UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

LILIAM KAORI YAMADA

**Nanomateriais de PdAu e PdPt com
forma composição e estrutura
controlada para aplicações em catálise**

Versão original da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

27/07/2018

LILIAM KAORI YAMADA

**Nanomateriais de PdAu e PdPt com
forma composição e estrutura
controlada para aplicações em catálise**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor em
Ciências (Programa de Química)*

*Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Cury
Camargo*

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação: Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Y19n	<p>Yamada, Liliam Kaori Nanomateriais de PdAu e PdPt com forma composição e estrutura controlada para aplicações em catálise / Liliam Kaori Yamada. - São Paulo, 2018. 126 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Camargo, Pedro Henrique Cury</p> <p>1. Síntese controlada. 2. Nanocatalisador. 3. Ouro. 4. Paládio. 5. Platina. I. T. II. Camargo, Pedro Henrique Cury, orientador.</p>
------	--

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família que, apesar de desconhecerem e ficarem inseguros com o caminho que escolhi, nunca me impediram em ir adiante para atingir os meus sonhos.

Agradeço ao Aurélio Funabashi que sempre esteve ao meu lado e acreditou em mim em todos os momentos.

Agradeço ao Professor Pedro por ter me aceitado no grupo e pela dedicação em me orientar.

Agradeço aos alunos de iniciação científica que trabalharam diretamente comigo, Arthur e Daniela que colaboraram a fazer os experimentos para este trabalho.

Agradeço aos meus colegas de laboratório que convivi durante esse período, Alexandra, Anderson, Eduardo, Fabiane, Flávia, Jiale, Letizia, Luanna, Rafael, Thenner e Vitor, que me ajudaram com a troca de experiências, ideias, conhecimento e nos momentos de descontração.

Agradeço às pessoas fora do grupo como a professora Liane Márcia Rossi, o professor Mauro Bertotti, o professor Rômuro Augusto Ando e sua aluna de graduação Clara e a professora Sarah J. Haigh da Universidade de Manchester por fornecerem conhecimentos importantes para o desenvolvimento do trabalho e aceitarem a caracterização das amostras em seus equipamentos.

Agradeço à agência de fomento Capes pela bolsa concedida e à central analítica do IQUSP pelos equipamentos de caracterização.

RESUMO

Yamada, L. K. **Nanomateriais de PdAu e PdPt com forma composição e estrutura controlada para aplicações em catálise**. 2018. 125 páginas Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nanomateriais baseados em paládio (Pd) desempenham um papel central em catálise. Como suas propriedades catalíticas dependem de seus diversos parâmetros físico e químicos, a sua síntese controlada tem grande apelo com contexto do controle e otimização de performances. Nesse trabalho desenvolvemos metodologias simples, versáteis e ambientalmente amigáveis para a preparação de nanoestruturas de Pd com tamanho e forma controlada, seguida pelo seu uso como materiais de partida para a preparação de estruturas bimetalicas contendo ouro (Au) e platina (Pt). Especificamente, focamos em nanopartículas (NPs) de Pd na forma de moitas, prisma e cubo côncavos. Com respeito aos materiais bimetalicos, desenvolvemos estruturas do tipo *core-shell*, *tadpoles*, e partículas de Au e Pt decoradas sobre as NPs de Pd. Seguida da síntese, estudamos a performance catalítica dos materiais obtidos frente a hidrogenação do p-nitrofenol (p-NPh) e a oxidação do p-aminotiofenol (PATP) mediada pela ressonância plasmônica de superfície (SPR). Nossos resultados mostraram que as atividades foram dependentes dos parâmetros físicos e químicos que definem as nanoestruturas e que materiais controlados tem desempenho superior ao material comercial. Acreditamos que os resultados desenvolvidos nessa tese contribuem para os mecanismos que governam a síntese controlada de NPs baseadas em Pd, Au e Pt, que pode servir como base para a descoberta de nanomateriais com maior complexidade estrutural e composicional visando aplicações em catálise e plasmônica.

Palavras-chave: Síntese controlada, nanocatalisador, ouro, paládio, platina, plasmônica.

ABSTRACT

Yamada LK. **PdAu and PdPt nanomaterials with shape, composition and structure controled for catalysis applications.** 2018. 125 pages. Ph.D Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Palladium-based (Pd) nanomaterials play a central role in catalysis. As the catalytic properties of these materials depend on its various physical and chemical parameters, its controlled synthesis has great appeal in order to control and optimize performances. In this work, we developed facile, versatile and environmentally friendly methodologies for the preparation of Pd nanostructures of controlled sizes and shapes, followed by their use as starting materials for the preparation of bimetallic structures containing gold (Au) and platinum (Pt). Specifically, we focused on Pd nanoparticles (NPs) in the form of bushes, prisms and concave cubes. With respect to bimetallic materials, we have developed core-shell structures, tadpoles, and Au and Pt particles decorated on the Pd NPs. Following their synthestic development, we studied the catalytic performance of the obtained materials towards the hydrogenation of p-nitrophenol (p-NP) and the oxidation of p-aminothiophenol (PATP) mediated by surface plasmon resonance (SPR) excitation. Our results showed that the activities were dependent on the physical and chemical parameters that define the nanostructures and that controlled materials performed better than the commercial counterpart. Overall, we believe that the results developed in this thesis contribute to the mechanisms governing the controlled synthesis of NPs based on Pd, Au and Pt, which can serve as a basis for the discovery of nanomaterials with greater structural and compositional complexity for catalytic and plasmonic applications.

Keywords: Controlled nanomaterials, gold, nanocatalyst, palladium, platinum, plasmonic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de nucleação e crescimento de uma NP metálica.....	21
Figura 2. (A) Valores calculados de área superficial, volume e a área de superfície por unidade de volume (S/V) e (B) o seu comportamento em função do tamanho para partícula cúbica. 31	
Figura 3. Proporção de átomos de cantos e de bordas em relação ao tamanho para uma NP cuboctaédrica de Au (78).	32
Figura 4. Proporção de átomos de canto, borda e face em relação átomos de superfície para as diferentes formas de uma NP monocristalina.	33
Figura 5. Ilustração da tensão da rede para um filme epitaxial (83).....	35
Figura 6. Ilustração de diferentes arquiteturas para uma estrutura bimetálica. (a) Estrutura core-shell, (b) liga metálica e (c) heteroestrutura de fase separada. Imagem adaptada de Sneed et al. 2015 (83).....	36
Figura 7. Ilustração da formação da ressonância plasmônica de superfície em NPs quando estas são incididas em um determinado campo eletromagnético (85).....	37
Figura 8. Acompanhamento da diminuição da banda de absorção em 400 nm do íon p-nitrofenolato ocasionado pela reação de hidrogenação do p-nitrofenol na presença de NaBH ₄ em excesso catalisada por NPs de Au para a formação do p-aminofenol identificado pela banda de absorção em ~300 nm.	43
Figura 9. Reação de oxidação do p-aminotiofenol (PATP) para dimercaptoazobenzeno (BMAB) mediado pela ressonância plasmônica de superfície (SPR) (108).....	45
Figura 10. Imagens de SEM (A-C) e HRTEM(D-F) das moitas de Pd obtidas em (A e D) 25, (B e E) 50 e (C e F) 100 oC, abaixo deles são seus respectivos (G-I) SAED ou padrão de FFT e (J-L) imagens de HRTEM da superfície. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.	58
Figura 11. Imagens das moitas de Pd como na Figura 10 A interrompidas em diferentes intervalos de tempo em (A) 0,2; (B) 0,4; (C) 0,8; (D) 1,5 e (E) 3,0 h com (F) seu tamanho e absorção da banda 245 nm em função do tempo.	61
Figura 12. Espectros de UV-Vis do monitoramento cinético da síntese das moitas de Pd preparadas a (A) 25 oC e (B) 50 oC com (C) sua dependência da intensidade da banda em 245 nm com o tempo e (D) espectros individuais de cada reagente usado para a síntese.	62
Figura 13. Imagens de SEM de moitas de Pd em 50 oC (A) na ausência de PVP e uso de diferentes comprimentos de cadeia de PVP tal como: (B) PVP55, (C) PVP360 e (D) PVP1.300. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.	63

