; TUAN, M. A.; HIEU, N. V. Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 42, n. 2, p. 146-149, 2009.
- 66 KIM, Y-S.; HWANG, I-S.; KIM, S-J.; LEE, C-Y.; LEE, J-H. CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, n. 1, p. 298-303, 2008.

- 67 FRIETSCH, M.; ZUDOCK, F.; GOSCHNICK, J.; BRUNS, M. CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 65, n. 1-3, p. 379-381, 2000.
- 68 DAI, P. C.; MOOK, H. A.; AEPPLI, G.; HAYDEN, S. M.; DOGAN, F. Resonance as a measure of pairing correlations in the high T_c superconductor YBa₂Cu₃O_{6.6}. **Nature**, v. 406, n. 6799, p. 965-968, 2000.
- 69 CHANG, F. W.; YANG, H. C.; ROSELIN, L. S.; KUO, W. Y. Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange. **Applied Catalysis A: General**, v. 304, n. 1, p. 30-39, 2006.
- 70 NISHIGUCHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; SHEN, W.-J.; IMAMURA, S. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1-2, p. 273-277, 2005.
- 71 BANDARA, J.; GUASAQUILLO, I.; BOWEN, P.; SOARE, L.; JARDIM, W. F.; KIWI, J. Photocatalytic storing of O₂ as H₂O₂ mediated by high surface area CuO. Evidence for a reductive-oxidative interfacial mechanism. **Langmuir**, v. 21, n. 18, p. 8554-8559, 2005.
- 72 BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible High-T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. **Zeitschrift Fur Physik B: Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189-193, 1986.
- 73 JIANG, X. C.; HERRICKS, T.; XIA, Y. N. CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air. **Nano Letters**, v. 2, n. 12, p. 1333-1338, 2002.
- 74 WANG, W. Z.; ZHAN, Y. J.; WANG, X. S.; LIU, Y. K.; ZHENG, C. L.; WANG, G. H. Synthesis and characterization of CuO nanowhiskers by a novel one-step, solid-state reaction in the presence of a nonionic surfactant. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 6, p. 1093-1100, 2002.
- 75 GUAN, L.; PANG, H.; WANG, J.; LU, Q.; YIN, J.; GAO, F. Fabrication of novel comb-like Cu₂O nanorod-based structures through an interface etching method and their application as ethanol sensors. **Chemical Communications**, v. 46, n. 37, p. 7022-7024, 2010.
- 76 JIA, W.; GUO, M.; ZHENG, Z.; YU, T.; WANG, Y.; RODRIGUEZ, E. G.; LEI, Y. Vertically aligned CuO nanowires based electrode for amperometric detection of hydrogen peroxide. **Electroanalysis**, v. 20, n. 19, p. 2153-2157, 2008.
- 77 GU, A. X.; WANG, G. F.; ZHANG, X. J.; FANG, B. Synthesis of CuO nanoflower and its application as a H₂O₂ sensor. **Bulletin of Materials Science**, v. 33, n. 1, p. 17-20, 2010.
- 78 ZHANG, X.; GU, A.; WANG, G.; WEI, Y.; WANG, W.; WU, H.; FANG, B. Fabrication of CuO nanowalls on Cu substrate for a high performance enzyme-free glucose sensor. **CrystEngComm**, v. 12, n. 4, p. 1120-1126, 2010.

79 REITZ, E.; JIA, W.; GENTILE, M.; WANG, Y.; LEI, Y. CuO nanospheres based nonenzymatic glucose sensor. **Electroanalysis**, v. 20, n. 22, p. 2482-2486, 2008.

80 LIAO, L.; ZHANG, Z.; YAN, B.; ZHENG, Z.; BAO, Q. L.; WU, T.; LI, C. M.; SHEN, Z. X.; ZHANG, J. X.; GONG, H.; LI, J. C.; YU, T. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. **Nanotechnology**, v. 20, n. 8, p. 2009.

81 BEDI, R. K.; SINGH, I. Room-temperature ammonia sensor based on cationic surfactant-assisted nanocrystalline CuO. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 5, p.1361-1368, 2010.

82 HU, X.; COOK, S.; WANG, P.; HWANG, H.-M. *In vitro* evaluation of cytotoxicity of engineered metal oxide nanoparticles. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 3070-3072, 2009.

83 TORRES, A.; RUALES, C.; PULGARIN, C.; AIMABLE, A.; BOWEN, P.; SARRIA, V.; KIWI, J. Innovative high-surface-area CuO pretreated cotton effective in bacterial inactivation under visible light. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 9, p. 2547-2552, 2010.

84 QI, L. F.; XU, Z. R.; JIANG, X.; HU, C. H.; ZOU, X. F. Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 16, p. 2693-2700, 2004.

