

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Aplicação da espectroscopia de absorção de raios X
no estudo do comportamento do íon Cu^{2+} em micelas inversas

Washington Charles de Macedo Gomes

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, abril de 2009

WASHINGTON CHARLES DE MACEDO GOMES

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X NO ESTUDO
DO COMPORTAMENTO DO ÍON Cu^{2+} EM MICELAS INVERSAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador. Prof. Dr. Renato Canha Ambrosio

Natal / RN
2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Gomes, Washington Charles de Macedo.

Aplicação da espectroscopia de absorção de raios X no estudo do comportamento do íon Cu^{2+} em micelas inversas / Washington Charles de Macedo Gomes. Natal, RN, 2009
60 f.

Orientador: Renato Canha Ambrosio.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Espectroscopia – Dissertação. 2. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) – Dissertação. 3. Micelas inversas – Dissertação. 3. Nanopartículas metálicas - Dissertação. I. Ambrosio, Renato Canha. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 543.42

WASHINGTON CHARLES DE MACEDO GOMES

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X NO ESTUDO
DO COMPORTAMENTO DO ÍON Cu^{2+} EM MICELAS INVERSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 29 de abril de 2009.

Comissão Examinadora:



Dr. Vinícius Del Colle – IFET-AL



Dr. José Luís Cardozo Fonseca – UFRN



Dr. Renato Canha Ambrósio – UFRN (orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à memória de minha mãe Luzia por tudo que ela fez por mim e meus irmãos, durante toda a sua vida, e ao meu filho Arthur Elias pela alegria e esperança que ele me deu com o seu nascimento.

“Não é o desafio com que nos deparamos que determina quem somos e o que estamos nos tornando, mas a maneira com que respondemos ao desafio”.

(Henfil)

“É terrível morrer de sede no mar. Deve-se, portanto, salgar a verdade, de modo que não estanque nunca mais a sede”.

(Nietzsche)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS por tudo que ele têm feito na minha vida.

Aos meus irmãos e sobrinhos e, principalmente, a minha avó e a prima Verônica, pelo incentivo e apoio constante.

Ao prof. Dr. Renato Canha Ambrosio, pela amizade, incentivo e pela oportunidade de trabalho. Também, por me ensinar que rapadura é doce mais não é mole.

Aos prof. Dr. José Luis Cardozo Fonseca, Dr^a. Rosangela Carvalho Balaban e Dr^a. Tereza Neuma, por ter disponibilizado os seus laboratórios, para que eu realizasse alguns ensaios.

Aos prof. Dr. Ótom Anselmo de Oliveira, Dr. Humberto Conrado Duarte e Dr. Jailson Vieira de Melo, pelas discussões valiosas.

Aos amigos: Emmanuel, Breno, Eros, Zilvan, Alcides e Zé Antônio, pela amizade e ajuda que me deram durante esse trabalho.

A CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

Laboratório Nacional de Luis Síncrotron, por ter disponibilizado a linha XAS, para que eu realizasse as medidas.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se aplicação da espectroscopia de absorção de raios x no estudo do comportamento dos íons Cu^{2+} em micelas inversas. Estudou-se a formação de nanopartículas de cobre em microemulsões água-em-óleo de sistemas pseudo-ternários tensoativo (brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB)-cotensoativo (butanol) / fase oleosa (heptano) / fase aquosa (soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e NaBH_4). As microemulsões foram preparadas fixando em 60% a fase óleo (Heptano) e variando 40% de fase aquosa com tensoativo/cotensoativo na mesma proporção, sendo que a fase aquosa do agente redutor NaBH_4 foi usada em excesso de $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ em relação $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de fase aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Observou-se uma maior redução dos íons Cu^{2+} pelo boridreto de sódio em microemulsões com 13% de água, independente do tempo de reação. Para as microemulsões em que a fase aquosa corresponde a solução de CuSO_4 , observou-se uma dependência na coloração em função da relação entre as concentrações de água/tensoativo. Essa mudança de coloração foi atribuída a uma competição pelas moléculas de águas entre a cabeça polar do tensoativo e os íons Cu^{2+} com uma eventual substituição do oxigênio da primeira esfera de coordenação por bromo.

Palavras – chave: Micelas inversas. Nanopartículas metálicas. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).

ABSTRACT

This work deals with the application of X-Ray Absorption Spectroscopy on the study of the behavior of Cu^{2+} ions in inverse micelles. The formation of copper nanoparticles in water-in-oil microemulsions in pseudo-ternary systems of cetyl trimethylammonium Bromide (CTAB) surfactant, butanol co-surfactant, heptane as oil phase and aqueous solutions of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and NaBH_4 . The microemulsions were prepared with a fixed percentage (60 %) of oil phase and a variable water to surfactant proportion. It was observed an increase on Cu^{2+} reduction by the sodium borohydride in microemulsions with 13 % of aqueous phase, independent of the reaction time. For the microemulsions in which the aqueous phase is composed only by the CuSO_4 solution, it was observed that the color of the solution depends on the water to surfactant ratio. These changes in color were attributed to a competition for the hydration water between the polar head of the surfactant and Cu^{2+} ions with the eventual substitution of oxygen by bromine atoms in the first coordination shell of Cu^{2+} ions.

Keywords: Reverse micelles. Metallic nanoparticles. X-ray absorption spectroscopy (XAS).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama esquemático da obtenção de nanopartículas em microemulsões água-em-óleo.....	16
Figura 2.1	Espectro da folha de cobre medido na linha convencional.....	20
Figura 2.2	Diagrama esquemático de absorção de raios X do interior do material.....	21
Figura 2.3	Seção de choque, σ , por átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente.....	23
Figura 2.4	Medida e análise de dados de EXAFS (nesse caso um sólido granular de cobalto em uma matriz de cobre).....	28
Figura 2.5	Mostra um diagrama esquemático de microemulsão em água-em-óleo.....	30
Figura 2.6	Representação da classificação de Winsor em diagramas pseudoternários.....	31
Figura 3.1	Apresenta o ajuste teórico na primeira esfera de coordenação do espectro da folha metálica do cobre.....	36
Figura 4.1	Apresenta os espectros XANES na borda K do cobre e a primeira derivada destes sinais para a folha metálica de cobre (A), óxido de cobre I (B), óxido de cobre II (C) e o sulfato de cobre penta hidratado (D).....	39
Figura 4.2	Espectros coletados após redução do Cu^{2+} pelo NaBH_4 nos seguintes sistemas (A), (B), (C) e (D) em microemulsões estudadas neste trabalho na borda K do Cu.....	41
Figura 4.3	Resultado da simulação dos espectros XANES experimental com padrão de referências citado.....	43
Figura 4.4	Magnitude da transformada de Fourier da contribuição das esferas coordenações do sinal EXAFS referentes aos sistemas reacionais estudados e dois padrão de referencia, folha de Cobre Metálico e Óxido de Cobre I.....	46

Figura 4.5	Resultado de EXAFS na borda K do cobre para as reações (A), (B), (C) e (D).....	48
Figura 4.6	Mostra a transformada de Fourier para os sistemas (6%, 10% e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....	51
Figura 4.7	Apresenta resultado do ajuste dos sistemas.....	51
Figura 4.8	Espectros obtidos nos 8 ensaios, fixando 60% de fase óleo e variando os 40% de fase aquosa com CTAB/Butanol.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Amostras com as respectivas porcentagens de fase aquosa, concentrações e tempo de reação. As letras A, B, C e D serão usadas como nomenclatura para representar as reações estudadas neste trabalho.....	34
Tabela 2	Composição química das reações em micremulsões obtida pela combinação linear dos espectros XANES das amostras estudadas neste trabalho.....	44
Tabela 3	Resultados do ajuste em espaço R para o sinal EXAFS obtido das reações. $S_o^2 = 0,75$ (Δk 2.6 – 10 \AA^{-1}).....	49
Tabela 4	Mostra os ajustes teóricos nos sistemas (6%, 10% e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). $S_o^2 = 0,85$ (Δk 3 – 10 \AA^{-1}).....	52

LISTA DE NOMENCLATURA

XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
EXAFS	X-Ray Absorption Fine Structure
μ	Coefficiente de absorção de raios X
$ M $	Matriz elemento entre o estado inicial e final do fotoelétron
ρ	Densidade de estados final correspondente à energia do fotoelétron
I	Intensidade do feixe de fótons que atravessa o material
I_0	Intensidade do feixe incidente
μt	Absorbância
t	Caminho ótico
σ	Seção de choque
k	Vetor de onda fotoelétron
m	Massa do elétron
\hbar	Constante de Planck
ν	Frequência
R_j	Distância média
$X(k)$	Coefficiente de absorção normalizado
Φ_j	Defasagem devida ao átomo vizinho
$F_j(k)$	Amplitude de retroespalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos
N_j	Número de coordenação média
σ_j^2	Fator de Debye-Waller
S_0^2	Fator de redução de amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica
λ	Livre caminho médio do fotoelétron
E	Energia
eV	Elétron-volt

CTAB Brometo de (n-hexadeciltrimetilamônio)
XAS Espectroscopia de absorção de Raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivos.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	19
2.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X.....	19
2.1.1	A técnica XANES.....	24
2.1.2	A técnica de EXAFS.....	25
2.1.3	Microemulsões.....	29
2.1.4	Microemulsões formada por tensoativos iônicos de cadeia simples.....	30
2.1.5	Classificação de WINSOR.....	31
3	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	33
3.1	MATERIAIS.....	33
3.1.1	Reagentes.....	33
3.1.2	Procedimento experimental.....	33
3.1.3	Medida e análise dos espectros.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X NA REGIÃO XANES.....	38
4.1.1	Espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios X.....	46
4.1.2	Análise referente à mudança de coloração em microemulsões...	50
5	CONCLUSÕES.....	55
6	TRABALHOS FUTUROS.....	55
	REFERÊNCIAS.....	57

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Partículas de dimensões nanométricas têm despertado o interesse da comunidade científica devido a sua ampla gama de aplicações tecnológicas no campo da catálise, da eletrônica, como meio magnético de alta densidade para gravação, como sensores em aplicações biomédicas^{1,2}. Por outro lado, o controle do tamanho e morfologia de nanopartículas metálicas também é um aspecto de extrema importância, devido a sua forte influência sobre as propriedades óticas, magnéticas, eletrônicas e catalíticas³⁻⁵.

A síntese de materiais a partir de microemulsões água-em-óleo (A/O) combina vantagens como alta área superficial e uma distribuição mais uniforme de diâmetros das partículas obtidas, aspectos importantes para catálise e células a combustível^{4,6-8}. As “nanogotas” de solução aquosa confinadas no interior das micelas inversas atuam como nanoreatores para a síntese controlada de partículas com uma estreita distribuição de diâmetros⁶. A velocidade de nucleação das nanopartículas está fortemente relacionada com o grau de percolação das gotículas⁴. Por outro lado, o conhecimento do mecanismo de nucleação e crescimento das nanopartículas em microemulsões A/O se faz necessário para o controle efetivo de suas propriedades. A Figura 1.1 apresenta o diagrama esquemático e o método em mistura em microemulsões.

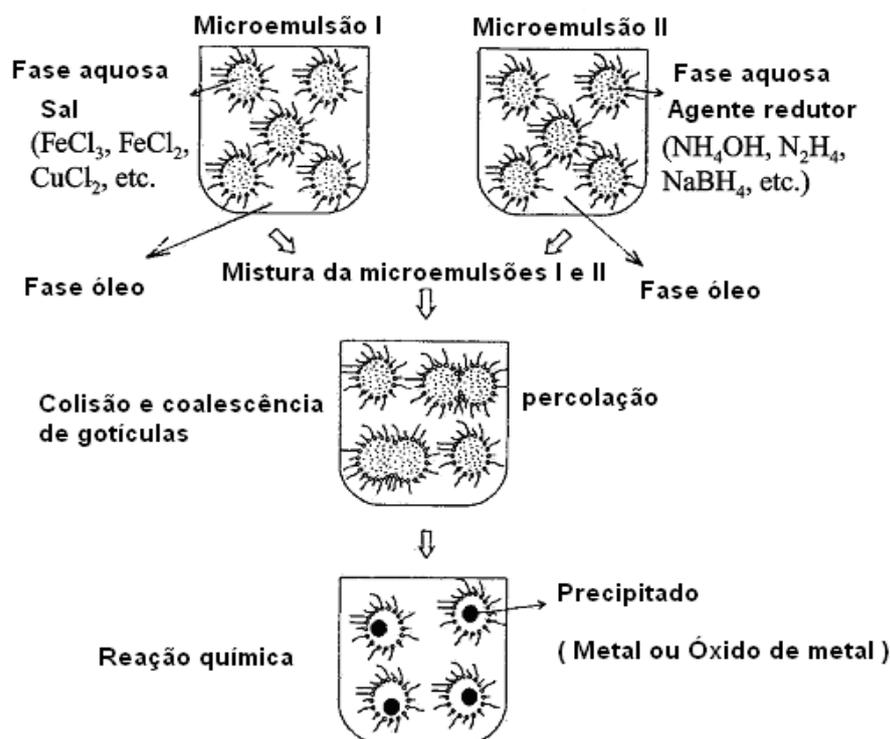


Figura 1.1 - Diagrama esquemático da obtenção de nanopartículas em microemulsões água-em-óleo.