Figura 14. Imagens de SEM das moitas de Pd preparadas sem PVP adquiridas a (A) 25 e (B) 100 oC e (D) comparação de tamanho em função da temperatura da reação na presença (linha preta) e ausência (linha vermelha) de PVP.	64
Figura 15. Espectros de ATR-FTIR da HQ pura (linha rosa), PVP puro (linha preta) e a mistura deles com razões molares HQ:PVP de 1:1 (linha azul) e 1:10 (linha vermelha).	65
Figura 16. Imagens de SEM das NPs de Pd obtidas de experimentos controle adquiridos como descrito na Figura 10 C substituindo a HQ com (A) NaBH ₄ e (B) CH ₂ O como agente redutor. As barras de escala correspondem a 40 nm.	68
Figura 17. Imagens de SEM das moitas de Pd preparadas à 50 oC na razão R:P de (A) 2:4, (B) 5:4 e (C) 8:4.....	70
Figura 18. Imagens de SEM das moitas de Pd preparadas de acordo com a Figura 17 B com o aumento em 5 vezes a partir (A) do aumento de volume e (B) concentração.	71
Figura 19. Gráficos de velocidade de ordem (A) zero, (B) um e (C) dois para a reação de redução do p-NPh catalisado com diferentes tamanhos de moitas de Pd.	72
Figura 20. Espectros de SERS do PATP funcionalizada com moitas de Pd de 118 nm com uso do laser de 623,8 nm com variações (A) do poder de laser com tempo de exposição a 60 s e (B) do tempo de exposição com poder de laser a 3,01 mW.	75
Figura 21. (A) Espectros de extinção de UV-Vis em função o tamanho das moitas de Pd e seus respectivos (B) espectros SERS funcionalizados com PATP. (C) razões de intensidades DMAB / (PATP+DMAB) 1442 / 1074 cm ⁻¹ em função do tamanho. Os espectros de SERS foram adquiridos em laser de 632,8 nm de excitação empregando 3,01 mW como poder de irradiação, todas as intensidades foram normalizadas em relação ao sinal em 1081 cm ⁻¹ . ..	77
Figura 22. Imagens de SEM de prismas de Pd preparadas com PVP de diferentes tamanhos de cadeia: (A) PVP10, (B) PVP29, (C) PVP40, (D) PVP55, (E) PVP360 e (F) PVP1300. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.	79
Figura 23. Imagens de SEM de (A) cubos de Pd usadas como sementes de crescimento para o preparo de (B) cubos côncavos de Pd. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 20 nm.	80
Figura 24. Imagens de SEM do produto da síntese para o preparo das moitas de Pd com o acréscimo de diferentes quantidades de KBr no meio reacional com razão Pd:KBr de (A) 4:1, (B) 4:3, (C) 4:5 e (D) 4:7. A barra de escala das imagens de TEM ampliadas é de 20 nm.	82
Figura 25. Imagens de TEM de: (A) sementes de Au, (B) core-shell de Au@Pd, (C) core-shell de Au@Pd decorado com NPs de Au e (D) tadpoles de Au@Pd-Au. A amostra (C) e (D) foram obtidas pela adição de 50 e 100 µL de uma solução de AuCl ₄ -(aq) 12 mM respectivamente na suspensão de core-shell de Au@Pd. As barras de escala das imagens ampliadas de TEM (acima) e SEM (abaixo) correspondem a 40 nm (19).	85

Figura 26. Imagens de HRTEM de diferentes regiões de um tadpole de Au@Pd-Au: (A) nanoestrutura inteira, (B) NPs de Au na superfície da NP de Au@Pd (C) interface entre a superfície da NP de Au@Pd e o nanorod de Au e (D) o nanorod de Au (19).....87

Figura 27. Imagens de (A) HRTEM e (B) SAED de um nanorod de Au que compõe o rabo das tadpoles de Au@Pd-Au (19).88

Figura 28. Imagens de HRTEM e espectros STEM-EDX obtidos em diferentes regiões de uma NP individual de tadpole de Au@Pd-Au: (A e B) centro da cabeça, (C e D) a extremidade da cabeça, (E e F) uma ilha decorada sobre a cabeça e (G e H) o rabo. Os círculos pontilhados nas imagens de TEM (a direita) mostram a região em que os dados do espectro de EDX foram obtidos (19).....89

Figura 29. (A e C) Imagens de STEM-HAADF e seus correspondentes (B e D) mapeamentos elementares de Au (vermelho) e Pd (verde) extraído de uma imagem de espectro STEM-EDX de uma típica estrutura de tadpole de Au@Pd-Au. Os mapeamentos combinados de Au e Pd demonstram a presença de Au no caroço e Pd na casca da cabeça da tadpole. Além disso, a presença de Au nas ilhas de NPs na superfície das cabeças e no rabo pode ser claramente visualizada (19).90

Figura 30. Imagens de SEM obtidas em diferentes intervalos de tempo durante a síntese de tadpoles de Au@Pd-Au pela adição de 100 μL da solução de $\text{AuCl}_4\text{-(aq)}$ 12 mM na suspensão contendo NPs de Au@Pd e pelo resfriamento brusco no crescimento de Au em (A) 15 s, (B) 1 min, (C) 5 min e (D) 60 min. As barras de escala das imagens ampliadas são de 40 nm (19). 91

Figura 31. Imagens de TEM das core-shell Au@Pd decoradas com NPs de Au que foram obtidas pela adição de (A) 30 ou (B) 70 μL da solução de $\text{AuCl}_4\text{-(aq)}$ 12 mM na suspensão contendo NPs de Au@Pd. As barras de escalas das imagens ampliadas de TEM (acima) e SEM (abaixo) correspondem a 40 nm (19).93

Figura 32. Imagens de SEM para os materiais obtidos de experimentos controles realizados como descrito na Figura 25 D, mas na ausência (A) das NPs de Au@Pd ou (B) de PVP. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm (19).94

Figura 33. Imagens de SEM dos produtos da reação obtidos de experimentos controles realizados como descrito na Figura 25 D com a substituição do PVP55 para (A) HQ, (B) A.A., (C) NaBH_4 , (D) CTAB, (E) CTAC e (F) CPC com agente estabilizante e redutor. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm (19).....95

Figura 34. Espectros de extinção de sementes de Au (linha preta), core-shell de Au@Pd (linha vermelha), core-shell de Au@Pd decorado com NPs de Au (linha azul) e tadpoles de Au@Pd-Au (linha verde) (19).96

Figura 35. Gráficos dos espectros de UV-Vis medidos em função do tempo durante a redução do p-NPh pelo NaBH_4 em temperatura ambiente catalisadas pelas NPs de (A) Au, (B) Au@Pd, (C) Au@Pd decoradas de NPs de Au e (D) tadpoles de Au@Pd-Au no mesmo intervalo de tempo (0 a 1300 s) (19).98

Figura 36. Conversão da reação de hidrogenação do p-NPh em 1235 s a temperatura ambiente para as diferentes nanoestruturas estudadas (19).	100
Figura 37. Imagens de SEM das nanoestruturas bimetálicas de PdAu de diferentes arquiteturas: decorada com NPs de Au (lado esquerdo) e core-shell (lado direito). As sementes de Pd utilizadas foram as moitas (Figura 10) de (A e B) 110, (C e D) 60 e (E e F) 20 nm em diâmetro. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm e as escalas das imagens E e F estão 2x maiores em relação às outras.	102
Figura 38. Imagens de SEM das nanoestruturas bimetálicas de PdAu de diferentes arquiteturas: (A) decorada com NPs de Au e (B) core-shell. As sementes de Pd utilizadas foram os prismas da Figura 22 D. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.	103
Figura 39. Imagens de SEM das nanoestruturas bimetálicas de PdAu de diferentes arquiteturas: (A) decorada com NPs de Au e (B) core-shell. As sementes de Pd utilizadas foram os cube concaves da Figura 23 B. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 20 nm.	104
Figura 40. Imagens de SEM das nanoestruturas bimetálicas de Pd-Au preparadas como nas Figura 37 C e D com aumento de escala: (A) decorado de NPs de Au, (B) core-shell. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.	106
Figura 41. Espectros de SERS do PATP funcionalizada com (A) NPs de Pd em forma de moita (linha preta), prisma (linha vermelha) e cubo côncavo (linha azul) com suas respectivas estruturas bimetálicas: (B) decorada com NPs de Au e (C) core-shell.	108
Figura 42. Imagens de SEM das nanoestruturas de Pd-Pt preparados com uso de (A) moitas da Figura 10 B e (B) prismas de Pd da Figura 22 D como sementes. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.	110
Figura 43. Imagens de SEM do produto da reação dos experimentos controle da síntese das estruturas bimetálicas de Pd-Pt quando preparada (A) com moitas de Pd na razão Pt:Pd 2:1, (B) na ausência da semente e (C) com prismas de Pd na ausência de PVP. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Funções dos reagentes utilizados para formação de NPs de Pd por redução química em meio aquoso.	20
Tabela 2. Número de ligações e átomos de superfície por unidade de área para os diferentes planos cristalográficos (64).....	23
Tabela 3. Mecanismo de crescimento preferencial de uma NP em relação à razão entre a velocidade de deposição (v_{dep}) e a velocidade de difusão (v_{dif}).....	27
Tabela 4. Concentrações utilizadas para a reação de hidrogenação do p-NPh.....	55
Tabela 5. Constante de velocidade e coeficiente de correlação para as diferentes ordens da reação de redução do p-NPh catalisada com as moitas de Pd de diferentes tamanhos.....	73
Tabela 6. Porcentagens atômicas de Au e Pd para as NPs de Au@Pd, Au@Pd decoradas com NPs de Au e tadpoles de Au@Pd-Au (19).....	86
Tabela 7. Concentrações de Au, Pd e Au+Pd utilizadas para a reação de redução do p-NPh (19).	99

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1. Caminhos de reação para a formação de uma NP metálica. A forma final da NP será determinada a partir do tipo de semente formado na etapa de nucleação e na estabilização de determinadas facetas (66). 25
- Esquema 2. Estratégia de formação das moitas de Pd com o emprego $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ como precursor de Pd, HQ como agente redutor e PVP como agente estabilizante. Imagem do próprio autor. 66
- Esquema 3. Mecanismo de formação de cubos e cubos côncavos de Pd em duas etapas pelo método seeded growth. Imagem do próprio autor. 81
- Esquema 4. Mecanismo proposto para a formação de tadpoles de $\text{Au}@Pd\text{-Au}$ pela combinação de deposição de Au e Ostwald ripening na superfície das NPs de $\text{Au}@Pd$ (19).
92
- Esquema 5. Mecanismo de formação de diferentes estruturas bimetálicas de PdAu. Imagem do próprio autor. 105