85 PASCHOALINO, M.; GUEDES, N. C.; JARDIM, W.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J. A.; BOWEN, P.; KIWI, J. Inactivation of E. coli mediated by high surface area CuO accelerated by light irradiation >360 nm. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 199, n. 1, p. 105-111, 2008.

86 PARK, J. C.; KIM, J.; KWON, H.; SONG, H. Gram-scale synthesis of Cu₂O nanocubes and subsequent oxidation to CuO hollow nanostructures for lithium-ion battery anode materials. **Advanced Materials**, v. 21, n. 7, p. 803-807, 2009.

87 XIANG, J. Y.; TU, J. P.; ZHANG, L.; ZHOU, Y.; WANG, X. L.; SHI, S. J. Self-assembled synthesis of hierarchical nanostructured CuO with various morphologies and their application as anodes for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 1, p. 313-319, 2010.

88 SIPR, O.; SIMUNEK, A.; BOCHAROV, S.; KIRCHNER, T.; DRAGER, G. Polarized CuK edge XANES spectra of CuO - theory and experiment. **Journal of Synchrotron**, v.112, n. 8, p. 235-237, 2001.

89 ZHANG, Y. G.; WANG, S. T.; LI, X. B.; CHEN, L. Y.; QIAN, Y. T.; ZHANG, Z. D. CuO shuttle-like nanocrystals synthesized by oriented attachment. **Journal of Crystal Growth**, v. 291, n. 1, p. 196-201, 2006.

90 XU, H. L.; WANG, W. Z.; ZHU, W.; ZHOU, L.; RUAN, M. L. Hierarchical-oriented attachment: from one-dimensional Cu(OH)₂ nanowires to two-dimensional CuO nanoleaves. **Crystal Growth & Design**, v. 7, n. 12, p. 2720-2724, 2007.

- 91 XU, Y.; CHEN, D.; JIAO, X. Fabrication of CuO prickly microspheres with tunable size by a simple solution route. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 28, p. 13561-13566, 2005.
- 92 YU, L. G.; ZHANG, G. M.; WU, Y.; BAI, X.; GUO, D. Z. Cupric oxide nanoflowers synthesized with a simple solution route and their field emission. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 12, p. 3125-3130, 2008.
- 93 YU, H. G.; YU, J. G.; LIU, S. W.; MANN, S. Template-free hydrothermal synthesis of CuO/Cu₂O composite hollow microspheres. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 17, p. 4327-4334, 2007.
- 94 CHANG, Y.; TEO, J. J.; ZENG, H. C. Formation of colloidal CuO nanocrystallites and their spherical aggregation and reductive transformation to hollow Cu₂O nanospheres. **Langmuir**, v. 21, n. 3, p. 1074-1079, 2005.
- 95 ZHU, J.; BI, H.; WANG, Y.; WANG, X.; YANG, X.; LU, L. Synthesis of flower-like CuO nanostructures via a simple hydrolysis route. **Materials Letters**, v. 61, n. 30, p. 5236-5238, 2007.
- 96 HE, Y. J. A novel solid-stabilized emulsion approach to CuO nanostructured microspheres. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 1, p. 190-195, 2007.
- 97 HONG, J.; LI, J.; NI, Y. Urchin-like CuO microspheres: synthesis, characterization, and properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1-2, p. 610-615, 2009.
- 98 JIAO, H. Sea urchin-like and plates CuO nanostructured prepared by simple thermal decomposition process. **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 40, n. 9, p. 690-694, 2010.
- 99 LI, J.-Y.; XIONG, S.; PAN, J.; QIAN, Y. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of urchin-like core-shell copper oxide nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 9645-9650, 2010.
- 100 VASEEM, A.; URNAR, A.; KIM, S. H.; AL-HAJRY, A.; HAHN, Y. B. Growth and structural properties of CuO urchin-like and sheet-like structures prepared by simple solution process. **Materials Letters**, v. 62, n. 10-11, p. 1659-1662, 2008.
- 101 XU, L.; SITHAMBARAM, S.; ZHANG, Y.; CHEN, C.-H.; JIN, L.; JOESTEN, R.; SUIB, S. L. Novel urchin-like CuO synthesized by a facile reflux method with efficient olefin epoxidation catalytic performance. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 7, p. 1253-1259, 2009.
- 102 LIU, B.; ZENG, H. C. Mesoscale organization of CuO nanoribbons: formation of "dandelions". **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 26, p. 8124-8125, 2004.
- 103 CHANG, Y.; ZENG, H. C. Controlled synthesis and self-assembly of single-crystalline CuO nanorods and nanoribbons. **Crystal Growth & Design**, v. 4, n. 2, p. 397-402, 2004.