O uso de uma fase inorgânica em microemulsões do tipo água-em-óleo tem recebido considerável atenção na preparação de partículas metálicas⁴. Essa nova técnica possibilita a síntese de partículas com diâmetros entre 5 nm a 50 nm⁴⁻⁸. O cátion metálico e o agente redutor são solúveis na fase aquosa e, portanto, a nucleação das partículas metálicas se processa nas cavidades aquosas da microemulsão⁴.

Nas microemulsões A/O, o diâmetro das gotículas da fase aquosa contidas nas micelas inversas pode ser modulado a partir de vários parâmetros, em particular pela relação entre a concentração de água e tensoativo ($W = [\text{água}]/[\text{tensoativo}]$) mantendo-se constante a fase óleo⁴. Estudos recentes indicam um maior controle sobre o tamanho das nanopartículas preparadas em micelas inversas na presença de um cotensoativo, embora a relação entre W e o tamanho das nanopartículas continua inadequado e deve ser estudado com mais profundidade⁹. O cotensoativo influencia fortemente o raio de curvatura e a rigidez interfacial das gotículas em micelas inversas quaternárias. Moléculas de cotensoativo também podem ser usadas na modificação superficial da nanopartícula sintetizada^{4,9}.

O estudo *in situ* da síntese de nanopartículas tem se mostrado bastante complexo, haja vista que o tamanho finito desses agregados metálicos assegura a não existência de ordem de longo alcance, o que resulta na necessidade da utilização de técnicas estruturais mais avançadas, como a espectroscopia de absorção de raios X.¹⁰ A espectroscopia de absorção de raios X constitui uma técnica de investigação estrutural que sonda o ambiente local ao redor do átomo absorvedor em um raio de 8 a 10 Å^{10,11}.

A primeira parte do espectro de absorção de raios X é conhecida como espectro de alta resolução na borda de absorção, XANES (do inglês X-Ray Absorption Near Edge Structure), que permite a obtenção de informações sobre as propriedades eletrônicas do material bem como a simetria ao redor do elemento investigado^{12,13}. A segunda parte corresponde à espectroscopia da estrutura fina de absorção, EXAFS (do inglês Extended X-Ray Absorption Fine Structure) que contém informações do ambiente local (i.e. primeiras esferas de coordenação) ao redor do átomo absorvedor^{10,12,13}.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo caracterizar as reações de redução dos íons Cu^{2+} pelo íon BH_4^- em microemulsões A/O (micelas inversas) nas proporções molares 1:4 e 1:2 de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NaBH_4 , variando-se a relação entre a quantidade de água e tensoativo, através da espectroscopia de absorção de raios X, na região XANES e EXAFS, como também propor os modelos estruturais dos sistemas reacionais, explicando-os.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Nos últimos anos a espectroscopia de absorção de raios X tem sido utilizada no estudo de nanopartículas metálicas em sistema de microemulsões água-em-óleo⁶⁻⁸. Esta técnica apresenta a vantagem de ser seletiva ao elemento analisado, sendo bastante indicada para o estudo do ambiente químico ao redor do átomo de interesse, que constitui o material investigado¹⁴⁻¹⁶. Variando-se a energia dos raios X, é possível obter a estrutura fina acima da borda de absorção do átomo selecionado. As informações estruturais contidas no espectro de absorção de raios X são encontradas na região (XANES), que contém informações estereo-químicas, e (EXAFS) a partir da qual distâncias atômicas precisas e número de coordenação do átomo absorvedor são obtidos^{15,16}. As características do espectro de absorção de raios X nas proximidades da borda de absorção, tipicamente até 40 eV acima da borda, constitui o espectro (XANES), estrutura de absorção de raios X próximo à borda de absorção. As oscilações no coeficiente de absorção no domínio de energia de aproximadamente 40 eV até 1000 eV acima da borda de absorção corresponde ao espectro (EXAFS), estrutura fina estendida de absorção de raios X¹⁶⁻¹⁸. A linha pontilhada na Figura 2.1 mostra essa duas regiões do espectro medido na borda do cobre metálico.

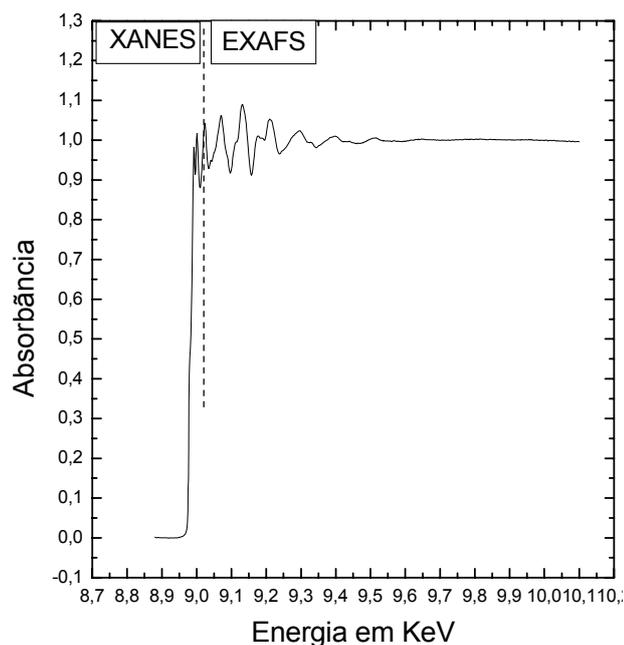


Figura 2.1 - Espectro da folha de cobre medido na linha convencional.

A borda de absorção refere-se à emissão fotoelétrica de um elétron contido em um nível de energia interno do átomo absorvedor. Cada elétron interno de um dado elemento químico possui uma energia de ligação específica. As bordas de absorção são nomeadas de acordo com o elétron que está sendo excitado ($K = 1s$; $L_I = 2s$; $L_{II}, L_{III} = 2p$, etc). Há duas bordas L para o estado inicial $2p$ é devido ao processo de acoplamento spin – órbita, o que resulta o desdobramento nos estados em $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ ¹⁷.

A interação de um fóton de raios X com a matéria ocorre basicamente através de dois fenômenos: espalhamento e absorção. No processo de espalhamento dois fótons estão envolvidos: um fóton entra e um fóton sai. No processo de absorção apenas um fóton está envolvido: toda a energia do fóton de entrada é depositada na matéria, garantindo a conservação de energia do sistema fóton e matéria. Não há, pelo menos no processo primário de interação, nenhum fóton de saída. A energia do fóton que interage com a matéria é utilizada para excitar um elétron de um nível ligado para o contínuo de estados disponíveis, criando assim um fotoelétron. O fotoelétron é transformado com uma certa energia cinética e o processo é conhecido como emissão fotoelétrica¹⁹.

Um fóton pode ser absorvido ou espalhado por um átomo devido a diversos processos, entre eles o efeito Compton e efeito fotoelétrico. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende do elemento absorvedor e da energia do fóton incidente. Na região de raios X o processo mais comum é o efeito fotoelétrico¹⁹. Nesse processo um átomo absorve um fóton quando este possui energia suficiente para extrair elétrons mais internos do átomo para níveis energéticos superiores desocupados ou para o contínuo de energias^{18,19}, conforme está representado na Figura 2.2. No caso em que o elétron é arrancado do material, vale observar que a energia cinética do mesmo é determinada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo^{14,19}.

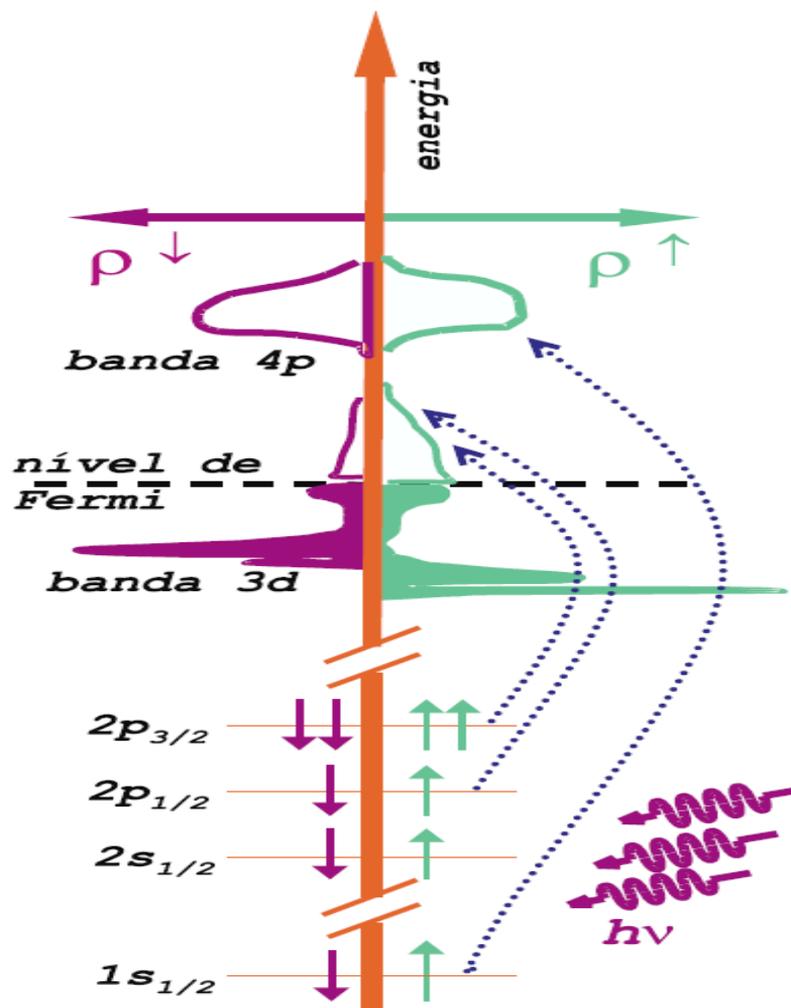


Figura 2.2 - Diagrama esquemático de absorção de raios X do interior do material.

O mecanismo físico do processo de absorção de raios X é entendido a partir da regra de ouro de Fermi¹⁶. Na aproximação do dipolo, o coeficiente de absorção de raios X é dado por:

$$\mu(E) \propto |M|^2 \rho(E) \quad (1)$$

$|M|$ é a matriz elemento entre o estado inicial e final do fotoelétron, e $\rho(E)$ é a densidade de estados final correspondente à energia E do fotoelétron^{16,18}.

Define-se o coeficiente de absorção de raios X, μ , de um material através de:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\mu t \quad (2)$$

onde I é a intensidade do feixe de fótons que atravessa um material de espessura t quando a intensidade do feixe incidente é I_0 . O coeficiente de absorção (μ) depende do material que se estuda e é uma função da energia. O produto μt é chamado de absorvância e é uma grandeza adimensional. O gráfico que relaciona a absorvância de uma amostra com energia é chamado de espectro de absorção¹⁹.

O espectro de absorção de raios X de um material decresce monotonicamente com o aumento da energia^{16,19}. Quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar o elétron do nível profundo do átomo, a absorção aumenta drasticamente e observamos um salto no espectro de absorção^{18,19}, conforme ilustra a Figura 2.3. Esse salto é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons ao átomos e é, portanto, uma característica de cada elemento químico. Após cada borda de absorção o espectro continua em um decréscimo monotônico até a próxima borda de absorção^{16,19}.

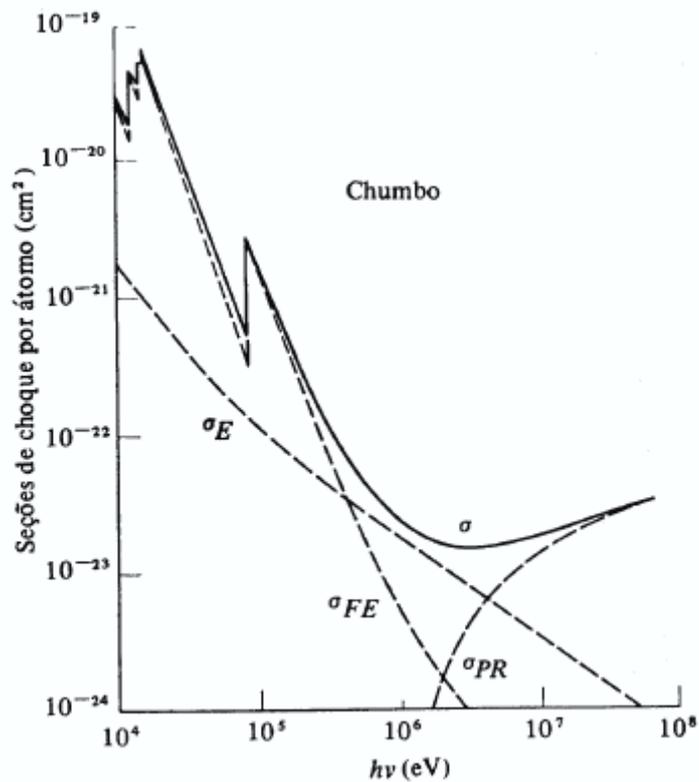


Figura 2.3 - Seção de choque, σ , por átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente.