LISTA DE ABREVIATURAS

A.A. – Ácido ascórbico

ATR-FTIR – Espectroscopia de Infravermelho de Reflectância Total Atenuada

DMAB – p,p'-dimercaptoazobenzeno

EDX – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

fcc – Estrutura cúbica de face centrada

HQ – Hidroquinona

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente

LSPR - Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada

p-NPh – p-nitrofenol

PATP – p-aminotiofenol

PVP - polivinilpirrolidona

NP(s) – Nanopartícula(s)

SAED – Difração de Elétrons de Área Seleccionada

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

SERS – Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície

SPR – Ressonância Plasmônica de Superfície

STEM-EDX – Mapeamento por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia com Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão

STEM-HAADF – Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão Com Detector de Campo Escuro Anular de Alto Ângulo

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Síntese e Crescimento de Nanopartículas Metálicas	18
1.1.1	Mecanismo Clássico para Nucleação e Crescimento	20
1.1.2	Mecanismo Não Clássico de Crescimento.....	28
1.2	Nanocatalisadores	30
1.2.1	Efeito do Tamanho em Nanopartículas frente a Atividade Catalítica	31
1.2.2	Efeito da Forma	32
1.2.3	Sinergismo	33
1.2.4	Efeito de Arquitetura.....	35
1.3	Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR)	37
1.3.1	Efeito SERS.....	38
1.3.2	Influência do SPR na catálise	40
1.4	Reações modelo.....	41
1.4.1	Reação de hidrogenação do p-nitrofenol (p-NPh)	41
1.4.2	Reação de oxidação do p-aminotiofenolato (PATP) mediada pelo SPR.....	44
2	OBJETIVOS	46
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.1	Reagentes e Equipamentos	47
3.2	Síntese dos Nanomateriais	49
3.2.1	Moitas de Pd.....	50
3.2.2	Prismas de Pd	50
3.2.3	Cubos Concâvos de Pd.....	50
3.2.4	Tadpoles de Au@Pd-Au.....	51
3.2.5	Arquiteturas controladas de Pd-Au.....	53
3.2.6	Arquiteturas controladas de Pd-Pt.....	54
3.3	Reações Catalíticas	54
3.3.1	Reação de Hidrogenação do p-NPh.....	54
3.3.2	Reação de Oxidação do PATP Mediado por SPR	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1	Nanopartículas de Pd com Forma Controlada	56
4.1.1	Moitas de Pd.....	56
4.1.2	Prismas de Pd	78
4.1.3	Cubos côncavos de Pd	80

4.2	Nanomateriais Bimetálicos de Pd-Au	83
4.2.1	Tadpoles de Au@Pd-Au.....	83
4.2.2	Arquiteturas Controladas de Pd-Au Baseadas em Pd NPs como templates	101
4.3	Nanomateriais Bimetálicos de Pd-Pt	109
5	CONCLUSÃO	113
6	REFERÊNCIAS	116
	APÊNDICES	126

1 Introdução

Desde o fim da segunda guerra mundial, a necessidade de produções de materiais industriais e manufaturados é cada vez maior para o sustento da sociedade, onde o uso dos catalisadores teve grande destaque (1). Com a explosão do consumismo, a elevada degradação do meio ambiente e diminuição dos recursos naturais causados pelas ações humanas, despertou preocupação para preservação ambiental e muitos esforços estão sendo tomados na busca de alternativas para reduzir a extração de recursos naturais e elaboração de métodos de produção menos agressivos ao meio ambiente e com baixa geração de resíduos (1,2). Dentre várias estratégias, as pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes contribuem para a realização de transformações químicas cada vez mais rápidas, com elevado rendimento, alta seletividade, baixa formação de resíduos e condições reacionais mais brandas. Desta forma, essas melhorias desempenham um papel central em direção a um futuro sustentável (3). Além do mais, é crescente a busca pela diminuição de metais pesados e nobres na composição de catalisadores e por métodos de síntese que há pouco desperdício e produzem resíduos menos nocivos para o meio ambiente (2). Porém, a busca por materiais alternativos aos metais pesados e tóxicos, bem como métodos de preparo menos agressivos ao meio ambiente que produzem catalisadores com qualidade equivalente se tornam um grande desafio.

Com a descoberta das propriedades químicas, ópticas, eletrônicas e magnéticas únicas das nanopartículas (NPs), despertou-se um enorme interesse da comunidade científica em estudá-las e utilizá-las para desenvolver catalisadores de alto desempenho, pois muitas mudanças em relação ao seu material *bulk* correspondente influenciam diretamente na sua reatividade (4–6). Essas mudanças englobam a elevada área superficial, maior número de

átomos de canto e borda, alterações na tensão da rede, interação partícula-partícula, estado eletrônico e manifestação da ressonância plasmônica de superfície (SPR) (3,4), que podem influenciar diretamente no desempenho final de um catalisador.

Nos últimos anos, muitos trabalhos tem mostrado que nanocatalisadores são muito promissores, ao mostrar grandes melhorias nas propriedades catalíticas com respeito a conversão, seletividade, formação de subprodutos, resistência a envenenamento, e reuso (7–31). Essas propriedades podem ser ajustadas de acordo com o seu tamanho, forma, arquitetura, combinação e composição de mais de um elemento (NPs multimetálicas), comprimento de onda do feixe irradiado, e natureza das moléculas adsorvidas na superfície para a estabilização das NPs. O elevado desempenho dos nanocatalisadores é de grande destaque, pois permite a utilização de quantidades reduzidas de catalisador, maior reutilização em ciclos catalíticos, maior aproveitamento do substrato causados pela conversão e seletividade elevadas e consequentemente, pode eliminar o processo de separação do produto desejado.

Apesar dos inúmeros estudos relacionados aos nanocatalisadores mostrarem desempenho superior em relação ao seu material *bulk*, ainda não é bem entendido muitos comportamentos catalíticos, pois há um elevado número de fatores e combinações possíveis que influenciam no desempenho de nanocatalisadores que ainda não foram bem analisados. Adicionalmente, a dificuldade de produzir nanocatalisadores com alto controle de tamanho, forma, arquitetura e composição é um grande obstáculo para o avanço desses estudos. Por causa dessa limitação, muitos estudos teóricos foram realizados na tentativa de entender melhor os efeitos de cada fator (32–34). Apesar das descobertas teóricas terem contribuído para o melhor entendimento no comportamento da superfície e no mecanismo de reação em nanocatalisadores, a limitação das manipulações teóricas de estudar em poucas dezenas de

átomos pode não ser representativo para simular uma reação real, pois elimina a influência de vários fatores das vizinhanças.

Catalisadores baseados em metais de transição, como o paládio (Pd), são os mais utilizados em reações industriais por apresentar elevada reatividade para a catálise de uma série de reações importantes, como hidrogenação, redução, e acoplamento carbono-carbono (35–38). Portanto, a preocupação em obter catalisadores melhores baseados em metais de transição é constante e apresenta o potencial para gerar enormes impactos ambientais e econômicos. Por causa da elevada reatividade desses metais, sua vulnerabilidade a envenenamento dos sítios ativos também é alta, que representa uma das maiores barreiras a serem desafiadas na catálise. No caso do Pd, vários estudos mostraram que esses catalisadores podem aumentar sua resistência quando estas se combinam com ouro (Au) (15–22). Além disso, essa combinação pode intensificar a reatividade dos catalisadores causado pelo efeito eletrônico sinérgico entre os metais. De fato, com a descoberta do efeito de sinergia em catalisadores bimetálicos, estudos de nanocalisadores de paládio-platina (Pd-Pt) (23–31) também mostraram ser mais reativos em comparação à soma de seus análogos monometálicos. Apesar dessa grande relevância, poucos estudos são encontrados sobre a influência da reatividade com a combinação de fatores como tamanho, forma e arquitetura de nanocalisadores de paládio-ouro (Pd-Au) ou Pd-Pt. Um dos grandes desafios para esse estudo é a dificuldade de preparar, de forma planejada, nanocatalisadores com tamanho e forma desejados.

Nesse trabalho, estudaremos a influência do tamanho e forma em NPs de Pd com respeito a atividade catalítica frente a reações modelo, seguido pela utilização dessas NPs como materiais de partida para a síntese de nanoestruturas bimetálicas controladas de Pd-Au e Pd-Pt, no qual as NPs de Pd atuam como um molde (*template*). Nesse sentido, o efeito das

composições bimetálicas e arquiteturas controladas também foram investigados com respeito a performances catalíticas.

1.1 Síntese e Crescimento de Nanopartículas Metálicas

Os métodos de preparo de NPs são classificados em dois grandes grupos, (39,40) chamados de *top-down* e *bottom-up*. Métodos do tipo *top-down* preparam as NPs a partir de um material maciço cristalino do metal desejado, que é dividido em partes por uma força física ou química externa para adquirir partículas cada vez menores (40). Por outro lado, métodos do tipo *bottom-up* preparam as NPs átomo a átomo como blocos construtores a partir de transformações de precursores por reações de decomposição ou precipitação (41,42). Para cada método de síntese, existem suas vantagens e desvantagens, onde a escolha do melhor método será determinada de acordo com a finalidade das NPs e características desejadas (39).