- 104 ZHANG, Q.; LIU, S. J.; YU, S. H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 191-207, 2009.
- 105 LIU, J. P.; HUANG, X. T.; LI, Y. Y.; SULIEMAN, K. M.; HE, X.; SUN, F. L. Self-assembled CuO monocrystalline nanoarchitectures with controlled dimensionality and morphology. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 7, p. 1690-1696, 2006.
- 106 CAO, M. H.; HU, C. W.; WANG, Y. H.; GUO, Y. H.; GUO, C. X.; WANG, E. B. A controllable synthetic route to Cu, Cu₂O, and CuO nanotubes and nanorods. **Chemical Communications**, v. 8, n. 15, p. 1884-1885, 2003.
- 107 CAO, M. H.; WANG, Y. H.; GUO, C. X.; QI, Y. J.; HU, C. W.; WANG, E. B. A simple route towards CuO nanowires and nanorods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 7, p. 824-828, 2004.
- 108 NI, Y.; LI, H.; JIN, L.; HONG, J. Synthesis of 1D Cu(OH)₂ nanowires and transition to 3D CuO microstructures under ultrasonic irradiation, and their electrochemical property. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 9, p. 3868-3873, 2009.
- 109 ZHANG, Y. C.; TANG, J. Y.; WANG, G. L.; ZHANG, M.; HU, X. Y. Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. **Journal of Crystal Growth**, v. 294, n. 2, p. 278-282, 2006.
- 110 DAWSON, W. J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n. 10, p. 1673-1678, 1988.
- 111 YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2085-2103, 2008.
- 112 BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing**. Park Ridge: Noyes Publications, 2001.
- 113 YOSHIMURA, M. Powder-less processing for nano-structured bulk ceramics: realization of direct fabrication from solutions and/or melts. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 1335, p. 888-895, 2006.
- 114 KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, 1992.
- 115 YU, S. H. Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 109, n. 5, p. 65-75, 2001.
- 116 VOLANTI, D. P.; ORLANDI, M. O.; ANDRES, J.; LONGO, E. Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly. **CrystEngComm**, v. 12, n. 6, p. 1696-1699, 2010.
- 117 HU, Y.; ZHANG, Y.; TANG, Y. One-step hydrothermal synthesis of surface organosilanized nanozeolite under microwave irradiation. **Chemical Communications**, v. 46, n. 22, p. 3875-3877, 2010.

- 118 SHAPOREV, A. S.; IVANOV, V. K.; BARANCHIKOV, A. E.; TRET'YAKOV, Y. D. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ZnO. **Inorganic Materials**, v. 43, n. 1, p. 35-39, 2007.
- 119 KOMARNENI, S.; LI, Q. H.; ROY, R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, n. 12, p. 1903-1906, 1994.
- 120 KOMARNENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. **Current Science**, v. 85, n. 12, p. 1730-1734, 2003.
- 121 CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.
- 122 HUANG, J. R.; XIONG, Z. X.; FANG, C.; FENG, B. L. Hydrothermal synthesis of Ba₂Ti₉O₂₀ nano-powder for microwave ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 99, n. 1-3, p. 226-229, 2003.
- 123 WILSON, G. J.; MATIJASEVICH, A. S.; MITCHELL, D. R. G.; SCHULZ, J. C.; WILL, G. D. Modification of TiO₂ for enhanced surface properties: finite ostwald ripening by a microwave hydrothermal process. **Langmuir**, v. 22, n. 5, p. 2016-2027, 2006.
- 124 BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358-1374, 2010.
- 125 BAGHURST, D. R.; MINGOS, D. M. P. Superheating effects associated with microwave dielectric heating. **Journal of the Chemical Society - Chemical Communications**, v.6, n. 9, p. 674-677, 1992.
- 126 GALEMA, S. A. Microwave chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 26, n. 3, p. 233-238, 1997.
- 127 GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 3, p. 213-223, 1998.
- 128 GERLING, J. E. Microwave-oven power - a technical review. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 22, n. 4, p. 199-207, 1987.
- 129 KAPPE, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 6, p. 1127-1139, 2008.
- 130 BARBOZA, A.; CRUZ, C.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Heating in microwave ovens/developing of basic concepts. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