Quando a absorção se dá em um material denso no estado sólido ou líquido, após a borda de absorção se observam oscilações que se superpõem ao decaimento monotônico do coeficiente de absorção¹⁹, conforme mostrado na Figura 2.1. Essas oscilações são chamadas de estrutura fina, e são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e a porção dessa função de onda espalhada pelos átomos vizinhos de volta ao átomo absorvedor. A energia da borda de absorção é característica de cada elemento químico, portanto o espectro de absorção de raios X para uma dada substância apresenta tantos saltos de absorção quantos forem os elementos constituintes com suas respectivas bordas de absorção, o que confere seletividade a essa técnica¹⁶⁻¹⁹.

Quando o fóton incidente apresenta uma energia maior que a da borda de absorção, o mesmo pode extrair um elétron de um nível energético interno. O fotoelétron emitido nesse processo tem a energia cinética igual a $E = E_x - E_o$. O vetor onda, k , para o fotoelétron é dado por

$$k = \left[\left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) (h\nu - E_o) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

onde m é a massa do elétron, \hbar é a constante de Planck, ν frequência dos fótons de raios X, E_x é a energia do fóton absorvido, e E_o é a energia de ligação do elétron que foi excitado^{14,18,19}.

2.1.1 A técnica XANES

A espectroscopia XANES está relacionada à região do espectro de absorção de raios X dominada por forte espalhamento do fotoelétron que se estende até aproximadamente 40 eV acima da borda de absorção. A espectroscopia XANES é atualmente de grande interesse em muitos campos da ciência devido ao seu potencial em fornecer informações químicas em materiais complexos e desordenados, porém, o cálculo e interpretação do espectro continuam sendo um problema desafiador. A interpretação do espectro XANES, em termos de estrutura eletrônica, é realizada indiretamente, sendo que informações quantitativas tornam-se bastante difíceis. Como consequência, o espectro XANES é interpretado tipicamente de maneira qualitativa^{16,17} e as vezes quantitativa com auxílio da teoria de espalhamento múltiplo¹⁸. A estrutura fina no espectro XANES pode ser explicada em termos da transição do fotoelétron ejetado para níveis de energia desocupados e pelo processo de espalhamento múltiplo do fotoelétron ao redor do átomo absorvedor. Como resultado, o espectro XANES fornece informações a respeito da simetria da coordenação local e do estado eletrônico do átomo absorvedor^{16,17}.

Alternativamente, os espectros XANES podem ser utilizados na quantificação das espécies em uma mistura a partir da combinação linear dos espectros de compostos padrões²⁰⁻²³. Os espectros XANES podem fornecer informações a respeito do estado de oxidação do átomo absorvedor e tem sido utilizados para analisar misturas de compostos metálicos de diferentes estados de oxidação.

2.1.2 A técnica de EXAFS

A região EXAFS do espectro de absorção de raios X é explicada por um mecanismo de retro-espalhamento da luz incidente. Após a absorção do fóton por um átomo central, é criado o fotoelétron, que é representado por uma onda esférica que se propaga a partir do absorvedor e é espalhada pelos átomos vizinhos, retornando em direção ao átomo central e interferido construtivamente com a onda inicial. As oscilações observadas na região EXAFS são consequência direta da natureza ondulatória do fotoelétron, sendo o formato da oscilação EXAFS fortemente dependente da natureza, do número de átomos e da ordem dos átomos que formam as esferas vizinhas ao átomo excitado¹⁶⁻¹⁹.

É provado teoricamente que o sinal EXAFS gerado por somente um tipo de átomo espalhador a uma certa distância correspondente a uma oscilação senoidal atenuada por uma função gaussiana. Na presença de vários tipos de átomos e/ou distâncias o sinal aparece mais complicado, resultando a soma de várias funções senoidais, tornando-se necessária aplicação da transformada de Fourier para separar a contribuição das várias esferas de coordenação^{16,17}. Assim verifica-se que espectro EXAFS contém informação a respeito do ambiente local das vizinhanças do átomo absorvedor. Os parâmetros que podem ser obtidos através da análise do espectro EXAFS são o número de coordenação, as distâncias de coordenação e as medidas relativas da desordem estática e dinâmica^{16,19}. Para extrair essas informações com precisão, faz-se necessário o ajuste dos dados experimentais com

um padrão de referência para o sistema. Esse padrão pode ser um material disponível com as características cristalográficas bem definidas, e desse padrão extrair os parâmetros atômicos que serão utilizados na determinação dos parâmetros estruturais de sistemas desconhecidos. Outro procedimento é obter as funções de fase e amplitude a partir de cálculos teóricos *ab initio*^{18,19,24}. Vários programas de análise já utilizam este procedimento servindo-se do avanço no conhecimento das funções de onda e dos potenciais modelo.

Do espectro de absorção, deve extrair apenas as oscilações de EXAFS, $X(k)$, que define-se como^{16,19}:

$$X(k) = \frac{\mu - \mu_\alpha}{\mu_\alpha - \mu_0} = \sum_j A_j(k) \text{sen} [2kR_j + \Phi_j(k)] \quad (4)$$

onde μ_0 é coeficiente de absorção atômica devido à absorção pelos elétrons que estão em camadas diferentes da camada estudada, que representa o decréscimo monotônico da absorção com a energia, μ_α é o coeficiente de absorção atômica do elemento devido aos elétrons que estão na camada que se deseja estudar e μ é coeficiente de absorção total da amostra^{16,19}, resultado dos coeficientes de absorção atômicos (μ_0 e μ_α) e dos efeitos devido ao fato dos átomos do material em questão estarem em um estado condensado¹⁹. O espectro EXAFS correspondente à superposição da contribuição de diferentes esferas de coordenação j em uma distância média R_j e a defasagem $\Phi_j(k)$ sofrida pelo fotoelétron no processo de espalhamento. $A_j(k)$ é a função de amplitude, a qual é expressa por:

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} S_o^2(k) F_j(k) \exp \left\{ -\frac{2(R_j - \Delta)}{\lambda} \right\} \exp(-\sigma_j^2 k) \quad (5)$$

onde N_j é o número de coordenação médio, $F_j(k)$ é a amplitude de retroespalhamento dos átomos em uma esfera de coordenação j ; o σ_j^2 é o fator de Debye-Waller o qual leva em conta a desordem estática e térmica presente nos

materiais; $S_o^2(k)$ corresponde a um termo de redução da amplitude que leva em conta a relaxação do átomo absorvedor com relação às múltiplas excitações de elétrons não excitados diretamente pelos raios X, que sofrem influência do elétron excitado através de interações Coulômbicas (este fator leva em conta efeitos de correlação eletrônica); λ é o caminho médio do fotoelétron e Δ é a correção de λ desde que $S_o^2(k)$ e $F_j(k)$ já levam em conta as perdas de energia do foto-elétron para a primeira camada. O valor de $S_o^2(k)$ está tipicamente entre 0,7 e 0,99 e deve ser levado em conta por ocasião do ajuste dos resultados de EXAFS^{14,19}.

A amplitude de retroespalhamento é característica de cada átomo e permite a identificação química do vizinho retro-espalhador. Essas quantidades podem ser determinadas experimentalmente a partir de um composto padrão, medido nas mesmas condições experimentais. Aplica-se neste caso o conceito de transmissividade química de amplitudes e defasagens. A partir de um sistema para o qual N e R são conhecidos cristalograficamente, gera-se um conjunto de parâmetros de espalhamento autoconsistentes. Essas informações podem ser aplicadas para o mesmo par atômico em um sistema de composição química semelhante. Em outras palavras, a amplitude e a defasagem total dependem somente do par de átomos central e espalhador e não do ambiente químico no qual o átomo está inserido^{14,19}.

É importante salientar que os espectros são coletados em torno da borda de um dos elementos da amostra, e como cada elemento possui bordas de absorção com energias diferentes dos demais elementos químicos, isso confere à técnica de EXAFS sua primeira característica importante: é uma técnica sensível ao elemento. Como as informações estruturais obtidas são de ordem local (primeiras camadas de átomo em torno do átomo absorvedor), isso significa que podemos escolher o sítio atômico do material que pretendemos estudar. Além disso não é preciso que a amostra seja ordenada, uma vez que os resultados obtidos são uma média de curto alcance sobre a região iluminada da amostra (segunda característica importante). Isso torna a técnica especialmente atraente na pesquisa de materiais com impurezas, de baixa cristalinidade ou mesmo amorfos, como no caso de metais no interior de micelas inversas¹⁹.

Figura 2.4 -A mostra um espectro de absorção típico resultante de uma medida de EXAFS na borda K do cobalto (transição $1s \rightarrow np$). As medidas compreendem cerca de 100 eV antes da borda de absorção até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção. Dessa maneira, as oscilações de EXAFS referentes ao espectro de absorção bruto mostrado na Figura 2.4 -A são mostradas na Figura 2.4 -B¹⁹.

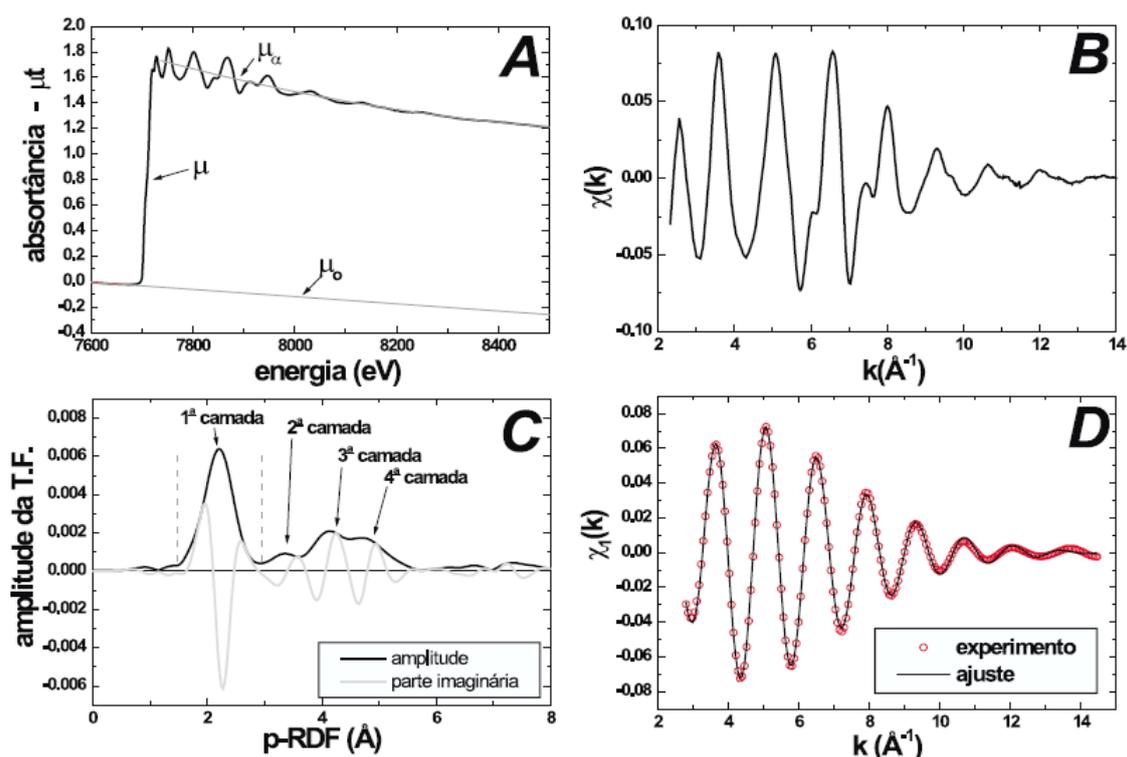


Figura 2.4 - Medida e análise de dados de EXAFS (nesse caso um sólido granular de cobalto em uma matriz de cobre).

A fim de isolar a contribuição de cada camada de átomos para o sinal de EXAFS, calcula-se a transformada de Fourier do mesmo. Dessa forma, o sinal que tinha uma dependência em módulo de vetor de onda (portanto no espaço recíproco), passa a ter dependência do espaço real. Na realidade o que se obtém é uma distribuição radial modificada em torno do átomo absorvedor, conforme mostrado na Figura 2.4 - C¹⁹. As camadas nessa figura representam as esferas de coordenação em volta do átomo observador.

Portanto, é possível isolar a contribuição de cada camada de átomos para o sinal de EXAFS. Para tanto realizaremos a transformada inversa em um intervalo

que contenha o pico correspondente à camada de átomos na qual estamos interessados. Figura 2.4 - C mostra o intervalo em torno do primeiro pico da transformada de fourier, que foi utilizado para realizar uma transformada de fourier inversa, cujo resultado é mostrado na Figura 2.4 – D¹⁹.