Dentre inúmeros processos de síntese criados, a redução química em fase líquida (41,42) é um método via *bottom-up*, no qual íons metálicos dissolvidos em um solvente são reduzidos na presença de um agente redutor. Esse processo é um dos métodos mais estudados atualmente por ser uma ferramenta poderosa que permite preparar uma grande variedade de NPs com alto controle da forma, tamanho e composição em condições reacionais brandas, que pode ser ajustada a partir do tipo de estilizante, natureza da concentração das espécies químicas, temperatura, pH, entre outros (41,42). Porém, a forte influência da morfologia final da NP pelas ligeiras variações das condições no processo da síntese pode causar grande dificuldade em reproduzir ou escalonar certos procedimentos de síntese, deixando a desejar para a utilização industrial. Além disso, muitos mecanismos de formação ainda não foram bem esclarecidos, devido à sua sensibilidade e dificuldade de estudar isoladamente cada fator de síntese.

Para a preparação de NPs pelo método de redução química em fase líquida, são necessários reagentes que possuam a função de: i) precursor metálico, responsável em fornecer os átomos que são os blocos construtores para a formação das NPs, ii) agente redutor, espécie química que irá reduzir o precursor metálico, iii) agente estabilizante, que impede a agregação das NPs com a capacidade de influenciar o tamanho e forma destas, e iv) solvente, onde será solubilizado todos os componentes que participarão do sistema. Vale ressaltar que uma espécie química pode ter mais de uma função na preparação de uma NP metálica.

Um dos processos bem conhecidos para a síntese de NPs metálicas é o método citrato, amplamente utilizado para Au e Ag (43,44). Também conhecido como método Turkevich, é considerada como uma síntese simples para a preparação de NPs metálicas esféricas monodispersas em meio aquoso, onde o agente redutor (citrato de sódio) também age como agente estabilizante (43,44). No entanto, as dificuldades encontradas como a identificação dos subprodutos da síntese, fácil aglomeração das NPs após a síntese e a limitação de ajustar a força redutora sem alterar a capacidade de estabilização, levaram ao desenvolvimento de outros métodos que são baseados na utilização de outras espécies químicas para agir como agentes redutores ou estabilizantes para gerar NPs com controle de tamanho maior e permitir a preparação de outras formas controladas (45–48).

Como os metais de transição possuem diferenças no potencial de redução entre seus respectivos íons, um procedimento para a formação da NP com forma e tamanho específicos não obterá o mesmo resultado entre os diferentes metais. Outros tipos e quantidades de espécies químicas são exigidas, pois a força redutora necessária será diferente. Além disso, a estabilização das NPs também poderá variar, pois a sua energia de superfície também é diferente. No caso do Pd, moléculas como ácido L-ascórbico (A.A.), formaldeído (CH_2O),

cloreto de cetilpiridínio (CPC), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), hidroquinona (HQ), etilenoglicol (EG), borohidreto de sódio (NaBH_4), íons citrato, Pluoronic123, polivinilpirrolidona (PVP) e íons como cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e iodeto (I^-) já foram mostrados em muitos trabalhos que são eficientes para a formação de suas NPs (7,10,11,29,49–63). A tabela a seguir mostra as funções encontradas de cada um desses reagente:

Tabela 1. Funções dos reagentes utilizados para formação de NPs de Pd por redução química em meio aquoso.

Reagente	Agente redutor	Agente estabilizante	Agente capante
A.A.	x		
CH_2O	x	x	X
CPC		x	
CTAB		x	X
CTAC		x	
HQ	x	x	
Na_3Cit	X	x	X
NaBH_4	X	x	
Pluromic123		x	
PVP	X	x	X
Br^-			X
I^-			X

1.1.1 Mecanismo Clássico para Nucleação e Crescimento

O mecanismo de formação das NPs metálicas por redução química é dividido pelas etapas de nucleação e crescimento como ilustra na Figura 1 (4,6). Na etapa de nucleação, os monômeros, que são formados a partir da redução do íon metálico para o seu estado de oxidação zero, se agregam para formar os *clusters*, definidos para alguns autores como núcleos. Estes *clusters* não possuem uma estrutura cristalina definida e são instáveis em solução, sendo facilmente dissolvidos de volta para monômeros. À medida que a reação avança, o tamanho dos *clusters* aumenta causado pela supersaturação da solução. Quando os

clusters alcançam um tamanho crítico, a etapa de nucleação inicia com a precipitação dos *clusters* para a geração das sementes. Diferente dos *clusters*, as sementes possuem uma estrutura cristalina definida e são estáveis em solução, que atuam como material de partida para o crescimento subsequente da NP em questão (4,6).

Figura 1. Mecanismo de nucleação e crescimento de uma NP metálica.

Como ilustrado na equação a seguir, a energia livre total de uma NP pode ser expressa como a soma da energia livre de Gibbs para um material maciço (bulk) e a energia necessária para manter uma superfície:

$$dG = dG_{bulk} + \gamma dA$$

Onde γ é a energia livre de superfície específica (por unidade de área) e A é a área superficial. Ao considerar em um sistema sob vácuo, sem ocorrer variações no sistema externo e no volume interno, a energia livre de Gibbs total é diretamente proporcional à área superficial da NP, em outras palavras, a energia livre total alcançará o seu valor mínimo com a redução da área superficial das NPs. Portanto, a forma das NPs estáveis termodinamicamente seria a de uma esfera. Nesse contexto, é esperado que a forma que mais se aproxima da esférica será a forma mais estável para NPs monocristalinas. Porém, ao levar em consideração o tipo da estrutura cristalina e as facetas que compõe a superfície, a forma

mais estável para uma NP com estrutura cúbica de face centrada (cfc) é um octaedro truncado (forma octaédrica com suas pontas cortadas), pois a anisotropia intrínseca no arranjo atômico na superfície causa na diferença de energia superficial entre os variados planos cristalográficos (4,64).

A energia livre de superfície específica é definida como a energia necessária para criar uma superfície, cuja criação exige a quebra da ligação entre os átomos (4,64). Desse modo, a energia livre de superfície é determinada pela força e número de ligações envolvidas para a formação de duas superfícies como apresentado a seguir:

$$\gamma = \frac{1}{2} N_B \epsilon \rho_A$$

Onde N_B é o número de ligações quebradas por superfície da cela unitária, ϵ a força de ligação, ρ_A é o número de átomos de superfície por unidade de área. Ambos os valores de N_B e ρ_A podem ser obtidos da estrutura cristalina de tal modo que é possível comparar a grandeza da energia livre superficial para os diferentes planos cristalográficos como segue a tabela ilustrada a seguir (64).

Tabela 2. Número de ligações e átomos de superfície por unidade de área para os diferentes planos cristalográficos (64).

Plano cristalográfico	Arranjo atômico	$\rho_A (1/a_0^2)$	N_B	$\gamma (\text{E}/a_0^2)$
{111}		2,31	3	3,46
{100}		2,00	4	4,00
{110}		1,41	6	4,24

Nesse contexto, para que uma NP cristalina obtenha uma forma esférica, será necessária uma grande quantidade de facetas de alto índice, cuja energia livre superficial é elevada, o que desfavorece na sua estabilidade. Ao observar que a faceta {111} exige uma menor energia superficial, é esperado que as formas octaédricas ou tetragonais fossem a forma mais estável. (4). Teoricamente, a forma estável de uma NP cristalina pode ser adquirida pela construção de Wulff, que parte do princípio que a razão entre a energia superficial e a distância entre o centro e a faceta correspondente é constante:

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{constante}$$

Desse modo, é possível prever a forma de equilíbrio de um metal para a exposição das diversas facetas denominadas como as formas de Wulff. Portanto, a forma mais estável para

uma NP metálica monocristalina é de um octaedro truncado, cuja superfície possui uma exposição maior da faceta $\{111\}$ em relação à $\{100\}$ (4,64).

Como foi descrito, a forma final da NP metálica é determinada pela energia livre de superfície específica e a área superficial. Portanto, a alteração da energia livre superficial de uma faceta específica mudará a proporção dos diferentes tipos de facetas a ser exposta na superfície e consequentemente alterará a forma final da NP. A energia livre de superfície de uma faceta específica é diminuída com a adsorção seletiva por determinadas espécies químicas, denominadas de agentes capantes ou estabilizantes, presentes no sistema (64). Essa alteração faz com que ocorra o bloqueio ou a diminuição da deposição de novos átomos sobre sua superfície em relação às demais facetas e resultará como produto final NPs com maior exposição da faceta adsorvida pelos agentes capantes. Para que uma semente cristalina cuboctaédrica evolua para uma cúbica, por exemplo, o agente capante deve se adsorver preferencialmente na faceta $\{100\}$, para que a velocidade de deposição de novos átomos seja maior na faceta $\{111\}$. Da mesma forma, caso o agente capante tenha preferência em adsorver na faceta $\{111\}$ a semente cuboctaédrica evoluirá para um octaedro (64).

No entanto, as sementes recém-formadas podem apresentar defeitos na estrutura cristalina como defeitos geminados (*twin*) ou de camadas (*stacking fault*) (61). A presença de defeitos nas sementes gera NPs de diferentes formatos estáveis (4,6,65,61). Por exemplo, a presença de um defeito *twin* na semente pode gerar NPs com formas de bipirâmide, quando há múltiplos defeitos *twin* a semente pode ser evoluída para icosaedros, decaedros e fios ou bastões pentagonais. Por outro lado, se a semente apresentar um defeito *stacking faults* ela evoluirá para prismas hexagonais ou triangulares a partir destes núcleos (61). O esquema 1 mostra a relação entre a morfologia das sementes, velocidades relativas de crescimento ao longo de diferentes direções cristalográficas, e a forma final que as NPs de Pd podem assumir.

Esquema 1. Caminhos de reação para a formação de uma NP metálica. A forma final da NP será determinada a partir do tipo de semente formado na etapa de nucleação e na estabilização de determinadas facetas (66).