- 131 STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave athermal effects in chemistry: a myth's autopsy .1. Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 31, n. 2, p. 87-100, 1996.
- 132 DALLINGER, D.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2563-2591, 2007.
- 133 LOUPY, A. **Microwaves in organic synthesis**. 2nd ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2006.
- 134 BEECK, O. Hydrogenation catalysts. **Discussions of the Faraday Society**, v. 2, n. 8, p. 118-128, 1950.
- 135 TAYLOR, G. F.; THOMSON, S. J.; WEBB, G. Radiochemical studies of chemisorption and catalysis. 8. Behavior of ^{14}C -ethylene and tritium adsorbed on alumina-supported palladium rhodium and platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 12, n. 2, p. 191-195, 1968.
- 136 SOMORJAI, G. A.; JOYNER, R. W.; LANG, B. Reactivity of low index (111) and (100) and stepped platinum single-crystal surfaces. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, v. 331, n. 1586, p. 335-336, 1972.
- 137 ERTL, G. Reactions at surfaces: from atoms to complexity. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 19, p. 3524-3535, 2008.
- 138 ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. 2nd ed. Verlag: John Wiley & Sons, 2008.
- 139 NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; HVOLBAEK, B.; ABILD-PEDERSEN, F.; CHORKENDORFF, I.; CHRISTENSEN, C. H. The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 10, p. 2163-2171, 2008.
- 140 HANSEN, P. L.; WAGNER, J. B.; HELVEG, S.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H. Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. **Science**, v. 295, n. 5562, p. 2053-2055, 2002.
- 141 HANSEN, T. W.; WAGNER, J. B.; HANSEN, P. L.; DAHL, S.; TOPSØE, H.; JACOBSEN, C. J. H. Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst. **Science**, v. 294, n. 5546, p. 1508-1510, 2001.
- 142 TAYLOR, H. S. A theory of the catalytic surface. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, v. 108, n. 745, p. 105-111, 1925.
- 143 YATES, J. T. Surface-chemistry at metallic step defect sites. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 13, n. 3, p. 1359-1367, 1995.
- 144 ZAMBELLI, T.; WINTTERLIN, J.; TROST, J.; ERTL, G. Identification of the "active sites" of a surface-catalyzed reaction. **Science**, v. 273, n. 5282, p. 1688-1690, 1996.

145 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. **Nature**, v. 376, n. 6537, p. 238-240, 1995.

146 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. **Surface Science**, v. 343, n. 3, p. 211-220, 1995.

147 NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; LOGADOTTIR, A.; BAHN, S.; HANSEN, L. B.; BOLLINGER, M.; BENGGAARD, H.; HAMMER, B.; SLJIVANCANIN, Z.; MAVRIKAKIS, M.; XU, Y.; DAHL, S.; JACOBSEN, C. J. H. Universality in heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 275-278, 2002.

148 LI, Y.; LIU, Q.; SHEN, W. Morphology-dependent nanocatalysis: metal particles. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 22, p. 5811-5826, 2011.

149 SOMORJAI, G. A. New model catalysts (platinum nanoparticles) and new techniques (SFG and STM) for studies of reaction intermediates and surface restructuring at high pressures during catalytic reactions. **Applied Surface Science**, v. 121-122, n. p. 1-19, 1997.

150 VAN SANTEN, R. A. Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 1, p. 57-66, 2008.

151 ZONETTI, P. C.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol - the dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, n. 1-2, p. 29-34, 2011.

152 CHLADEK, P.; CROISET, E.; EPLING, W.; HUDGINS, R. R. Characterization of copper foam as catalytic material in ethanol dehydrogenation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, n. 6, p. 917-924, 2007.

153 COLLEY, S. W.; TABATABAEI, J.; WAUGH, K. C.; WOOD, M. A. The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 236, n. 1, p. 21-33, 2005.

154 INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure. **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 2, p. 207-215, 2002.

155 RAICH, B. A.; FOLEY, H. C. Ethanol dehydrogenation with a palladium membrane reactor: an alternative to wacker chemistry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 10, p. 3888-3895, 1998.

156 DURÁN, R. M. **Desidroacoplamento do etanol em acetato de etila sobre catalisadores de cobre suportados**. 2000. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

157 PIRES, A. C. G. **Desidroacoplamento do etanol em acetato de etila sobre catalisadores de Cu/ZrO₂**. 2003. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

158 ELLIOTT, D. J.; PENNELLA, F. The formation of ketones in the presence of carbon-monoxide over CuO/ZnO/Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 119, n. 2, p. 359-367, 1989.

159 MASTALIR, A.; FRANK, B.; SZIZYBALSKI, A.; SOERIJANTO, H.; DESHPANDE, A.; NIEDERBERGER, M.; SCHOMÄCKER, R.; SCHLÖGL, R.; RESSLER, T. Steam reforming of methanol over Cu/ZrO₂/CeO₂ catalysts: a kinetic study. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 2, p. 464-475, 2005.