2.1.3 Microemulsões

Microemulsões são constituídas pelo menos por um líquido imiscível disperso em outro, tal como água dispersa em um solvente apolar (óleo), na forma de gotículas nanométricas estabilizadas por uma camada de moléculas de um tensoativo. Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes e isotrópicos. Embora as microemulsões pareçam ser homogêneas numa escala macroscópica, ao nível microscópico são meios heterogêneos que exibem microfases ou domínios distintos. A estrutura microscópica das microemulsões depende da composição, sendo que tanto a natureza como a quantidade de cada componente são importantes. Os três principais tipos de estrutura são identificados como: (i) gotículas de água imersas em solvente apolar (A/O, microemulsão água em óleo) que são encontradas em sistema com grande excesso da fase óleo; (ii) gotículas de óleo imersas em água (O/A, microemulsões óleo- em – água), tipicamente encontradas em sistema ricos em água; e (iii) estruturas bicontínuas, nas quais domínios aquoso e apolares são aleatoriamente interconectados. Fases bicontínuas não são úteis para a síntese de nanopartículas²⁵. Nos sistemas em microemulsões (A/O) são chamados de micelas inversas, os grupos hidrofílicos das moléculas do tensoativo estão em contato com as gotículas de águas no interior da microemulsão, enquanto que os seus grupos hidrofóbicos estão voltados para exterior da fase óleo. Nos sistemas em microemulsões (O/A), conhecido por micelas diretas, os grupos hidrofóbicos das moléculas do tensoativo estão voltados para o interior das micelas na fase óleo, enquanto que as partes hidrofílicas do tensoativo estão diretamente voltadas para exterior das gotículas de água^{25,26}.

Microemulsões são sistemas transparentes, homogêneos, opticamente isotrópicos, formados pela mistura de água e óleo, até uma proporção de iguais frações daquelas fases, estabilizada por quantidades determinadas de tensoativos. Sua formação espontânea e longa estabilidade confirmam sua estabilidade termodinâmica^{25,27}.

O conhecimento das relações de equilíbrio e dos fatores que determinam a geometria, tamanho e estabilidade das microemulsões é de fundamental importância na formação dos sistemas microemulsionados. As relações de equilíbrio de fase estão baseadas em princípios termodinâmicos e são representadas por diagramas de fases²⁷, conforme mostra Figura 2.5.

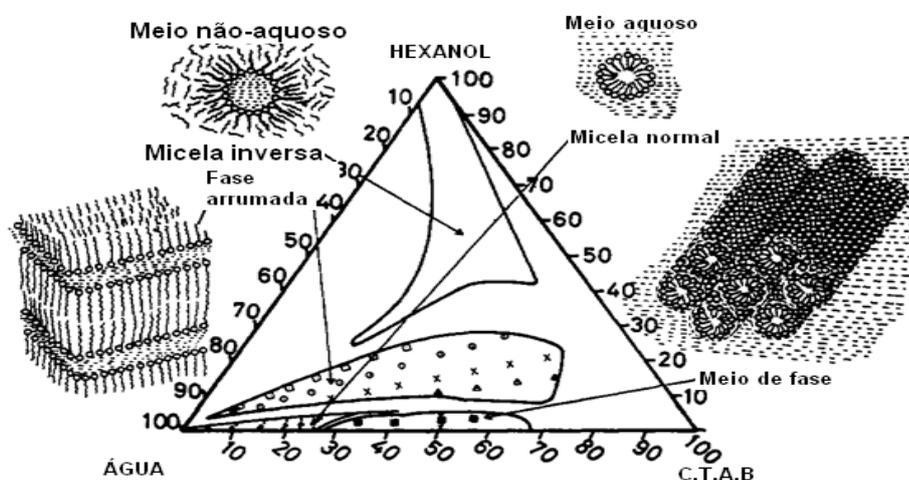


Figura 2.5 - Mostra um diagrama esquemático de microemulsão em água-em-óleo.

2.1.4 Microemulsões formadas por tensoativos iônicos de cadeia simples

São sistemas microemulsionados formados por tensoativos iônicos monocatenários, um cotensoativo alcoólico (ou não-alcoólico), uma fase aquosa, geralmente a água, e uma fase oleosa (hidrocarboneto)²⁷.

Para os sistemas contendo álcool como cotensoativo, a formação de microemulsões O/A estável é favorecida pela presença de um grande número de estruturas com baixa curvatura. Neste caso, algumas características do sistema são muito importantes, como a razão tensoativo/água (T/A), comprimento da cadeia hidrocarbônica, aromaticidade e polaridade do tensoativo e cotensoativo²⁷.

Nos sistemas contendo cotensoativos não-alcoólicos, a formação de micelas inversas é favorecida devido à presença de tensoativos não-iônicos (como cotensoativos) para se obter microemulsões mais estáveis. Neste caso são requeridas maiores quantidades de tensoativos iônicos para a formação desses sistemas A/O ²⁷.

2.1.5 Classificação de WINSOR

O equilíbrio de fases dos sistemas microemulsionados, com excesso de fase aquosa ou fase oleosa, ou ambas as fases, foi primeiramente classificado por Winsor (1948, 1950) em quatro tipos conhecidos por:

- Winsor I (WI) – A microemulsão do tipo O/A encontra-se em equilíbrio com uma fase orgânica (óleo) em excesso.
- Winsor II (WII) – A microemulsão do tipo A/O está em equilíbrio com uma fase aquosa (água) em excesso.
- Winsor III (WIII) – É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com ambas as fases, aquosa e orgânica.
- Winsor IV (WIV) – É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído apenas por microemulsão²⁷.

Essa classificação é perfeitamente visualizada e identificada em sistemas pseudoternários como mostra a Figura 2.6.

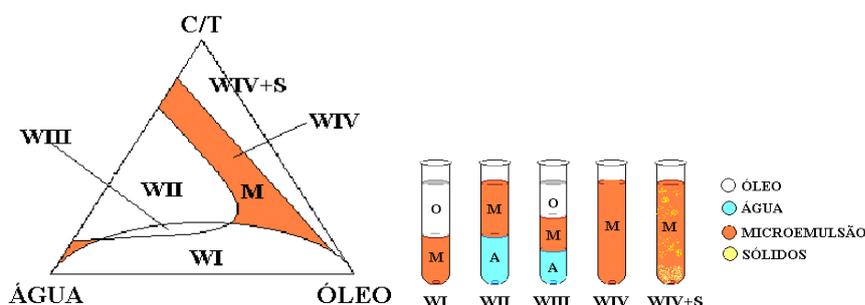


Figura 2.6 - Representação da classificação de Winsor em diagramas pseudoternários.

MATERIAIS E METODOLOGIA

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

As substâncias que foram utilizadas para a realização desta dissertação estão descritas a seguir, com a indicação dos respectivos fabricantes e graus de pureza.

3.1.1 Reagentes

Neste trabalho, utilizaram-se Sulfato de Cobre Pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) da marca Synth, pureza de 98 -100%; n-Heptano ($\text{n-C}_7\text{H}_{16}$) da marca Vetec, pureza de 99,5%; n-Butanol ($\text{n-C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) da marca Nuclear, pureza de 99,4%; Boridreto de Sódio (NaBH_4) da marca Reagen, pureza de 95%; Brometo de (n-hexadecil)trimetilamônio (CTAB) da marca Alfa Aesar, pureza de 99%; e Água: mili - Q

3.1.2 Procedimento experimental

Os reagentes usados para preparação de microemulsões foram: solução de Sulfato de Cobre Pentahidratado $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, Boridreto de Sódio $0,4$ e $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, Heptano, Cotensoativo (Butanol) e Tensoativo Brometo de (n-hexadeciltrimetilamônio (CTAB).

Para obtenção dos espectros de absorção de raios X *in situ*, foram preparadas microemulsões de Sulfato de Cobre Pentahidratado e Boridreto de Sódio. Os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X foram realizados

no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha XAS, utilizando-se monocromador para as medidas na borda K do Cu.

No preparo das microemulsões foi fixada 60% da fase óleo (Heptano) e variando 40% de fase aquosa com CTAB/Butanol na mesma proporção. Estas variações foram realizadas do seguinte modo: para cada uma delas (34%, 30%, 27% e 25% de CTAB/Butanol e 6%, 10%, 13% e 15% de solução aquosa, respectivamente). Essas porcentagens são referentes à soma de 40% de CTAB/Butanol e solução aquosa. Foram estudadas três reações em microemulsões de Sulfato de Cobre pentahidratado $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e de Boridreto de Sódio $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ com as seguintes porcentagens de fase aquosa (13% e 15%), sendo duas delas 13% e a outro a 15%. Também foi estudada uma reação microemulsão de Sulfato de Cobre pentahidratado $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e de Boridreto de Sódio $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, ambas a 15% de fase aquosa. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura usada para representar essas amostras com os respectivos tempos de reação.

Após preparadas as microemulsões de Sulfato de Cobre Pentahidratado $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e a de Boridreto de Sódio $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, nas mesmas porcentagens, ambas foram misturadas simultaneamente, e quando elas entraram em contato observou-se uma coloração amarela; em seguida, as mesmas ficaram com uma coloração preta por alguns minutos e, depois desse tempo, essas reações permaneceram com uma coloração amarelo queimado escuro. Já para a mistura da proporção da microemulsão de Boridreto de Sódio $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ com a do sulfato de Cobre Pentahidratado $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, ao entrar em contato as duas microemulsões, ocorreu uma coloração amarela; em seguida ela ficou com uma coloração preta e, em pouco tempo, ela voltou a ficar amarelo queimado; alguns minutos depois, o sistema ficou incolor.

Tabela 1 - Amostras com as respectivas porcentagens de fase aquosa, concentrações e tempo de reação. As letras A, B, C e D serão usadas como nomenclatura para representar as reações estudadas neste trabalho.

Porcentagem	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	Tempo
15% (A)	$0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,8 \text{ mol.L}^{-1}$	2h
13% (B)	$0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,8 \text{ mol.L}^{-1}$	2h
13% (C)	$0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,8 \text{ mol.L}^{-1}$	8h
15% (D)	$0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,4 \text{ mol.L}^{-1}$	2h

Cada sistema estudado foi deixado em torno de duas horas num recipiente (bem acondicionado), e depois do tempo transcorrido, elas foram conduzidas para Linha XAS, onde foram realizadas as coletas de dados. No entanto, uma reação a 13% na proporção de 1 para 4 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)/(NaBH_4) ficou no recipiente durante oito horas. Isto aconteceu devido à mudança de detector na linha XAS de transmissão para fluorescência.

Nos preparos das microemulsões, utilizando a solução de sulfato de cobre pentahidratado $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ com as respectivas porcentagens de fase aquosa (6% e 10%), observou-se uma mudança de coloração de azul característico de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em microemulsões para uma coloração roxa.

3.1.3 Medida e análise dos espectros

Os procedimentos tomados para analisar os dados de EXAFS foram os seguintes: primeiro selecionou-se uma faixa na região da pré-borda do espectro bruto e depois fez-se o ajuste traçando uma linha reta na faixa selecionada que representa o decréscimo monotônico da absorção com a energia. Esta reta foi extrapolada por todo o espectro e subtraída do mesmo. E em seguida normalizou-se o espectro com respeito a um polinômio de grau dois, ajustado após a borda. Com o espectro normalizado extraiu-se a função EXAFS, $\chi(k)$, fazendo uma subtração na pós-borda normalizada. O eixo $\chi(E)$ é transformado de energia do fóton para espaço k , onde k é o vetor de onda fotoelétron. A função $\chi(k)$ foi multiplicada por k^2 para realçar as oscilações EXAFS amortecidas em altos valores de k . Para o cálculo da transformada de Fourier (FT) a faixa selecionada na região do espaço k é de 2.6 a 10 \AA^{-1} . Realizou-se a transformada (FT) nesse espaço para separar as contribuições das diferentes esferas de coordenação. O programa computacional usado para analisar os dados deste trabalho foi WINXAS 2.3, com a amplitude de espalhamento e a mudança de fase específica para cada par de átomos calculado teoricamente

com auxílio da ferramenta teórica FEFF8.2. A Figura 3.1 apresenta ajuste teórico referente à amplitude da transformada de Fourier da folha metálica do cobre.

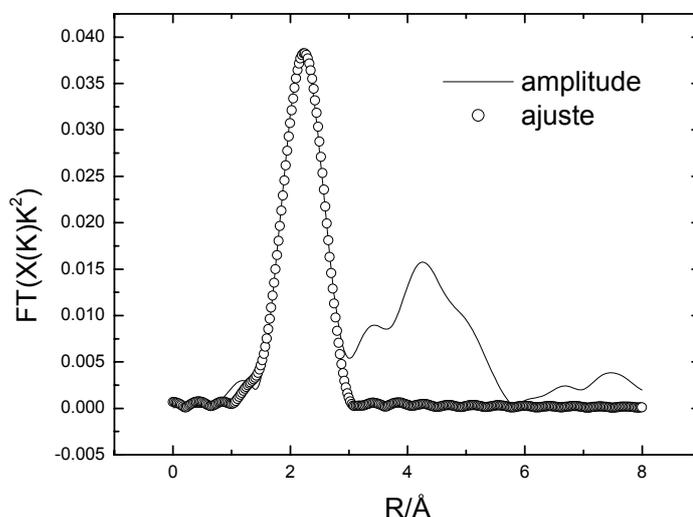


Figura 3.1 - Apresenta o ajuste teórico na primeira esfera de coordenação do espectro da folha metálica do cobre.