Devido às grandes dificuldades encontradas para entender e controlar a formação de diferentes tipos de sementes na etapa de nucleação, a abordagem de inserir NPs recém-preparadas na reação para serem como sementes de crescimento vêm sendo amplamente adotado, cujo método foi denominado *seeded growth*.

Em muitos trabalhos que utilizam NPs de elevado controle de tamanho e forma nas mais variadas aplicações catalíticas mostram que a exposição de facetas de alto índice na superfície vem sendo atrativas por apresentar sítios catalíticos mais reativos comparado com as facetas de baixo índice (51,55,64,67). No entanto, as formas estáveis das NPs metálicas predominada pelo mecanismo termodinâmico geralmente são polígonos regulares que respeitam as formas de Wulff (68). Desta forma, há a necessidade de realizar uma combinação de estratégias com a manipulação cinética da reação para adquirir NPs com a exposição de facetas de alto índice (6,64). Termodinamicamente, os átomos pré-formados se depositarão sobre a superfície que apresentam os sítios mais ativos e posteriormente esses migrarão para as facetas menos reativas por difusão ao longo da superfície. Dependendo das condições experimentais adotadas para a reação, a difusão dos átomos pode não ser suficiente para atingir a forma termodinamicamente mais estável, que resulta na estabilização de uma nova forma como produto final causado pelo controle cinético (6,63,64,68,69). Nesse aspecto, a forma final do produto cinético será determinada pelas velocidades de deposição dos átomos (v_{dep}) e de difusão na superfície (v_{dif}). Com a razão desses parâmetros ($v_{\text{dep}} / v_{\text{dif}}$) podemos prever o mecanismo de formação da forma das NPs prevalecerá como ilustra na tabela abaixo (63,64).

Tabela 3. Mecanismo de crescimento preferencial de uma NP em relação à razão entre a velocidade de deposição (v_{dep}) e a velocidade de difusão (v_{dif}).

v_{dep} / v_{dif}	Mecanismo
$\ll 1$	Maioria dos átomos na faceta mais reativa migrarão para as menos reativa, com a formação das formas de Wulff
$\gg 1$	Não há migração dos átomos, com crescimento predominante da direção da faceta de maior reatividade, com a formação de ramificações
< 1	Alguns átomos manterão na faceta de maior energia enquanto o resto migrará para os lados e faces, com a formação de formas levemente truncadas
> 1	Uma pequena porção de átomos nos de faceta de maior energia podem migrar para as facetas de energia intermediárias, com a formação de faces côncavas

Nesse caso, a velocidade de deposição pode ser relacionada de acordo com a equação de velocidade:

$$v_{dep} = k[A]^a \cdot [B]^b$$

onde k é a constante de velocidade, $[A]$ e $[B]$ a concentração dos reagentes e a e b são as ordens de reação. Dessa forma, a velocidade de deposição pode ser alterada com a variação da temperatura da reação, concentração dos reagentes e o tipo de precursor metálico, agente redutor ou agente estabilizante.

Por outro lado, o coeficiente de difusão que está diretamente relacionado com a sua velocidade pode ser expresso pela equação de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{dif}}{RT}}$$

onde D_0 é o fator pré-exponencial de difusão, E_{dif} é a energia de ativação de difusão, R a constante ideal dos gases e T a temperatura. Dessa maneira, a difusão do átomo na superfície é determinada principalmente pela temperatura da reação e energia de ativação de difusão, cujo valor é influenciado pela força da ligação entre os átomos da superfície com o átomo

recém-depositado, o plano cristalino da faceta, a disponibilidade da superfície e o gradiente de energia livre presente no sistema (64).

Dentre todos esses parâmetros, uma das estratégias feitas para estudar o efeito das velocidades relativas de deposição e difusão é pela variação da temperatura, onde a velocidade de difusão será alterada, e o fluxo de adição de precursor, que é diretamente proporcional à velocidade de deposição, em um método *seeded growth* de sementes cúbicas de Pd, por exemplo (64).

1.1.2 Mecanismo Não Clássico de Crescimento

Apesar de muitos autores aceitarem o mecanismo clássico para a formação das NPs, algumas publicações relatam a formação de NPs que não são possíveis de serem explicadas pelos seus princípios (29,70–72). Dentre elas, NPs que apresentam diferentes fases ou orientações cristalinas em seu interior, elas podem apresentar estrutura policristalina, cavidades em seu interior e ondulações ou até ramificações na sua superfície. Em um sistema onde o controle termodinâmico é predominante, o produto final da reação será o mesmo independente de qual mecanismo a reação percorrerá. Portanto, mecanismos não clássicos estão sendo estudados e desenvolvidos para explicar a formação desses produtos de formas complexas que em termos termodinâmicos são instáveis (73–75). A principal diferença entre o mecanismo não clássico com o clássico é a presença de agregação e coalescência dos clusters ou NPs dentro de suas etapas de nucleação e crescimento que dependem da concentração dos clusters ou NPs, velocidade de transporte de massa e a formação e dissolução dos clusters (74,75).

O mecanismo não clássico pode ser classificado em 3 tipos (74). Um deles e já bem estabelecido, o crescimento orientado (*oriented attachment*) ocorre com a agregação das NPs

que se unem com a mesma orientação cristalográfica para formar um monocristal (71). Quando uma NP se une com a outra por agregação, ela se rearranja pelo deslocamento angular para alcançar a mesma orientação cristalográfica da NP vizinha. Por causa dessa dependência de orientação cristalina, esse mecanismo geralmente leva a produção de NPs com a presença de ramificações e poros, ou seja, NP com a exposição elevada de sítios de alto índice na sua superfície (71). O segundo mecanismo observado é a formação de NPs pela agregação de NPs amorfas que posteriormente se cristalizam pela decomposição espinodal à medida que a reação avança e dessa forma, há a criação de cavidades no interior da NP. Por fim, outro mecanismo possível é a agregação das NPs cristalinas de maneira desordenada (70), essa agregação aleatória forma um produto policristalino que pode ser uma estrutura intermediária do mecanismo *oriented attachment*, ou seja, a desordem cristalina pode ser eliminada através da reorganização interna das NPs para produzir um monocristal (70).

O entendimento completo desses mecanismos ainda não é conhecido devido a grandes desafios encontrados para monitorar os estágios iniciais da formação de NPs pela falta de instrumentos capazes de capturar, identificar e monitorar a evolução dos átomos para clusters e então para sementes com resolução de qualidade. Devemos ressaltar entre as questões não conhecidas, os fatores que direcionam para a formação de sementes com defeitos *twin*, *stacking fault* ou a formação de NPs agregadas com alto grau de homogeneidade em tamanho ainda não foram bem entendidas (75). O entendimento completo de todos os mecanismos de formação de NPs é de interesse excepcional, pois com o direcionamento exato para a formação de um tipo específico de semente seremos capazes de adquirir NPs de alta qualidade em tamanho e forma, produtos de grande importância em muitas áreas de aplicação.

1.2 Nanocatalisadores

Os catalisadores são capazes de minimizar a energia de ativação e direcionar para outros caminhos (mecanismos alternativos) com menor energia de ativação, o que acelera a degradação ou formação de um determinado produto ou permite a formação de produtos que antes não eram formados em condições normais (76). Eles são classificados em duas grandes categorias: homogêneos e heterogêneos (76). Basicamente, a diferença entre eles é que nos homogêneos, o catalisador se encontra na mesma fase com o substrato, onde o catalisador é parte integrante da reação. Em contrapartida, o catalisador heterogêneo não se encontra em fase com o substrato, a catálise ocorre quando o substrato é difundido sobre a superfície do catalisador (76). Em cada uma dessas categorias possuem seus prós e contras em relação à condição de reação requerida, purificação do produto final, seletividade da reação, reutilização do catalisador, entre outros aspectos (76).

Com o uso de NPs como catalisadores, apesar de desempenhar comportamentos característicos tanto de catalisadores heterogêneos como homogêneos,(3) podem ser abordados como uma nova categoria de catalisadores com propriedades únicas que une os atributos dos catalisadores homogêneos e heterogêneos. Os principais fatores para a alteração das propriedades catalíticas em nanocatalisadores são suas características físicas e químicas. Portanto, é preciso ter o controle desses fatores e mantê-los estáveis durante o decorrer de uma reação.

1.2.1 Efeito do Tamanho em Nanopartículas frente a Atividade Catalítica

Em uma catálise heterogênea, a atividade catalítica aumenta com o aumento da área de superfície disponível e o aumento de reatividade dos sítios catalíticos para que ocorra a reação. Quando um catalisador diminui de tamanho, haverá um aumento exponencial da área superficial por unidade de volume (77). Para uma partícula cúbica de 1 m, ela terá uma área superficial (S) de 6 m^2 e um volume (V) de 1 m^3 , ou seja, a razão área superficial por unidade de volume (S/V) é igual a 6. À medida que a partícula é dividida em pequenas partes (Figura 2 A), o valor da razão S/V aumentará proporcionalmente com o número de divisões realizadas na partícula, como ilustra na Figura 2 B.

Figura 2. (A) Valores calculados de área superficial, volume e a área de superfície por unidade de volume (S/V) e (B) o seu comportamento em função do tamanho para partícula cúbica.