160 GASPAR, A. B.; ESTEVES, A. M. L.; MENDES, F. M. T.; BARBOSA, F. G.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol - the ethyl acetate one-pot synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1-2, p. 109-114, 2009.

161 IDRIS, H.; SEEBAUER, E. G. Reactions of ethanol over metal oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 152, n. 1, p. 201-212, 2000.

162 SANCHEZ, A. B.; HOMS, N.; FIERRO, J. L. G.; DE LA PISCINA, P. R. New supported Pd catalysts for the direct transformation of ethanol to ethyl acetate under medium pressure conditions. **Catalysis Today**, v. 107-08, n.2, p. 431-435, 2005.

163 GASPAR, A. B.; BARBOSA, F. G.; LETICHEVSKY, S.; APPEL, L. G. The one-pot ethyl acetate syntheses: the role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes. **Applied Catalysis A: General**, v. 380, n. 1-2, p. 113-117, 2010.

164 UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA; UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. (Brasil). D. P. Volanti; D. Keyson; J. A. Varela; E. Longo. **Aparato assistido por microondas para síntese hidrotérmica de óxidos nanoestruturados**. BR n. PI0815393-0, 08 abr. 2008, 07 dez. 2010.

165 ICRA PRODUTOS PARA CERAMICA LTDA. (Brasil). W. Silva, C. A. Paskocimas, E. Longo, D. P. Volanti, J. A. Varela, D. Keyson. **Processo de produção de pigmentos nanométricos de alumina e óxido de cobalto via síntese hidrotérmica assistida por microondas**. BR n. PI0801233-4, 19 mar. 2008, 03 nov. 2009.

166 ICRA PRODUTOS PARA CERAMICA LTDA. (Brasil). C. A. Paskocimas, E. Longo, D. P. Volanti, J. A. Varela, W. Silva, E. Boeing. **Processo de produção de pigmentos nanométricos a base de titânia via síntese hidrotermal assistida por microondas**. BR n. PI0801228-8, 25 mar. 2008, 10 nov. 2009.

167 GUHA, S.; PEEBLES, D.; WIETING, J. T. Raman and infrared studies of cupric oxide. **Bulletin of Materials Science**, v. 14, n. 3, p. 539-543, 1991.

168 KLICHE, G.; POPOVIC, Z. V. Far-infrared spectroscopic investigations on CuO. **Physical Review B**, v. 42, n. 16, p. 10060-10066, 1990.

169 NARANG, S. N.; KARTHA, V. B.; PATEL, N. D. Fourier-transform, infrared-spectra and normal vibrations of CuO. **Physica C**, v. 204, n. 1-2, p. 8-14, 1992.

- 170 ASBRINK, S.; NORRBY, L. J. A refinement of crystal structure of copper (II) Oxide with a discussion of some exceptional ESDS. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 26, n.1, p. 8, 1970.
- 171 YU, T.; ZHAO, X.; SHEN, Z. X.; WU, Y. H.; SU, W. H. Investigation of individual CuO nanorods by polarized micro-Raman scattering. **Journal of Crystal Growth**, v. 268, n. 3-4, p. 590-595, 2004.
- 172 XU, J. F.; JI, W.; SHEN, Z. X.; LI, W. S.; TANG, S. H.; YE, X. R.; JIA, D. Z.; XIN, X. Q. Raman spectra of CuO nanocrystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 30, n. 5, p. 413-415, 1999.
- 173 XU, J. S.; XUE, D. F. Fabrication of malachite with a hierarchical sphere-like architecture. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 36, p. 17157-17161, 2005.
- 174 XU, Y. Y.; CHEN, D. R.; JIAO, M. L.; XUE, K. Y. CuO microflowers composed of nanosheets: synthesis, characterization, and formation mechanism. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 9, p. 1723-1731, 2007.
- 175 VASEEM, M.; UMAR, A.; HAHN, Y. B.; KIM, D. H.; LEE, K. S.; JANG, J. S.; LEE, J. S. Flower-shaped CuO nanostructures: structural, photocatalytic and XANES studies. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 1, p. 11-16, 2008.
- 176 ZOU, G. F.; LI, H.; ZHANG, D. W.; XIONG, K.; DONG, C.; QIAN, Y. T. Well-aligned arrays of CuO nanoplatelets. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 4, p. 1632-1637, 2006.
- 177 IRWIN, J. C.; CHRZANOWSKI, J.; WEI, T.; LOCKWOOD, D. J.; WOLD, A. Raman-Scattering from single-crystals of cupric oxide. **Physica C**, v. 166, n. 5-6, p. 456-464, 1990.
- 178 SINGH, D. P.; OJHA, A. K.; SRIVASTAVA, O. N. Synthesis of different Cu(OH)₂ and CuO (nanowires, rectangles, seed-, belt-, and sheetlike) nanostructures by simple wet chemical route. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 9, p. 3409-3418, 2009.
- 179 FAN, H. M.; ZOU, B. S.; LIU, Y. L.; ME, S. S. Size effect on the electron-phonon coupling in CuO nanocrystals. **Nanotechnology**, v. 17, n. 4, p. 1099-1103, 2006.
- 180 VELU, S.; SUZUKI, K.; GOPINATH, C. S.; YOSHIDA, H.; HATTORI, T. XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ mixed oxide catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 10, p. 1990-1999, 2002.
- 181 GRANDJEAN, D.; CASTRICUM, H. L.; VAN DEN HEUVEL, J. C.; WECKHUYSEN, B. M. Highly mixed phases in ball-milled Cu/ZnO catalysts: an EXAFS and XANES study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16892-16901, 2006.