Para criar um modelo para a obtenção dos parâmetros estruturais a partir do ajuste do sinal EXAFS, dados cristalográficos da substância modelo como as coordenadas atômicas na célula unitária, parâmetros de rede (a , b , d) e grupo de simetria são empregados para gerar a entrada dos arquivos no programa FEFF. Ao executar o programa FEFF, ele calcula todos os possíveis caminhos de espalhamentos múltiplos e a mudança de fase específica para cada par de átomos. Em seguida, faz a simulação EXAFS no programa WINXAS 2.3 através de um algoritmo não linear de mínimos quadrados, que foi aplicado nas curvas da transformada entre 0.55 a 2.7 Å , para a amplitude de espalhamento e fase de par atômico referente esfera de coordenação o qual deseja. Feita simulação, o programa gera o número de coordenação e a distância radial do elemento escolhido, além do fator de Debye-Waller, relacionado à desordem térmica e estrutural do sistema. Após a realização deste procedimento, faz-se o ajuste teórico nos dados experimentais, aplicando sobre o mesmo os parâmetros físicos obtidos como: número de coordenação e distância radial. A vantagem de realizar o ajuste teórico nos dados experimentais é a ampla disponibilidade de modelos cristalográficos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X NA REGIÃO XANES

Os espectros XANES na borda K do cobre estão relacionados às excitações de elétrons 1s para estados eletrônicos acima do nível de Fermi^{16,18}. Devido à regra de seleção de dipolo elétrico, somente transições para orbitais p vazios são permitidas. Transições para orbitais d são consideradas proibidas, violando a regra de seleção $\Delta\ell = \pm 1$, onde ℓ é o número quântico do momento angular do orbital. O espectro XANES do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresenta um pico na pré-borda entre (8975 – 8980 eV) atribuído à transição $1s \rightarrow 3d$, a qual é proibida no caso da simetria octaédrica perfeita^{28,29}.

A Figura 4.1 apresenta os espectros do cobre metálico, Cu_2O , CuO e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Na pós-borda no espectro da folha metálica de cobre e do óxido de cobre I observam-se características de ressonâncias acima da borda, muito distintas: enquanto a folha metálica apresenta dois picos, um em 9001 e o outro em 9024 eV, o Cu_2O apresenta um mínimo nesse intervalo de energias e um máximo em 9010 eV. Nota-se um deslocamento positivo da energia da borda de absorção quando se passa do estado (+ 1) para (+2). A característica principal do espectro XANES do Cu (I) é a presença de um pico bem definido localizado entre (8980 – 8985 eV). Este pico corresponde à transição permitida $1s \rightarrow 4p$. Por outro lado, os íons cúprico exibem uma absorção muito fraca entre (8975 – 8980 eV), atribuída a transição proibida $1s \rightarrow 3d$, um ombro entre (8982 – 8996 eV) e um pico intenso entre (8982 – 9007 eV), ambos devidos a transição $1s \rightarrow 4p$ ^{30,31}. Todas essas características são vistas nos espectros apresentados na figura 4.1.

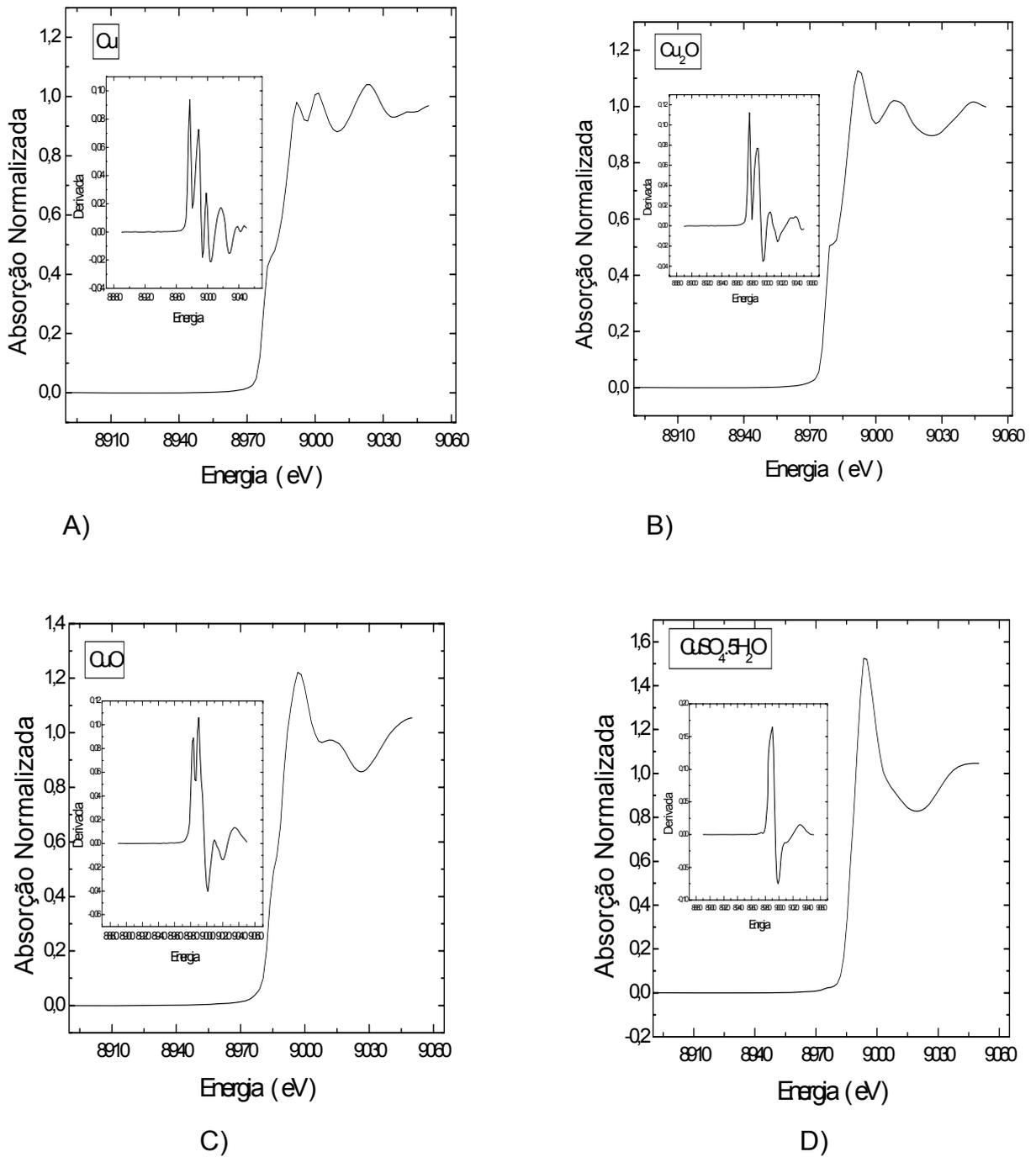


Figura 4.1 - Apresenta os espectros XANES na borda K do cobre e a primeira derivada destes sinais para a folha metálica de cobre (A), óxido de cobre I (B), óxido de cobre II (C) e o sulfato de cobre penta hidratado (D).

Observando-se os espectros da figura 4.1, nota-se que o sulfato de cobre pentahidratado e óxido de cobre II apresentam um pico mais intenso entre (8993 - 8997 eV), em relação aos outros espectros mostrados na figura 4.1; isso está relacionado com o estado de oxidação. As intensidades destes picos são conhecidas como linha branca. Portanto, quanto maior a intensidade do pico, mais ampla a linha branca da borda do cobre na absorção, e, conseqüentemente, indicando maior o estado de oxidação^{6,7}.

Figura 4.2 mostra os espectros XANES das amostras estudadas na borda do Cu, registrada após a redução do Cu^{2+} nos sistemas de microemulsões, pelo NaBH_4 em diferentes concentrações e tempo de reação, conforme a nomenclatura apresentada na Figura 4.2. As mudanças nas intensidades de linha branca estão diretamente relacionadas com estados desocupados d, os quais indicam a mudança no estado de oxidação no cobre absorvedor. Um decréscimo na intensidade da linha branca está associado a uma diminuição na densidade de estados desocupados d, e conseqüentemente indica um menor estado de oxidação^{6,7}. Analisando os espectros referentes às reações estudadas neste trabalho percebe-se que as linhas brancas dos mesmos são menos intensas que a linha do cobre I, indicando, portanto, que estado de oxidação médio é menor do que o óxido de cobre I, este fato já pode indicar a presença de aglomerado de partícula de Cu^0 .

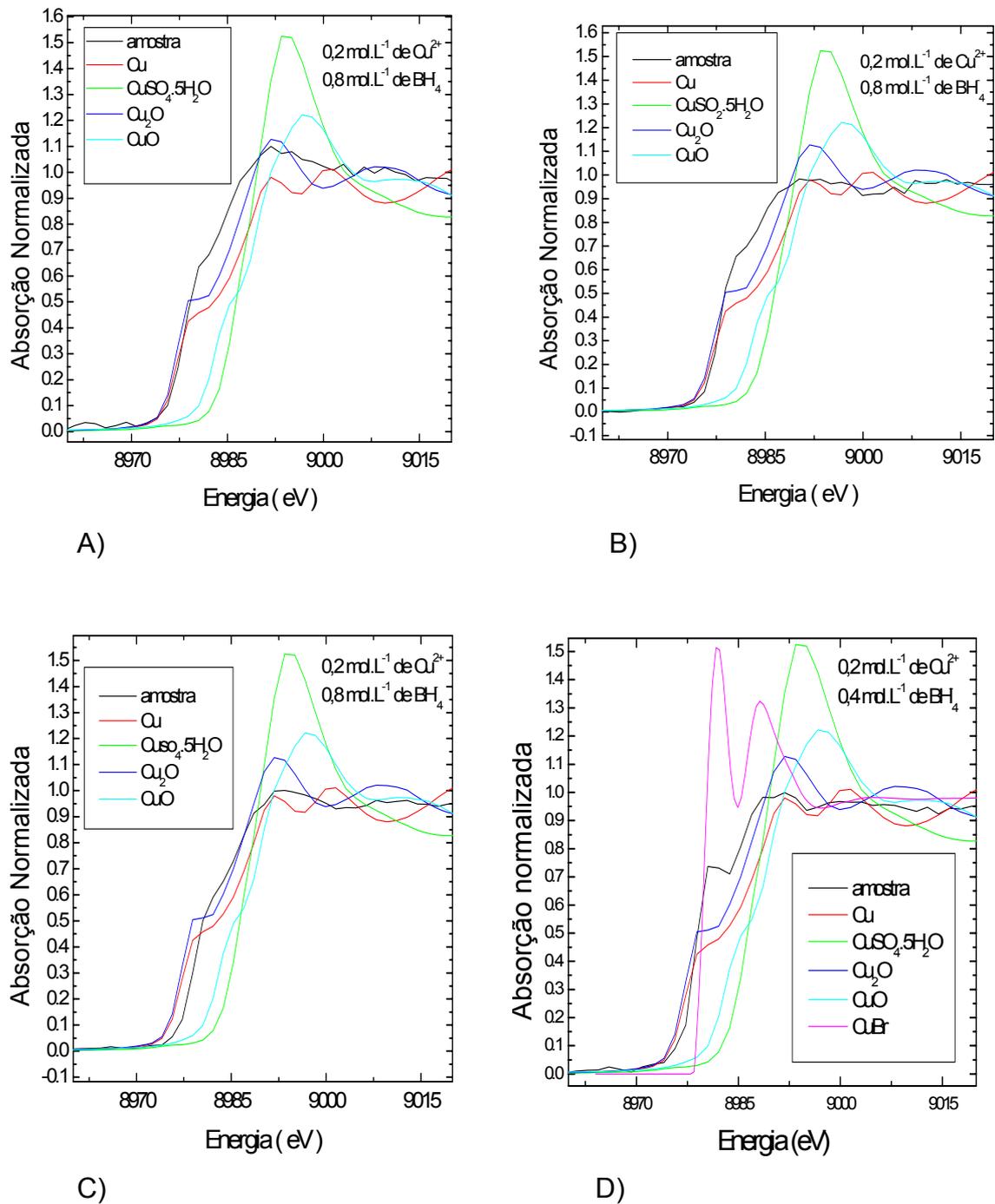
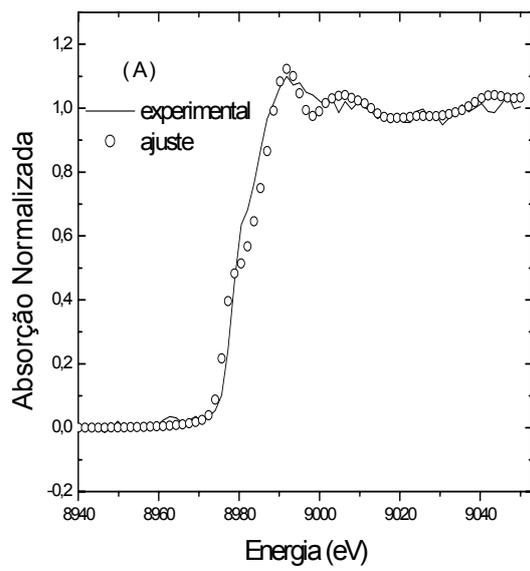


Figura 4.2 - Espectros coletados após redução do Cu^{2+} pelo NaBH_4 nos seguintes sistemas (A), (B), (C) e (D) em microemulsões estudadas neste trabalho na borda K do Cu.