Além do aumento da área de superfície, a diminuição do tamanho causa no aumento de sítios catalíticos mais reativos. Como comentado nas sessões anteriores, o maior número de ligações quebradas dos átomos de superfície faz com que se torne mais instáveis e reativas, dessa forma átomos presentes nos cantos e bordas são mais reativos que os presentes nas faces de uma NP (78,79). Como ilustra na Figura 3, a diminuição de tamanho da NP aumenta

a população de átomos de canto e borda em relação aos átomos de face. Portanto, apesar da área superficial elevada, a atividade catalítica é aumentada pelo maior número de átomos presentes nos cantos e bordas.

Figura 3. Proporção de átomos de cantos e de bordas em relação ao tamanho para uma NP cuboctaédrica de Au (78).

1.2.2 Efeito da Forma

Como visto na sessão 1.1.1, a proporção da área exposta de cada tipo de faceta determinará a forma de uma NP metálica e para cada tipo de faceta há uma energia superficial distinta entre elas. Como existe essa diferença de energia, seu desempenho em uma catálise também será diferente. Em trabalhos que estudam NPs metálicas de diferentes formas controladas em aplicações catalíticas, pode ser observadas influências na conversão e seletividade para NPs que apresentam exposição maior de uma determinada faceta (7,10,77,78,80). Esse efeito de seletividade pode ocorrer pela diferença da energia de superfície e da organização dos átomos na superfície da NP que podem facilitar na adsorção e dessorção de substratos específicos e podem favorecer na formação de um único produto. Diferença na energia de adsorção do CO foi observada entre NPs de Pd na forma de cubo, cuboctaedro e octaedro (7), por exemplo.

Além da diferença de reatividade entre as facetas, deve ser levado em conta o número de átomos de canto e borda existentes em uma NP, pois estes átomos possuem uma energia de superfície mais elevadas comparado às de face devido ao seu menor número de ligações (78). Além do tamanho, a forma da NP também causa mudanças na proporção de átomos de canto. Como pode ser observado na Figura 4, em NPs de diferentes formas, onde o número de átomos de superfície é semelhante, um octaedro possui na superfície 6 átomos de canto, esse número é aumentado para 8, 12 e 24 para um cubo, cuboctaedro e octaedro truncado respectivamente. Além do mais, o número de átomos de borda e face também sofrerá mudanças para cada tipo de forma da NP.

Forma	Cubo	Octaedro	Octaedro truncado	<u>Cuboctaedro</u>	Icosaedro
Átomos de superfície	194	198	174	186	162
Átomos de canto	8 (4 %)	6 (3 %)	24 (14 %)	12 (6 %)	12 (7 %)
Átomos de borda	36 (5 %)	72 (36 %)	48 (28 %)	72 (39 %)	90 (56 %)
Átomos de face	150 (77 %)	120 (61 %)	102 (59 %)	102 (55 %)	60 (37 %)

Figura 4. Proporção de átomos de canto, borda e face em relação átomos de superfície para as diferentes formas de uma NP monocristalina.

1.2.3 Sinergismo

Quando dois elementos distintos se combinam, seus resultados em termos de performance podem se anular ou simplesmente ser a soma dos resultados individuais de cada elemento. No entanto, essa combinação também pode surgir resultados superiores do que a

soma dos resultados que esses elementos teriam separadamente. Esse comportamento definido como sinergismo, onde dois elementos combinados cooperam para um propósito comum de modo a superar os resultados em relação aos seus respectivos elementos separados, pode ser encontrado em reações catalisadas por nanocatalisadores composto de dois ou mais materiais distintos.

Muitos trabalhos apresentaram comportamentos de sinergia em reações catalíticas onde são utilizados nanocatalisadores metálicos, cuja composição apresenta mais de um tipo de elemento. Em sistemas metálicos, NPs de AuPd (19–22,81), PtAu (13,14) e PdPt (29–31) apresentam uma melhor atividade catalítica, seletividade e resistência a envenenamento comparado aos seus respectivos monometálicos.

Apesar de inúmeros trabalhos encontrarem resultados catalíticos impressionantes em NPs compostas de dois ou mais elementos, ainda não é bem esclarecido as principais causas que levam a manifestar o efeito de sinergia. No momento, a intensificação da atividade podem ser explicados por 2 fatores: I) efeito eletrônico, onde a força de adsorção das espécies intermediários da reação pode ser ajustada ao usar superfícies de diferentes composições e II) efeito geométrico, relacionado com o arranjo atômico local do sítio ativo (82). Ambos os efeitos estão interligados, que causa grande dificuldade em estudar isoladamente a influência de cada um em uma transformação química. A mudança no estado eletrônico dos metais de transição pode ser explicada pela tensão das ligações causada pela incoerência da rede cristalina entre eles. Quando dois metais possuem diferenças significativas no parâmetro de rede, a ligação interatômica tende a contrair ou expandir para se unirem (Figura 5) (83). Em uma NP bimetálica de AuPt, há um aumento da distância interatômica da Pt por causa da expansão da rede causada pelo lattice mismatch com o Au. Esse aumento enfraquece a ligação Pt-Pt e gera elétrons não ligantes que poderão interagir com as espécies em volta adsorvidos

na superfície. A contribuição dos elétrons não ligantes provoca a ativação de espécies adsorvidas e contribui para o efeito de sinergismo (14).

Figura 5. Ilustração da tensão da rede para um filme epitaxial (83).

Para um catalisador ideal, sua superfície deve ter uma força de adsorção não muito forte e nem muito fraca para que ocorra a ativação do substrato adsorvido pelo catalisador e a dessorção do produto formado (83). O desempenho de um nanocatalisador bimetálico é diretamente relacionado com o arranjo atômico em torno dos sítios ativos na superfície, pois a combinação de átomos metálicos distintos pode complementar na adsorção das espécies químicas durante a reação. Portanto, nanocatalisadores bimetálicos de mesmo tamanho, forma e composição podem apresentar propriedades catalíticas distintas causadas pela diferença de arranjo atômico.

1.2.4 Efeito de Arquitetura

Como descrito na sessão anterior, a performance de nanocatalisadores bimetálicos de mesmo tamanho, forma e composição pode ser diferente de acordo com o arranjo atômico apresentado. Essas mudanças ocorrem por causa do efeito geométrico e eletrônico, onde a atividade do nanocatalisador em uma determinada reação dependerá da organização atômica apresentada na sua superfície e do seu estado eletrônico (31,78,83,84). Em sistemas

bimetálicos, uma NP pode geralmente possuir diferentes arquiteturas do tipo core-shell, liga ou fase separada (Figura 6). Na arquitetura do tipo core-shell, onde um elemento (core) está envolto de um segundo elemento como uma casca (shell), há a exposição de átomos apenas de um dos metais, cuja atividade catalítica se diferencia em relação a sua NP monometálica pura devido à influência causada pelo metal presente no núcleo. Para que a superfície de um metal crie uma ligação com a superfície de outro metal, ocorre uma contração ou expansão das ligações para ajustar a diferença do parâmetro de rede entre os metais, essa contração da ligação causará mudanças na energia da superfície e consequentemente alterará na reatividade do nanocatalisador. Em arquiteturas do tipo liga ou de fase separada há a exposição de ambos os metais na superfície, onde a liga possui uma composição homogênea, onde cada átomo está deslocado do seu normal com tensão da ligação presente em toda a NP, e de fase separada possui regiões da NP com predomínio maior de um dos metais, apresenta ambas as tensões de ligação encontradas nas arquiteturas core-shell e liga (83).

Figura 6. Ilustração de diferentes arquiteturas para uma estrutura bimetalítica. (a) Estrutura core-shell, (b) liga metálica e (c) heteroestrutura de fase separada. Imagem adaptada de Sneed et al. 2015 (83).

Apesar da grande importância apresentada do efeito geométrico e eletrônico, ainda há poucos estudos sobre o comportamento catalítico dependente da arquitetura em NPs bimetalíticas (81,84). O maior desafio encontrado é na preparação de NPs de diferentes

arquiteturas de mesmo tamanho, forma e composição, cuja estabilização da superfície seja semelhante ou que não influencie na sua reatividade.

1.3 Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR)

Uma das razões para NPs de Au, Ag, e Cu despertarem grande interesse é a manifestação da ressonância plasmônica de superfície (SPR) na região do visível ou infravermelho próximo. É a presença da SPR que soluções coloidais como Au, Ag e Cu apresentam suspensões de cores bem diferentes comparada a seus respectivos materiais na escala bulk, um efeito exclusivo em NPs (5,85,86). A excitação do SPR é causada pela movimentação coerente dos elétrons de superfície em resposta da incidência do campo eletromagnético como ilustra na Figura 7. A oscilação dos elétrons gera a separação de cargas (dipolo) na superfície da NP e, para restaurar o equilíbrio da carga, uma força restauradora é gerada na direção oposta da movimentação dos elétrons.

Figura 7. Ilustração da formação da ressonância plasmônica de superfície em NPs quando estas são incididas em um determinado campo eletromagnético (85).

Como foi explicado teoricamente pela primeira vez por Mie, o espectro de extinção de uma NP é composto pela soma dos modos de absorção (formação de par elétron-buraco) e espalhamento (reemissão do fóton). Quando o tamanho das NPs aumenta, a oscilação dos elétrons diminui pela ineficiência da luz polarizar homoganeamente as NPs e, consequentemente, o modo de espalhamento se torna predominante com a diminuição da intensidade, alargamento da banda de extinção e seu deslocamento para o vermelho (86–88). Além disso, a frequência de SPR de uma NP pode ser ajustado com alterações do seu tamanho, forma, constante dielétrica do próprio metal e do meio em que se apresenta que pode ser direcionado de acordo com a região de trabalho desejado (86–88).