182 KAU, L. S.; SPIRA-SOLOMON, D. J.; PENNER-HAHN, J. E.; HODGSON, K. O.; SOLOMON, E. I. X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 21, p. 6433-6442, 2002.

183 MOEN, A.; NICHOLSON, D. G.; RONNING, M. Studies on the pre-edge region on the X-ray absorption spectra of copper(I) oxide and the diamminecopper(I) ion. **Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions**, v. 91, n. 18, p. 3189-3194, 1995.

184 ZUO, J. M.; KIM, M.; O'KEEFFE, M.; SPENCE, J. C. H. Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu_2O . **Nature**, v. 401, n. 6748, p. 49-52, 1999.

185 FULTON, J. L.; HOFFMANN, M. M.; DARAB, J. G.; PALMER, B. J.; STERN, E. A. Copper(I) and copper(II) coordination structure under hydrothermal conditions at 325°C : An X-ray absorption fine structure and molecular dynamics study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 49, p. 11651-11663, 2000.

186 ORLANDI, M. O. **Síntese e caracterização de nanoestruturas a base de SnO_2** . 2005. 101 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

187 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**. 2nd ed. New York: Springer, 2009.

188 VOLANTI, D. P.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly. **CrystEngComm**, v. 12, n. 6, p. 1696-1699, 2010.

189 JOHNSON, A. R.; McQUEEN, T. M.; RODOLFA, K. T. Species distribution diagrams in the copper-ammonia system: an updated and expanded demonstration illustrating complex equilibria. **Journal of Chemical Education**, v. 82, n. 3, p. 408-414, 2005.

190 WANG, W. Z.; LAN, C.; LI, Y. Z.; HONG, K. Q.; WANG, G. H. A simple wet chemical route for large-scale synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires. **Chemical Physics Letters**, v. 366, n. 3-4, p. 220-223, 2002.

191 LI, Y. G.; TAN, B.; WU, Y. Y. Ammonia-evaporation-induced synthetic method for metal (Cu, Zn, Cd, Ni) hydroxide/oxide nanostructures. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 2, p. 567-576, 2008.

192 PASQUARELLO, A.; PETRI, I.; SALMON, P. S.; PARISEL, O.; CAR, R.; TOTH, E.; POWELL, D. H.; FISCHER, H. E.; HELM, L.; MERBACH, A. E. First solvation shell of the $\text{Cu}(\text{II})$ aqua ion: evidence for fivefold coordination. **Science**, v. 291, n. 5505, p. 856-859, 2001.

193 JOLIVET, J. P.; CASSAIGNON, S.; CHANEAC, C.; CHICHE, D.; TRONC, E. Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 299-305, 2008.