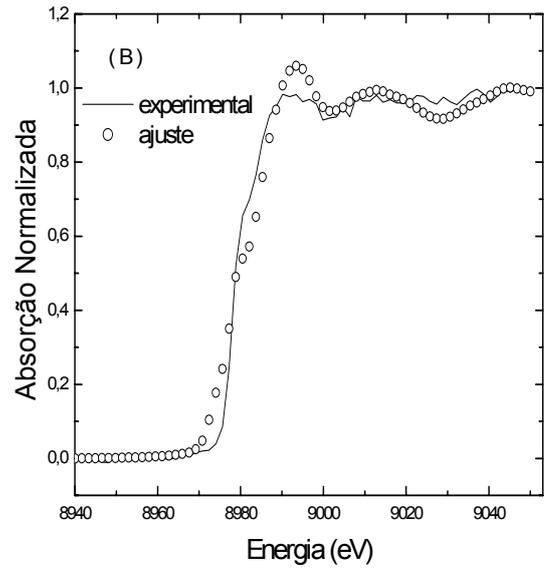
Para quantificar as espécies formadas durante a redução do Cu^{2+} , os espectros foram reconstruídos através de combinações lineares dos espectros de referência²⁰⁻²³. A Figura 4.3 apresenta os resultados dos espectros XANES das amostras através da combinação linear dos padrões de referências $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Cu_2O , CuO e Cu para as reações estudadas. Para realização desta combinação foram usados os seguintes compostos padrões de referências: sulfato de cobre pentahidratado, óxido de cobre II, óxido de cobre I e folha metálica de cobre. Os resultados fornecem informações a respeito do estado de oxidação do átomo absorvedor, indicando a porcentagem da mistura de cada composto presente nos espectros estudados. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

A Figura 4.3 mostra que as amostras experimentais são satisfatórias quando relacionadas com os espectros XANES simulados da combinação linear.

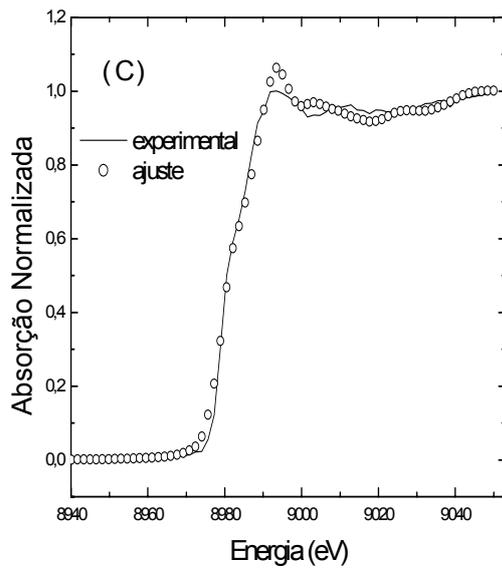
A linha sólida representa o espectro XANES das amostras experimentais e a linha em forma de bola denota o espectro XANES simulado.



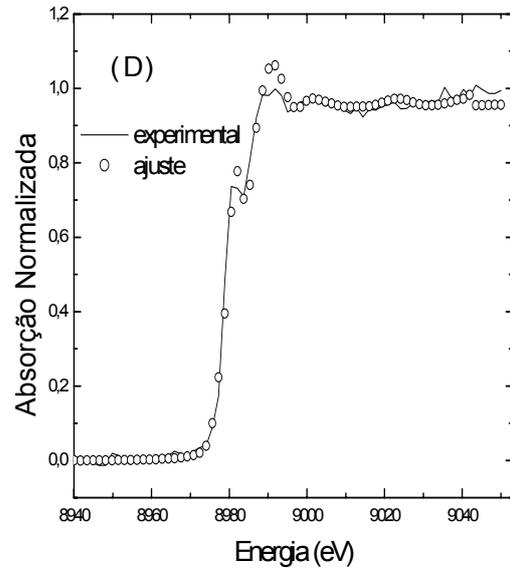
A)



B)



C)



D)

Figura 4.3 - Resultado da simulação dos espectros XANES experimental com padrão de referências citado.

As reações estudadas neste trabalho serão simbolizadas pelas seguintes letras: (A), (B), (C) e (D).

Tabela 2 - Composição química das reações em microemulsões obtida pela combinação linear dos espectros XANES das amostras estudadas neste trabalho.

Reações	Cu(%)	Cu ₂ O(%)	CuO(%)	CuSO ₄ .H ₂ O(%)	CuBr(%)
(A)	26,8	73,2	----	----	----
(B)	37,7	62,3	----	----	----
(C)	34,3	33,5	32,2	----	----
(D)	34,6	37,6	----	----	27,8

Comparando-se os resultados para os sistemas (A) e (B), observa-se que uma diminuição no teor de água de 15% para 13% resulta em um grande aumento na produção de Cu⁰. A comparação entre os sistemas (A) e (C) evidencia a formação de mais cobre metálico para a microemulsão com 13%, independente do tempo de reação, mantida fixa a relação 1 para 4 (CuSO₄.5H₂O/NaBH₄). Por outro lado, o sistema (C) apresenta em sua composição química o óxido de cobre II. Esta porcentagem de CuO, apresentada na combinação linear, é justificada pela oxidação principalmente de Cu₂O ao longo do tempo.

Analisando os espectros da figura 4.2, observa-se a borda de absorção e nota-se um pequeno deslocamento na borda 300 meV, em relação à borda da folha metálica do cobre para as reações (A) e (B). Na Figura 4.2-C percebe-se, claramente, um maior deslocamento de 1500 meV em relação a borda do cobre metálico, indicando, portanto, que o sistema (C) está mais oxidado que os demais; isto se confirma com a porcentagem obtida de CuO na combinação linear. Estas evidências discutidas acima tornam-se mais convincentes devido à predominância de aglomerado de cobre metálico e óxido de cobre I nas reações (A) e (B), a qual vem da larga mudança (> 5 eV) na posição próximo a borda de absorção em relação a borda do óxido de cobre II.

O espectro da reação (D), mostrado na Figura 4.2-D, apresenta um ombro bem definido, localizado entre (8980 – 8985 eV), sendo este ombro referente a transição permitida 1s → 4p, e é também uma característica principal de Cobre I²⁹⁻³¹. Devido a este intenso pico característico de Cu¹⁺ e da semelhança da amplitude da transformada do sinal EXAFS, visto no trabalho de fulton et al²⁹, utilizou-se na

combinação linear desta reação um espectro teórico de CuBr e quatro espectros padrão de referência, usados nas outras combinações lineares discutidas acima.

A localização na posição da borda do espectro teórico de CuBr foi ajustada tomando como base as características espectrais do espectro do cobre metálico. A pós-borda do espectro teórico de CuBr apresenta pico muito intenso referente ao caminho de espalhamento múltiplo; isto, de certa forma, pode causar na combinação linear, erros de porcentagem atribuídos à mistura na reação (D). Na seção seguinte, a estrutura fina do EXAFS confirma a presença de CuBr no ajuste referente a amplitude da transformada de Fourier, assim como também para os outros termos discutidos acima. Pode ser justificada nessa reação a presença de aglomerado de Cu^0 pelo fato de sua linha branca ser menos intensa que a do óxido de cobre I, e um pequeno deslocamento de 700 meV de sua borda em relação a borda da folha metálica do cobre, pode ser devido a presença CuBr na composição química da reação. A combinação linear confirma a mistura de aglomerado de cobre metálico, óxido de cobre I e brometo de cobre I, mostrados na Tabela 2.

4.1.1 Espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios x

As informações extraídas da região EXAFS são usadas para obter informações estruturais em torno dos átomos de Cu das espécies presentes nos sistemas reacionais estudados. A Figura 4.4 mostra a transformada de fourier do sinal EXAFS das microemulsões, na borda K do Cu.

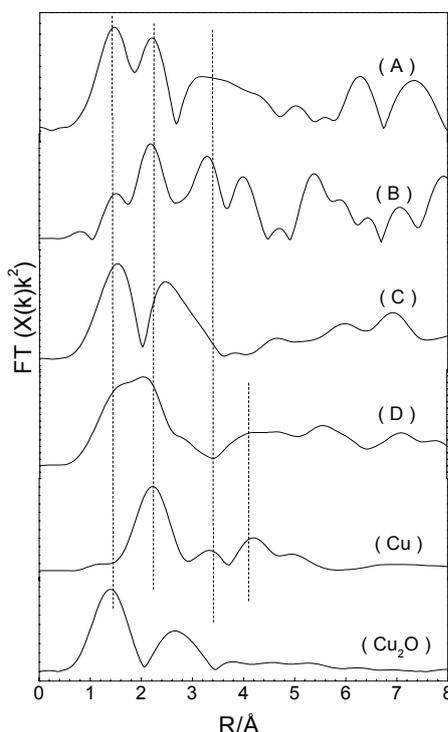


Figura 4.4 - Magnitude da transformada de Fourier da contribuição das esferas coordenações do sinal EXAFS referentes aos sistemas reacionais estudados e dois padrão de referência, folha de Cobre Metálico e Óxido de Cobre I.

A Figura 4.4 mostra dois picos atribuídos às espécies presentes nos sistemas reacionais na faixa de 0,55 – 2,7 Å: o primeiro pico é associado à ligação Cu – O, e o outro pico é associado com a ligação Cu – Cu. O primeiro pico da magnitude da transformada para a reação (A) é mais intenso que o pico da reação (B), consistente com a porcentagem maior de óxido de cobre I para o sistema (A), obtido pela combinação linear dos espectros XANES. O segundo pico da transformada das reações em 2,2 Å é característico da ligação Cu-Cu do cobre metálico. A linha pontilhada indica que a amplitude da segunda esfera de

coordenação das reações (A) e (B) coincide com amplitude da primeira esfera de coordenação da folha metálica do cobre. Esta observação indica a redução do íon de Cu^{2+} e formação de aglomerado de Cu^0 .

Comparando a primeira esfera de coordenação das reações (A), (B) e (D) em relação à primeira esfera de coordenação óxido de cobre I, observa-se que o valor de R dos mesmos coincide, portanto, indicando a presença de óxido de cobre I. Já para a reação (C) a linha pontilha indica o pequeno deslocamento. Este deslocamento pode ser devido a presença de óxido de cobre II nesta reação.

Com o objetivo de se obter os parâmetros estruturais relativos aos primeiros vizinhos do cobre (coordenações Cu – O, Cu – Cu e Cu – Br), os espectros foram ajustados em espaço R com os parâmetros de fase e amplitude calculados teoricamente para o cobre metálico, óxido de cobre I, óxido de cobre II e brometo de cobre I, utilizando-se o programa FEFF8.2, conforme descrito na seção experimental.

A Figura 4.5 apresenta a FT da $\chi(k)$ multiplicado por k^2 na borda do cobre nas reações em microemulsões de (A), (B), (C) e (D) juntamente com os ajustes teóricos. Em todos os casos foi selecionada uma faixa na região EXAFS entre 2,6 – 10 \AA^{-1} , para aplicar a transformada de Fourier, a fim de separar a contribuição das esferas de coordenações. Esta faixa foi selecionada devido a toda região EXAFS apresentar muito ruído. A distância radial, referente aos picos da magnitude da transformada da Figura 4.5, não corresponde às distâncias reais. Através dos ajustes teóricos, esta distância é corrigida, conforme mostrado na Tabela 3. Os ajustes vistos na figura 4.5, na primeira e segunda esfera de coordenação nas reações (A) e (B), são atribuídos ao óxido de cobre I e folha metálica de cobre respectivamente. Para o ajuste na primeira esfera de coordenação entre 0,55 – 2,02 \AA , da reação (C), atribui-se ao óxido de cobre II. Para um pico conjugado duplo da reação (D), atribuído a amplitude da transformada entre 0,57 – 2,66 \AA , foi ajustado com amplitudes e fases geradas do óxido de cobre I e ao brometo de cobre I. Embora os resultados das combinações lineares dos espectros XANES mostrem a presença de cobre metálico para todos os sistemas estudados, os resultados das simulações EXAFS das amostras (C) e (D) não puderam ser ajustados com os

padrões de Cu^0 , devido ao grande quantidade de ruído presente, o que não descarta a presença de Cu^0 na amostra.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros estruturais (N_j é o número de coordenação médio, R_j é a distância media da ligação, σ_j^2 é o fator de Debye-Waller, $S_o^2(K)$ é o fator de redução da amplitude e E_0 é a mudança interna no potencial) que são derivados da borda K do Cu, dos dados analisados do sinal EXAFS, os quais são referentes a todas as reações da Figura 4.5.