Apesar do Au e Ag serem amplamente conhecidos por apresentar SPR intenso e bem definido dentro da região do espectro visível, metais amplamente empregados em catálise, como Pd (49,89–91) e Pt (89,92), não suportam a excitação do SPR no visível. Portanto, há um grande interesse em estudar a combinação de metais plasmonicos com catalíticos de tal forma que a SPR contribua para a intensificação da sua reatividade.

A constatação das NPs de Pd apresentarem propriedades plasmonicas ocorre como consequência que a sua banda de extinção na região do UV pode ser deslocada para a região do visível através do controle do tamanho e forma. (49) (91) Porém, a dificuldade de sintetizar NPs de Pd e Pt com controle de tamanho e forma é um dos principais desafios para entender mais sobre o SPR dessas NPs.

1.3.1 Efeito SERS

A espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS) é uma técnica que consiste no aumento do sinal do espalhamento Raman, por meio de moléculas depositadas sobre uma superfície. A amplificação do sinal Raman foi percebida pelo grupo do Fleischmann

em 1974 (93), com a análise da piridina em eletrodos rugosos de prata, apresentou um elevado espalhamento inelástico incomum, cujo efeito foi justificado pelo aumento da superfície de contato. Porém, Jeanmaire e Van Duyne em 1977 (94), verificaram que esta intensificação era da ordem de 10^6 . Portanto, não era coerente afirmar que essa elevação do sinal tenha origem apenas no aumento da área de contato que é de apenas duas ordens de grandezas. A partir desta revelação, este efeito despertou enorme interesse de estudo que foi conhecido por efeito SERS. O efeito SERS, tornou-se uma ferramenta poderosa para estudos espectroscópicos de detecção, quantificação, estruturação e identificação de pequenas quantidades de amostras.

Com o intuito de explicar o efeito SERS, vários mecanismos foram propostos. Dentre eles, dois grupos de modelos mais aceitos são os eletromagnéticos e químicos (95–97). Estes efeitos podem atuar simultaneamente, cuja predominância um com o outro dependerá de cada sistema (95–97). Os modelos eletromagnéticos consistem na intensificação do campo próximo à superfície do metal causada pelo efeito SPR, que resulta na intensificação de longo alcance com as moléculas adsorvidas. Apesar de explicar a intensificação do espectro sem o contato com a superfície, este modelo não esclarece o efeito para diferentes moléculas (97). Já os modelos químicos consideram o tipo de molécula, o modo vibracional e o potencial aplicado que estão relacionados com o efeito de curto alcance. Para que ocorra a intensificação do espectro a molécula alvo deve estar em contato com a superfície do metal (97).

Uma vez que a SERS tem o efeito de aumentar os sinais de espalhamento de Raman por várias ordens de magnitude, é reconhecida como uma técnica sensível para a detecção de moléculas adsorvidas em superfícies de metais alcalinos (98), metais nobres de transição (98,99), óxidos metálicos (99) e em semicondutores metálicos como silicone e grafeno

(99,100), sendo Ag, Au e Cu os materiais mais utilizados por produzir uma elevada intensificação SERS na região do visível e infravermelho próximo. (86,87)

Apesar de ter um tamanho exato para obter a intensificação máxima, há uma região específica do espectro onde o efeito SERS é efetivo (101) que varia para cada material. Quando a NP é muito pequena, o efeito SERS é reduzido com a diminuição da condutividade efetiva e o aumento da contribuição interbanda na função dielétrica. Por outro lado, quando a NP é muito grande, o SPR da NP não é exclusivamente dipolar, há a excitação de multipolos (modos não-radiativos) que não são eficientes para a excitação Raman. Variações da forma da NP também podem influenciar no efeito SERS, por causa das regiões de alta curvatura como cantos e pontas que apresentam intensificação eletromagnética incomum (45). O efeito SERS também tem a contribuição de hot spots localizados entre NPs agregadas que amplifica o campo eletromagnético nas interfaces (102).

1.3.2 Influência do SPR na catálise

Extensos estudos experimentais do efeito SERS foram realizados para o p-aminotiofenol (PATP) adsorvidos em diferentes superfícies metálicas, como Ag e Au. A intensificação Raman para a molécula de PATP surgiu bandas adicionais em 1143, 1390 e 1432 cm^{-1} que foram interpretadas pela primeira vez pelo grupo do Uchida, I. em 1994 (103) como sendo os modos simétricos b_2 do PATP. Essa interpretação foi bem aceita durante muitos anos até que estudos posteriores revelaram que o surgimento destas bandas adicionais é na verdade devido à formação seletiva do p,p'-dimercaptoazobenzeno (DMAB) (104–108) com manifestação das bandas em 1074, 1180, 1486 e 1584 cm^{-1} referentes aos modos A_1 do PATP e em 1144, 1390, 1442 e 1561 cm^{-1} os modos A_g do DMAB (105). Com essa descoberta, esse processo se tornou um dos principais métodos para estudar a dependência do SPR em reações

de oxidação com a vantagem de trabalhar com baixa quantidade de material e o mesmo feixe incidente para realizar a reação é usada para identificar os produtos formados. Submetido em determinados sistemas, a oxidação do PATP em NPs de Ag mediado por SPR poderá formar p-nitrotiofenol (PNTF) (109,110). Além disso, a oxidação do PATP para PNTF também foi observado ao utilizar NPs de Au suportadas em TiO_2 (110).

1.4 Reações modelo

Para o estudo das propriedades catalíticas de NPs metálicas, é necessário adotar reações que possam servir como base de comparação para estudar a influência do tamanho, forma, estrutura e composição dos diferentes nanomateriais preparados nesse trabalho. Nessa seção descreveremos as reações escolhidas nessa tese como modelo para o estudo das propriedades catalíticas.

1.4.1 Reação de hidrogenação do p-nitrofenol (p-NPh)

O paracetamol é um fármaco amplamente consumido devido a suas propriedades analgésicas e anti-inflamatórias, cuja produção é a partir da acetilação do p-aminofenol (p-APh) na presença de anidrido acético. Convencionalmente, o p-APh é sintetizado a partir de um processo de múltiplas etapas com uso do p-cloronitrobenzeno ou fenol como reagentes de partida. Um desses múltiplos processos, envolve uma importante etapa que é a redução do p-NPh a partir de quantidades estequiométricas de Fe e HCl. No entanto, essa abordagem possui desvantagens como o baixo rendimento, o uso de alta quantidade de ferro e a contaminação pela formação da lama Fe-FeO, cuja purificação exige grande esforço. Por conta disso, outras abordagens de redução foram propostas como a redução do nitrobenzeno em

ácido sulfúrico (111). Porém, esse processo também possui desvantagens como a grande quantidade de ácido sulfúrico necessário, que precisa ser neutralizada para obter o produto e compete com a formação de subprodutos indesejados, entre eles a anilina (111).

Outro método desenvolvido que é capaz de obter alta seletividade, geração de resíduos de baixo impacto ambiental e possibilidade de realizar em baixa escala para permitir o seu estudo é a reação de hidrogenação do p-NPh com uso de NaBH_4 como fonte de hidrogênio em meio aquoso, desenvolvido pela primeira vez pelo grupo do Pal, T. (112). Essa reação não ocorre sem a presença de um catalisador, onde catalisadores de metais de transição apresentam os melhores resultados. Essa reação, como mostrado na equação abaixo, é feita em repouso em temperatura ambiente numa cubeta de quartzo em solução aquosa contendo p-NPh, NaBH_4 e o catalisador.

Figura 8. Acompanhamento da diminuição da banda de absorção em 400 nm do íon p-nitrofenolato ocasionado pela reação de hidrogenação do p-nitrofenol na presença de NaBH₄ em excesso catalisada por NPs de Au para a formação do p-aminofenol identificado pela banda de absorção em ~300 nm.

Esse processo foi escolhido como reação modelo devido a diversos fatores: i) já é bem estabelecido que essa reação aconteça somente na presença de um catalisador, devido à transferência de elétrons a partir do catalisador dos íons borohidreto para o p-NPh (112–114), ii) p-APh é de grande importância para a produção de analgésicos e remédios antipiréticos, como tinta para madeira e agente de pigmentação de peles e plumas (113–115), e iii) o substrato p-NPh é um dos principais poluentes mais comuns nas indústrias e águas residuais (113,114). Além disso, a simplicidade desse método nos permite acompanhar a reação por espectrofotometria de UV-Vis pela alteração da intensidade da banda de absorção em 400 nm

atribuída ao íon nitrofenolato formado a partir do p-NPh em meio alcalino causado pela presença do NaBH_4 (112–114). À medida que a intensidade da banda do nitrofenolato é diminuída, há o aumento da intensidade da banda em 290 nm que corresponde ao produto de interesse. A quantificação do consumo do p-NPh durante a reação pode ser adquirida a partir da relação direta com a absorbância da banda pela lei de Beer.

$$A = abc$$

Onde a é a constante de absorvidade molar da substância, b é o caminho ótico e c é a concentração da substância. A reação é realizada na presença de NaBH_4 em excesso para que sua variação não afete na velocidade da reação. Com isso, a constante de velocidade da reação (k) pode ser estimada a partir da equação de pseudoprimeira ordem:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -kt$$

Onde C_t é a concentração do p-NPh no tempo t e C_0 é a concentração do mesmo no início da reação.