- 194 PERRIN, D. D. The hydrolysis of copper (II) ion. **Journal of the Chemical Society**, v.3, n.1, p. 3189-3196, 1960.
- 195 OHTAKI, H.; YAMAGUCHI, T.; MAEDA, M. X-ray diffraction studies on structures of hydrated divalent transition-metal ions in aqueous-solution. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 49, n. 3, p. 701-708, 1976.
- 196 SYLVA, R. N.; DAVIDSON, M. R. Hydrolysis of metal-ions. 1. Copper(II). **Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions**, v. n. 2, p. 232-235, 1979.
- 197 CUDENNEC, Y.; LECERF, A. The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , revisited. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 11-12, p. 1471-1474, 2003.
- 198 CHEN, H-I.; CHANG, H-Y. Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 242, n. 1-3, p. 61-69, 2004.
- 199 MURPHY, C. J. Materials science: nanocubes and nanoboxes. **Science**, v. 298, n. 5601, p. 2139-2141, 2002.
- 200 PANG, H.; GAO, F.; LU, Q. Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide. **Chemical Communications**, v. n. 9, p. 1076-1078, 2009.
- 201 BIENHOLZ, A.; SCHWAB, F.; CLAUS, P. Hydrogenolysis of glycerol over a highly active CuO/ZnO catalyst prepared by an oxalate gel method: influence of solvent and reaction temperature on catalyst deactivation. **Green Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 290-295, 2010.
- 202 XU, D. L.; XUE, D. F.; RATAJCZAK, H. Y. Morphology and structure studies of KDP and ADP crystallites in the water and ethanol solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 740, n. 1-3, p. 37-45, 2005.
- 203 PATZKE, G. R.; ZHOU, Y.; KONTIC, R.; CONRAD, F. Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 4, p. 826-859, 2011.
- 204 DE LA HOZ, A.; DIAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 2, p. 164-178, 2005.
- 205 NUCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W.; GUM, A. Microwave assisted synthesis - a critical technology overview. **Green Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 128-141, 2004.
- 206 TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C.; YNGVESSON, K. S. Microwave synthesis of nanoporous materials. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 2, p. 296-319, 2006.
- 207 TANG, Z. Y.; KOTOV, N. A.; GIERSIG, M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. **Science**, v. 297, n. 5579, p. 237-240, 2002.

- 208 GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. p. 384-386, 2008.
- 209 SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T.; YUMA, K.; OBATA, Y. Distinction between surface and bulk oxidation of Cu through N₂O decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 196, n. 1, p. 195-199, 2000.
- 210 VOLANTI, D. P.; SATO, A. G.; ORLANDI, M. O.; BUENO, J. M. C.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Insight into copper-based catalysts: microwave-assisted morphosynthesis, *in situ* reduction studies, and dehydrogenation of ethanol. **ChemCatChem**, v. 3, n. 5, p. 839-843, 2011.
- 211 YAO, C. Z.; WANG, L. C.; LIU, Y. M.; WU, G. S.; CAO, Y.; DAI, W. L.; HE, H. Y.; FAN, K. N. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, n. 2, p. 151-158, 2006.
- 212 CHEN, C. Q.; ZHENG, Y. H.; ZHAN, Y. Y.; LIN, X. Y.; ZHENG, Q.; WEI, K. M. Reduction of nanostructured CuO bundles: correlation between microstructure and reduction properties. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 10, p. 3549-3554, 2008.
- 213 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 8, p. 11-16, 1993.
- 214 CHANQUÍA, C. M.; SAPAG, K.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; HERRERO, E. R.; EIMER, G. A. Nature and location of copper nanospecies in mesoporous molecular sieves. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 3, p. 1481-1490, 2010.
- 215 MORETTI, E.; LENARDA, M.; STORARO, L.; TALON, A.; FRATTINI, R.; POLIZZI, S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Catalytic purification of hydrogen streams by PROX on Cu supported on an organized mesoporous ceria-modified alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 1-2, p. 149-156, 2007.
- 216 POULSTON, S.; PARLETT, P. M.; STONE, P.; BOWKER, M. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu₂O studied using XPS and XAES. **Surface and Interface Analysis**, v. 24, n. 12, p. 811-820, 1996.
- 217 CABALLERO, A.; MORALES, J. J.; CORDON, A. M.; HOLGADO, J. P.; ESPINOS, J. P.; GONZALEZ-ELIPE, A. R. An *in situ* XAS study of Cu/ZrO₂ catalysts under NO_x reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 2, p. 295-301, 2005.
- 218 RODRIGUEZ, J. A.; KIM, J. Y.; HANSON, J. C.; PEREZ, M.; FRENKEL, A. I. Reduction of CuO in H₂: *in situ* time-resolved XRD studies. **Catalysis Letters**, v. 85, n. 3-4, p. 247-254, 2003.
- 219 KIM, J. Y.; RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I.; LEE, P. L. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 35, p. 10684-10692, 2003.