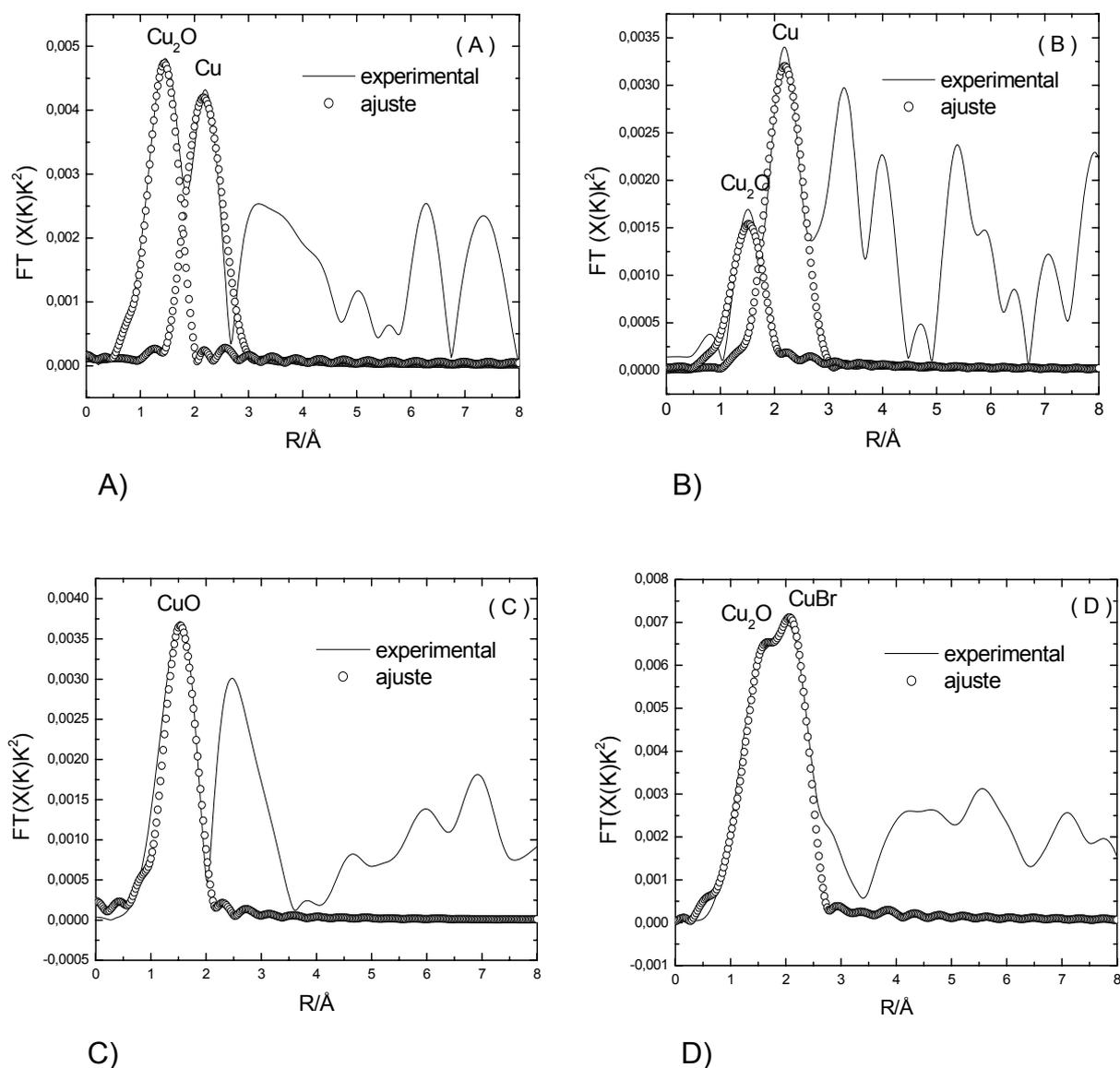


Figura 4.5 - Resultado de EXAFS na borda K do cobre para as reações (A), (B), (C) e (D).

Conforme informa a Tabela 3, nas reações (A) e (B), o número de coordenação dos átomos de cobre para partículas metálicas, mostrou-se significativamente menor que o da folha metálica ($N = 12$)³⁰, isto se dá, porque as partículas metálicas são muito pequenas, e os átomos parcialmente coordenados das bordas e superfícies representam uma fração não negligenciável e, conseqüentemente, o número de coordenação é significativamente menor que em uma folha metálica^{30,32}. Da mesma forma, o número de coordenação para o oxigênio das reações (A), (B) e (C) é menor no óxido de cobre I ($N = 2$) e óxido de cobre II ($N = 4$), indicando a formação de cobre metálico de dimensões nanométricas, constituídos provavelmente de uma fase metálica oxidada³⁰.

Os números de coordenações são relacionados com os diâmetros das partículas que é correlacionado por uma função não linear. Estas propriedades têm sido amplamente usadas nas análises EXAFS para determinar o tamanho de nanopartículas³². O tamanho de aglomerado Cu^0 formado é calculado com relação ao número da camada de coordenação, e as partículas obtidas nos sistemas reacionais neste trabalho são menores que 1nm.

Tabela 3 - Resultados do ajuste em espaço R para o sinal EXAFS obtido das reações. $S_o^2 = 0,75$ (Δk 2.6 – 10 \AA^{-1}).

Reações	Coordenação	N	R (\AA)	$\Delta\sigma$ (\AA^2)	ΔE_0 (eV)
(A)	Cu - O	1,07(0,04)	1,87(0,003)	0,0009(0,0006)	-3,00(0,5)
	Cu - Cu	1,00(0,009)	2,56(0,004)	0,003(0,0009)	10,00(0,7)
(B)	Cu - O	0,29(0,009)	1,86(0,001)	0,001(0,0004)	10,00(0,2)
	Cu - Cu	0,82(0,002)	2,58(0,001)	0,004(0,0002)	-12,00(0,2)
(C)	Cu - O	0,84(0,005)	1,95(0,0004)	0,0009(0,00008)	1,87(0,05)
(D)	Cu - O	0,84(0,02)	1,84(0,002)	0,0007(0,0003)	-10(0,3)
	Cu - Br	1,18(0,04)	2,31(0,0009)	0,001(0,0002)	10(0,2)

A reação (D) apresenta pico conjugado duplo referente a um mistura de óxido de cobre I e brometo de cobre I, sendo que o íon brometo se liga ao cobre I para estabilizar os efeitos da molécula de água, que permanece na primeira camada com o íon Br^- ²⁹. A provável evidência da molécula de água ligada a Cu^{1+} é o fato da coloração da reação ter ficado amarelo escuro, e alguns minutos depois a reação ficou incolor, isto não foi observado para as reações com $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ de borideto de sódio, onde as reações ficaram com uma coloração amarelo queimado escuro³³. A soma do número de coordenada obtida no ajuste teórico em relação a essa reação é igual 2,02, que é igual ao obtido pelo trabalho de fulton et al²⁹. A contração de $0,14 \text{ \AA}$ da ligação de $\text{Cu} - \text{Br}$ resulta da forte interação eletrostática entre os pares de íons isolados na reação verso a mais saturada interação eletrostática consistente entre os cátion e ânion vizinhos na primeira esfera de coordenação²⁹.

Restou evidência que o mecanismo proposto com excesso de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de boridreto de sódio em microemulsões leva à formação de aglomerado de nanopartículas de cobre. Esta evidência vem da imediata mudança de coloração azul das microemulsões para amarelo escuro³³.

4.1.2 Análise referente à mudança de coloração em microemulsões

Conforme mencionado na seção experimental, as colorações das microemulsões de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dependem da relação água/tensioativo, ou seja, do diâmetro das micelas inversas. As informações extraídas da região EXAFS são usadas para obter informações estruturais em relação à mudança de coloração de azul característico das microemulsões de sulfato de cobre pentahidratado com a respectiva porcentagem de fase aquosa (6% e 10%) para uma coloração roxa. A Figura 4.6 mostra espectros na borda do cobre em microemulsões com a porcentagem de (6% e 10%) de fase aquosa de ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e um espectro padrão de sulfato de cobre pentahidratado em meio aquoso. Para o cálculo da transformada de Fourier a faixa selecionada na região EXAFS no espaço k foi de 3 a 10 \AA^{-1} .

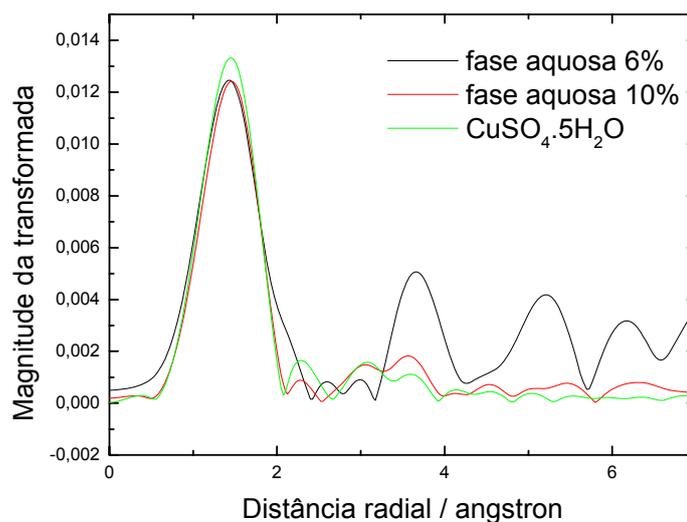


Figura 4.6 - Mostra a transformada de Fourier para os sistemas (6%, 10% e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

A Figura 4.6 apresenta os espectros da transformada de Fourier da função $\chi(k)$ multiplicado por k^2 na borda do cobre referente aos sistemas mencionados. A transformada de Fourier para os sistemas microemulsionados apresenta estrutura similar àquela solução padrão de sulfato de cobre pentahidratado, indicando que a estrutura local nas vizinhanças do átomos de cobre deve ser similar. A magnitude da transformada para os sistemas microemulsionados é menor que o sistema de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sugerindo que o número de coordenação é menor. Baseando-se nesses resultados, foi montado um modelo teórico octaédrico regular com o cobre para realizar a simulação do sinal EXAFS para os sistemas microemulsionados, e para sistema de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi usado um modelo teórico do sulfato de cobre pentahidratado. A figura 4.7 apresenta os ajustes teóricos referentes aos sistemas.

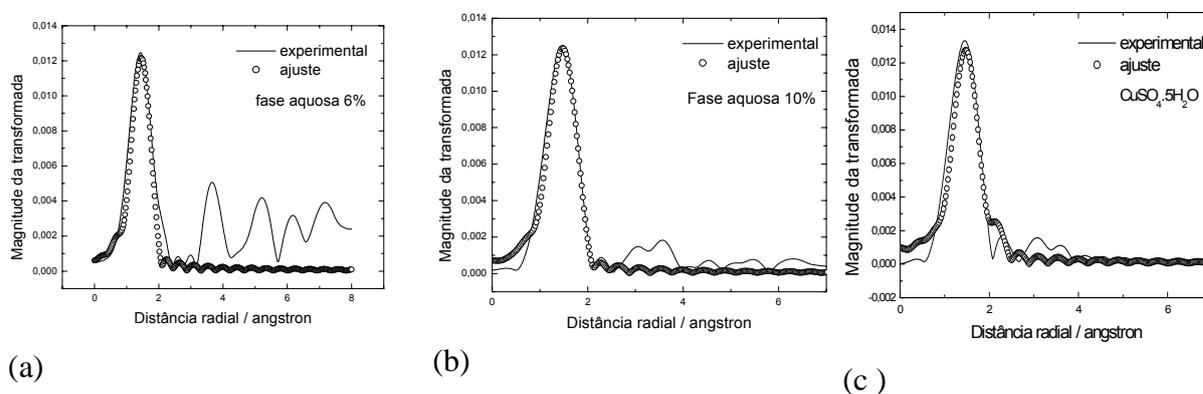


Figura 4.7 - Apresenta resultado do ajuste dos sistemas

A Tabela 4 apresenta resultados da simulação teórica nos sistemas estudados na borda do cobre. Conforme discutido na figura 4.6, o número de coordenação obtido nos ajustes teóricos nos sistemas microemulsionados é menor do que o do sulfato de cobre pentahidratado ($N = 6$), devido provavelmente a uma competição pelas moléculas de água entre os íons Cu^{2+} e a parte hidrofílica do Brometo de (n-hexadecil)trimetilamônio (CTAB) no interior das micelas inversas. Como a região hidrofílica do tensoativo tem afinidade por moléculas de água, o mesmo compete e retira as moléculas de água do sítio de coordenação do cobre através de força eletrostática. Portanto, nossa proposta é que a coloração roxa observada nas microemulsões nos sistemas (6% e 10%) resultem da mudança do número de coordenação na primeira esfera de coordenação dos íons Cu^{2+} .