- 220 YANG, F.; CHOI, Y.; LIU, P.; HRBEK, J.; RODRIGUEZ, J. A. Autocatalytic reduction of a $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ surface by CO: STM, XPS, and DFT studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 40, p. 17042-17050, 2010.
- 221 GUNTER, M. M.; RESSLER, T.; JENTOFT, R. E.; BEMS, B. Redox behavior of copper oxide/zinc oxide catalysts in the steam reforming of methanol studied by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 133-149, 2001.
- 222 REITZ, T. L.; LEE, P. L.; CZAPLEWSKI, K. F.; LANG, J. C.; POPP, K. E.; KUNG, H. H. Time-resolved XANES investigation of CuO/ZnO in the oxidative methanol reforming reaction. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 2, p. 193-201, 2001.
- 223 DOW, W-P.; WANG, Y-P.; HUANG, T-J. Ytria-stabilized zirconia supported copper oxide catalyst: I. Effect of oxygen vacancy of support on copper oxide reduction. **Journal of Catalysis**, v. 160, n. 2, p. 155-170, 1996.
- 224 KUNG, H. H. **Transition metal oxides: Surface chemistry and catalysis**. New York: Elsevier, 1989.
- 225 CAMPBELL, C. T. Studies of model catalysts with well-defined surfaces combining ultrahigh-vacuum surface characterization with medium-pressure and high-pressure kinetics. **Advances in Catalysis**, v. 36, n. 2, p. 1-54, 1989.
- 226 RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I.; KIM, J. Y.; PEREZ, M. Experimental and theoretical studies on the reaction of H_2 with NiO : role of O vacancies and mechanism for oxide reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 2, p. 346-354, 2002.
- 227 CISTON, J.; SI, R.; RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; MARTINEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; ZHU, Y. Morphological and structural changes during the reduction and reoxidation of CuO/CeO_2 and $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ nanocatalysts: *in situ* studies with environmental TEM, XRD and XAS. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.11, n.3, p.1220-1229, 2011.
- 228 FURSTENAU, R. P.; McDOUGALL, G.; LANGELL, M. A. Initial-stages of hydrogen reduction of $\text{NiO}(100)$. **Surface Science**, v. 150, n. 1, p. 55-79, 1985.
- 229 CHEN, J. G.; FISCHER, D. A.; HARDENBERGH, J. H.; HALL, R. B. A fluorescence-yield near-edge spectroscopy (fynes) investigation of the reaction-kinetics of $\text{NiO}/\text{Ni}(100)$ with hydrogen. **Surface Science**, v. 279, n. 1, p. 13-22, 1992.
- 230 FERNANDEZ-GARCIA, M.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; FERREIRA-APARICIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A. Tracking down the reduction behavior of copper-on-alumina catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 1, p. 253-263, 1998.
- 231 LI, J. L.; TAKEGUCHI, T.; INUI, T. Doping effect of potassium permanganate on the performance of a copper/zinc oxide/alumina catalyst for methanol formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 139, n. 1, p. 97-106, 1996.

232 HERMAN, R. G.; KLIER, K.; SIMMONS, G. W.; FINN, B. P.; BULKO, J. B.; KOBYLINSKI, T. P. Catalytic synthesis of methanol from CO-H₂. 1. Phase composition, electronic properties, and activities of the Cu-ZnO-M₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 56, n. 3, p. 407-429, 1979.

233 LIN, Y-G.; HSU, Y-K.; CHEN, S-Y.; CHEN, L-C.; CHEN, K-H. Microwave-activated CuO nanotip/ZnO nanorod nanoarchitectures for efficient hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 2, p. 324-326, 2011.

234 SU, D. S. Advanced electron microscopy for catalysis. **ChemCatChem**, v. 3, n. 6, p. 919-920, 2011.

235 VON ARDENNE, M.; BEISCHER, D. Testings on catalysators with the universal electron microscope. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. p. 103-107, 1940.

236 TURKEVICH, J. Electron microscopy of catalysts. **Journal of Chemical Physics**, v. 13, n. 6, p. 235-239, 1945.

237 DUMESIC, J. A.; TOPSØE, H.; BOUDART, M. Surface, catalytic and magnetic properties of small iron particles: III. Nitrogen induced surface reconstruction. **Journal of Catalysis**, v. 37, n. 3, p. 513-522, 1975.

238 GRUNWALDT, J. D.; MOLENBROEK, A. M.; TOPSØE, N. Y.; TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S. *In situ* investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 194, n. 2, p. 452-460, 2000.

239 CLAUSEN, B. S.; TØPSOE, H.; HANSEN, L. B.; STOLTZE, P.; NØRSKOV, J. K. Determination of metal-particle sizes from EXAFS. **Catalysis Today**, v. 21, n. 1, p. 49-55, 1994.

240 OVESEN, C. V.; CLAUSEN, B. S.; SCHIØTZ, J.; STOLTZE, P.; TOPSØE, H.; NØRSKOV, J. K. Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 168, n. 2, p. 133-142, 1997.

241 TOPSØE, N-Y.; TOPSØE, H. FTIR studies of dynamic surface structural changes in Cu-based methanol synthesis catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 141, n. 1-3, p. 95-105, 1999.

242 BOCCUZZI, F.; GHIOTTI, G.; CHIORINO, A. CO adsorption on small particles of Cu dispersed on microcrystalline ZnO. **Surface Science**, v. 156, n. 2, p. 933-942, 1985.