Tabela 4 - Ajustes teóricos nos sistemas (6%, 10% e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). $S_o^2 = 0,85$ (Δk 3 – 10 \AA^{-1})

Sistema	Coordenação	N	R (\AA)	$\Delta\sigma$ (\AA^2)	ΔE_o (eV)
6 % de água	Cu - O	3,18(0,004)	1.952(8,910 ⁻⁵)	0,0007(1,510 ⁻⁵)	-20(0,016)
10 % de água	Cu - O	3,36(0,002)	1,974(4,610 ⁻⁵)	0,0009(7,910 ⁻⁶)	-20(0,008)
	Cu^{2+} Cu - O	4	2.007(8.410 ⁻⁵)	0,0006(6.510 ⁻⁶)	-15,(0,015)
	Cu- O	2	2.304(0,0004)	0.0029(2.310 ⁻⁵)	-13.7(0,06)

A Figura 4.8 apresenta oito ensaios em microemulsões, sendo fixada 60% da fase óleo (Heptano) e variando 40% de fase aquosa com CTAB/Butanol na mesma proporção. Estas variações foram realizadas do seguinte modo: para cada uma delas (34%, 33%, 32%, 31%, 27%, 25%, 23% e 21% de CTAB/Butanol e (6%, 7%, 8%, 9%, 13%, 15%, 17% e 19% de solução aquosa, respectivamente). Essas porcentagens são referentes à soma de 40% de CTAB/Butanol e solução aquosa de ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

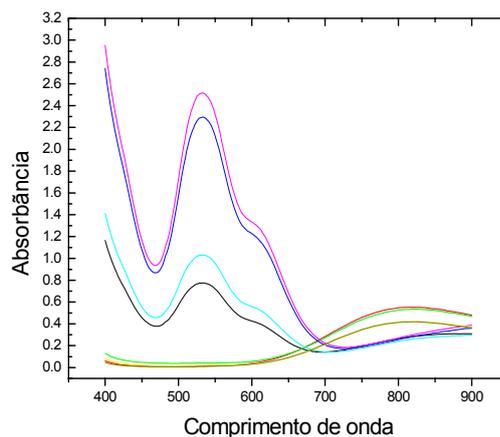


Figura 4.8 - Espectros obtidos nos 8 ensaios, fixando 60% de fase óleo e variando os 40% de fase aquosa com CTAB/Butanol

A resposta obtida foi a absorbância na faixa 520 nm para coloração roxa com as respectivas fase aquosa (6%, 7%, 8% e 9%) e na faixa 821nm para coloração azul com as seguintes fase aquosa (13%, 15%, 17% e 19%). As medidas realizadas no espectrofotômetro indicam que o surgimento na coloração roxa está relacionado com a diminuição do teor de água na microemulsão e com o aumento da concentração do CTAB. Portanto, isto está relacionado com os termos discutidos anteriormente.

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5 CONCLUSÕES

Este trabalho explorou a aplicação da espectroscopia de absorção de Raios X no estudo do comportamento dos íons Cu^{2+} em micelas inversas. De modo geral, a espectroscopia de absorção de raios X demonstra-se como uma excelente ferramenta para investigação de interações entre aglomerados de nanopartículas metálicas e íons em micelas inversas, a qual permite um ótimo detalhamento e percepção na nucleação e crescimento de aglomerados metálicos. Observou-se uma maior redução dos íons Cu^{2+} pelo boridreto de sódio em microemulsões com 13% de água, independente do tempo de reação. Para as microemulsões A/O estudadas neste trabalho, observou-se uma dependência na coloração em função da relação entre as concentrações de água/tensoativo. Essa mudança de coloração foi atribuída a uma competição pelas moléculas de água entre a cabeça polar do tensoativo e os íons Cu^{2+} .

6 TRABALHOS FUTUROS

Devem-se realizar medidas cinéticas na linha de absorção de raios X dispersiva (DXAS) do LNLS para propor os mecanismos destas reações quantitativamente, sendo que, através dessa medida, obter-se-á o início da nucleação do aglomerado de Cu, assim como monitorar a oxidação de Cu^0 para Cu^{1+} e para Cu^{2+} . Propõe-se estudar com mais detalhes, através de medidas adicionais de EXAFS o efeito da relação água/tensoativo sobre os primeiros vizinhos dos íons Cu^{2+} . Outra possibilidade de trabalho futuro é a investigação do sistema em questão através da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo para se avaliar a dimensão das micelas inversas e das partículas metálicas sintetizadas no seu interior.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- 1 SONG, Y.; MODROW, H.; HENRY, L. L. et al. Microfluidic synthesis of cobalt nanoparticles. **Chemistry of materials**, v. 4, n. 12, p. 2817-2827, 2006. Disponível em: < www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI: 10.1021/cm052811d
- 2 PARK, J. I.; KIM, M. G.; JUN, Y W. et al. Characterization of superparamagnetic “core–shell” nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic “solid solution” nanoalloys. **Journal of the American society**, v. 126, n. 29, p. 9072–9078, 2004. Disponível em: <pubs.acs.org>. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI: 10.1021/ja049649k
- 3 ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H. et al. Platinum monolayer on nonnoble metal–noble metal core–shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. **The Journal of physical chemistry B**, v. 109, n. 48, p. 22701-22704, 2005. Disponível em: <pubs.acs.org>. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI: 10.1021/jp055634c
- 4 CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n. 1-2, p. 49-74, 2004. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com> >. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI:10.1016/j.cis.2004.02.003
- 5 CHENG, F.; MA, H.; LI, Y. et AL. Ni_{1-x}Pt_x (x = 0–0.12) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 3, p. 788–794, 2007. Disponível em: <pubs.acs.org>. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI: 10.1021/ic061712e
- 6 TSAI, Y. W.; TSENG, Y. L.; SARMA, L.S. et al. Genesis of Pt clusters in reverse micelles investigated by in situ X-ray absorption spectroscopy, **The Journal of physical chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8148–8152, 2004. Disponível em: <pubs.acs.org>. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI: 10.1021/jp0495592
- 7 CHEN, C-H.; SARMA, L. S.; WANG, G-R. et al. Formation of bimetallic Ag–Pd nanoclusters via the reaction between Ag nanoclusters and Pd²⁺ ions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n. 21, p. 10287–10295, 2006. Disponível em: <pubs.acs.org>. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI: 10.1021/jp061095f
- 8 CHEN, C-H.; HWANG, B-J.; WANG, G-R. et al. Nucleation and growth mechanism of Pd/Pt bimetallic cluster in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate(AOT) reverse micelles as studied by in situ X-ray absorption spectroscopy, **The Journal of physical chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21566–21575, 2005. Disponível em: <pubs.acs.org>. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI: 10.1021/jp054062t

- 9 CURRI, M. L.; AGOSTIANO, A.; MANNA, L. et al. Synthesis and characterization of CdS nanoclusters in a quaternary microemulsion: the role of the cosurfactant. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 35, p. 8391–8397, 2000. Disponível em: <pubs.acs.org >. Acesso em: 26 de Abril de 2007. DOI: 10.1021/jp0007639
- 10 DÍAZ-MORENO, S.; KONINGSBERGER, D. C.; MUÑOZ-PÁEZ, A. The “invisible” metal particles in catalysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 133, n. 1-4. p. 15-23. 1997. Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com>> Acesso em: 26 de Abril de 2007.
- 11 BOWRON, D. T.; DÍAZ-MORENO, S. Analysis of time-resolved energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy data for the study of chemical reaction intermediate states. **Analytical chemistry**, v. 77, n. 19, p. 6445–6452, 2005. Disponível em: <pubs.acs.org >. DOI: 10.1021/ac050954d
- 12 KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. (eds). **X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS and XANES**. New York: John Wiley, 1988. p. 573-663.
- 13 MEITZNER, G. Problems of structural characterization of oxide-type samples with X-ray absorption spectroscopy. **Microchemical journal**, v. 71, n. 2-3, p. 143-156, 2002. Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 26 de Agosto de 2008. DOI:10.1016/S0026-265X(02)00006-1
- 14 AMBROSIO, R. C. **Estudo dos efeitos do tratamento superficial sobre as propriedades eletroquímicas, eletrônicas e estruturais em ligas de hidreto metálico**. 2004. 119 f. Tese (doutorado em Físico-Química) – Universidade de São Carlos, São Paulo, 2004.
- 15 AMBROSIO, R. C; TICIANELLI, E. A. Electrochemical and X-ray absorption spectroscopy studies of cobalt coatings on a hydrogen storage alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 9, p. E438-E443, 2003.
- 16 MCBREEN, J. In situ synchrotron techniques in electrochemistry. In: RUBINSTEIN, I. **Physical Electrochemistry: principles, methods, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 251-259.
- 17 PENNER-HAHN, J. E. X-ray absorption spectroscopy coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 190-192, p. 1101-1123, 1999.
- 18 RAVEL, B. A practical introduction to multiple scattering theory. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 401, n. 1-2. p. 118-126, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.04.021
- 19 CEZAR, J. C.; VICENTIN, F. C; TOLENTINO, H. C. N. Aplicação de técnicas de absorção de raios X no estudo de materiais magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.

- 20 RESSLER, T.; WONG, J.; ROOS, J. et al. Quantitative speciation of Mn-Bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl)manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 6, p. 950-958, 2000. Disponível em: <pubs.acs.org >. DOI: 10.1021/es990787x
- 21 WATANABE, N.; MORAIS, J.; ALVES, M. C. M. Chemical environment of copper aggregates embedded in polypyrrole films: the nature of the copper-polypyrrole interaction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 43, p.11102-11107, 2002. Disponível em: <pubs.acs.org >. DOI: 10.1021/jp013940u
- 22 CHANG, P-C.; WEI, Y-L. CHANG, S-H. et al. XAS study of the residual copper after desorption from rice husk ash. **Journal of Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156-158, p. 224-227, 2007. Disponível em:< http://www.sciencedirect.com>. DOI:10.1016/j.jelspec.2006.12.009
- 23 YEE, H. S.; ABRUÑA, H. D. In-situ X-ray studies of the underpotential deposition of copper on platinum(111). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 6278–6288, 1993. Disponível em: <pubs.acs.org >. DOI: 10.1021/j100125a030
- 24 REHR, J. J.; MUSTREDELEON, J.; ZABINSKY, S. I. et al. Theoretical X-ray absorption fine structure standards. **Journal of the American chemical society**, v. 113, n. 14, p. 5135-5140, 1991. Disponível em: <pubs.acs.org >. DOI: 10.1021/ja00014a001
- 25 MALHEIRO, A. R.; VARANDA, L. C; PEREZ, J. et al. The aerosol OT + n-butanol + water system: phase behavior, structure characterization, and application to Pt₇₀Fe₃₀ nanoparticle synthesis. **Langmuir**, v. 23, n. 22, p. 11015-11020, 2007. Disponível em: <pubs.acs.org >. DOI: 10.1021/la702146q
- 26 YANG, L.; ZHAO, K. Dielectric model and theoretical analysis of cationic reverse micellar solutions in CTAB/isooctane/n-hexanol/water systems. **Langmuir**, v. 23, n. 17, p. 8732- 8739, 2007. Disponível em: <pubs.acs.org>. DOI: 10.1021/la700665s
- 27 MOURA, E. F. **Síntese de novos tensoativos derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão em aço-carbono**. 2002. 233 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2002.
- 28 HSIAO, M. C.; PAUL WANG, H.; HUANG, Y. J. et al. EXAFS study of copper in waste incineration fly ashes. **Environmental, Earth Planetary Science**, v. 8, p. 931- 933, 2001.

- 29 FULTON, J. L.; HOFFMANN, M. M.; DARAB, J. G. et al. 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. Disponível em:<pubs.acs.org> DOI: 10.1021/jp001949a
- 30 AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. Electrochemical and X-ray absorption spectroscopy studies of copper coatings on a hydrogen storage alloy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 574, p. 251-260, 2005.
- 31 ROTHE, J.; HORMES, J.; BONNEMAN, H. et al. In situ X-ray absorption spectroscopy investigation during the formation of colloidal copper. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6019-6023, 1998. Disponível em:<pubs.acs.org>. DOI: 10.1021/ja972748w
- 32 FRENKEL, A. I.; HILLS, C. W.; NUZZO, R. G. A view from the inside: Complexity in the atomic scale ordering of supported metal nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 51, p. 12689–12703, 2001. Disponível em:<pubs.acs.org>. DOI: 10.1021/jp012769j
- 33 LI SUN, M. Z.; CROOKS, R. M. Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n.19, p. 4877–4878, 1998. Disponível em:<pubs.acs.org>. DOI: 10.1021/ja980438n
- 34 HIEMENZ, P. C. **Principles of colloid and surface chemistry**. 2 ed. New York: Dekker, 1986.