1.4.2 Reação de oxidação do p-aminotiofenolato (PATP) mediada pelo SPR

Desde a descoberta da influência do SPR em reações catalíticas (como descrito na sessão 1.3.2), houve grande interesse da comunidade científica nesse fenômeno. Além da escolha de uma reação dependente do efeito SPR, a reação de oxidação do PATP mediado pelo SPR foi escolhida como modelo por uma série de vantagens: i) o PATP se liga fortemente à superfície das NPs pelo seu grupo tiol, sem interferir na sua oxidação, ii) o laser incidente é empregado tanto como fonte de excitação do SPR e para identificar moléculas pelo efeito SERS, uma vez que as bandas características de Raman do PATP e dos seus produtos

apresentam posições espectrais distintas (105), iii) até então não havia relatos sobre um método de preparo do DMAB de forma tão seletiva, uma vez que o grupo tiol aromático é mais reativo que o grupo amino (104).

A reação acontece com a adsorção do O_2 do ar sobre a superfície das NPs metálicas, o 3O_2 pode ser ativado com a produção de íons $^2O_2^-$ pela transferência de elétrons consequente da geração dos elétrons quentes (hot electrons) causado pela excitação do SPR das NPs metálicas. O íon $^2O_2^-$ se adsorve preferencialmente na superfície em relação ao 3O_2 resultando numa superfície oxidada na forma de óxido ou hidróxido metálico, que é responsável para oxidar o PATP (107) de acordo com a Figura 9.

Figura 9. Reação de oxidação do p-aminotiofenol (PATP) para dimercaptoazobenzeno (BMAB) mediado pela ressonância plasmônica de superfície (SPR) (108).

2 Objetivos

Com base nos desafios descritos nos itens anteriores, neste trabalho, serão sintetizados nanomateriais controlados de Pd e bimetálicos de Pd-Au e Pd-Pt a partir do uso de NPs de Pd com tamanho e forma controlada para atuação como sementes via redução química dos íons metálicos. Esses nanomateriais serão caracterizados morfolologicamente em relação à forma e distribuição de tamanho da NP. Por fim, eles serão utilizados como catalisadores em reações modelo para analisar sua dependência da atividade catalítica em função das variações de tamanho, composição e arquitetura. Desta forma, é possível definir os seguintes objetivos específicos:

- Preparar NPs de Pd com tamanho e forma controlada.
- Preparar nanomateriais bimetálicos de Pd-Au ou Pd-Pt com tamanho, forma, composição e arquitetura controlada a partir das NPs de Pd pré-preparadas.
- Caracterizar os nanomateriais gerados
- Aplicar os nanomateriais bimetálicos como nanocatalisadores em reações modelo para analisar o seu comportamento com a variação do tamanho, forma, composição e arquitetura dos nanomateriais.

3 Procedimento Experimental

Para a escolha do método de síntese para todas as nanoestruturas, foi adotado como preferência o uso de água como solvente e PVP como estabilizante de forma a diminuir as variações nos resultados catalíticos causados por fatores externos. A maioria das sínteses realizadas foram baseadas em procedimentos descritos na literatura. Com as NPs de Pd preparadas, estas foram usadas como sementes para o preparo de nanomateriais de Pd-Au ou Pd-Pt de arquitetura controlada.

A etapa da aplicação em reações catalíticas ocorre quando os nanomateriais estão devidamente preparados e caracterizados. As reações escolhidas como modelo são capazes de realizar em escala reduzida, acompanhar o seu rendimento ao longo da reação e representa grande parte de outras reações.

3.1 Reagentes e Equipamentos

Todos os reagentes utilizados são de procedência comercial sem executar purificação adicional. Tetracloropaladato de potássio (II) (K_2PdCl_4 , 0,98, Sigma-Aldrich), Ácido tetracloroáurico ($HAuCl_2 \cdot 3H_2O$, 0,999, Sigma-Aldrich), Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, $\geq 99,5$ %, Sigma-Aldrich), Ácido clorídrico (HCl, 0,37, Sigma-Aldrich), Borohidreto de sódio ($NaBH_4$, 0,98, Sigma-Aldrich), Brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}BrN$, ≥ 99 %, Sigma-Aldrich), Citrato de sódio ($C_6H_5Na_3O_7$, 0,99, Sigma-Aldrich), Cloreto de cetilpiridínio ($C_{21}H_{38}BrN$, 0,99, Sigma-Aldrich), Etanol absoluto (C_2H_6O , 0,995, Synth), Formaldeído (CH_2O , 37 wt. %, Sigma-Aldrich), Hidroquinona ($C_6H_6O_2$, 0,99, Sigma-Aldrich), p-aminotiofenolato (C_6H_7NS , 0,97, Sigma-Aldrich), p-nitrofenol ($C_6H_5NO_3$, ≥ 99 %, Sigma-Aldrich), polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-

Aldrich, M.W. 10.000, 29.000, 40.000, 55.000, e 180.000 g mol⁻¹), Pd suportado no carbono ativado (Sigma-Aldrich).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e as análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) foram adquiridas pelo microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo FEG-SEM JSM 6330F operado em 5 kV na central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram adquiridas com microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEOL 1010 operando em 80 kV no instituto de ciências biomédicas da USP (ICB-USP).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED) foram adquiridas com microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM 2100 operando em 200 kV. Para a difração de elétrons foi utilizada um diafragma de abertura de 100 nm de diâmetro na central analítica do IQ-USP.

As imagens de mapeamento químico por EDX foram obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão da marca Titan, modelo G2 80-200 S/TEM operando em 200 kV com uso da configuração Super-X detector (4x30 mm² SDDs) com um ângulo sólido de aproximadamente 0,7 srad e uma corrente de feixe em torno de 0,2 nA na escola de materiais da Universidade de Manchester.

As percentagens atômicas foram medidas por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) pelo espectrômetro da marca Spectro Arcos na Central analítica do IQ-USP e pela espectrometria de absorção atômica (FFAS) da marca Shimatzu modelo AA-6300 no laboratório de nanomateriais e catálise do IQ-USP.

Os espectros de infravermelho (ATR-FTIR) foram medidos com FT-IR spectrometer da marca Bruker equipado com o módulo platinum-ATR no Laboratório de Espectroscopia Molecular da USP (LEM-USP).

Os espectros de UV-Vis foram medidos com o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo 2600 UV com uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm.

Os espectros Raman foram adquiridos espectrômetro Raman da marca Renishaw, modelo Raman System 3000 equipado com um detector CCD e acoplado em um microscópio ótico que permite uma resolução espacial em torno de 1 a 2 μm . A fonte de laser de He-Ne de comprimento de onda 632,8 nm é focada com uma lente de 50x com potência de 7.0 mW que foi variada com uso de filtros no LEM-USP.

3.2 Síntese dos Nanomateriais

Para todas as sínteses neste trabalho foram executados dentro de balões volumétricos conectados em uma coluna de vigreux e mergulhados em um banho de silicone aquecido em um agitador magnético com aquecimento controlado. Tanto o banho de silicone quanto o balão volumétrico são agitados por barras magnéticas com agitação que seja vigorosa e que não tenha sinais de respingos. Esse sistema faz com que a reação aqueça homogeneamente à pressão ambiente sem a perda do seu volume por evaporação. As vidrarias usadas foram lavadas previamente com água régia, enxaguados ao menos 3 vezes com água deionizada e secos em forno de aquecimento para eliminar qualquer tipo resíduo que poderá interferir na síntese, principalmente para a preparação das NPs de Pd.

Os reagentes foram utilizados de acordo como vieram do fornecedor com o pré-aquecimento do KBr para a eliminação da hidratação pela água. Para soluções de PVP, sua concentração foi calculada com base na massa molar da sua unidade de repetição (111g/mol).

As soluções foram adicionadas na ordem de como estão descritos no procedimento com intervalo de 1 minuto entre as adições, o precursor metálico sempre é adicionado por último, tendo início a reação.

3.2.1 Moitas de Pd

Para a obtenção de 10 mL de suspensão das moitas de Pd, foi adicionado uma solução aquosa de $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ (30 mM, 400 μL) sobre um balão de fundo redondo de 25 mL contendo 9,6 mL de solução aquosa de PVP55 (8,8 mM) e HQ (0,9 mM) sob agitação constante e aquecido a uma temperatura definida (25, 50, ou 100 °C). A reação foi mantida em agitação constante até o consumo completo da HQ, cuja duração depende da temperatura da síntese. O estudo cinético desta síntese foi realizado com a interrupção da reação em diferentes intervalos de tempo com a adição de HCl (1,3 M, 70 μL) seguido por centrifugação.

3.2.2 Prismas de Pd

A síntese de prismas de Pd é baseada no protocolo descrito em trabalhos anteriores (50) que consiste na adição gota a gota de uma solução aquosa de $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ (48,7 mM, 3 mL) em um balão de fundo redondo de 25 mL contendo 8,0 mL de uma solução aquosa de PVP (118 mM) aquecido a 100 °C, a reação foi mantida sob agitação constante durante 12 h.

3.2.3 Cubos Concâvos de Pd

Para a formação de cubos côncavos de Pd foi realizada de maneira semelhante a uma síntese já descrita (51), cujo procedimento ocorre em duas etapas: i) a formação de cubos de Pd e ii) o crescimento destes cubos pelo método de crescimento mediado pela semente

(*seeded growth*). Os cubos de Pd foram produzidos de acordo com procedimento já descrito (62). Em um balão de fundo redondo de 25 mL contendo 8 mL de uma solução aquosa de PVP (118 mM), KBr (315 mM) e A.A. (42,6 mM) foi aquecido a 80 °C sob agitação constante. Após a adição de uma solução de $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ (64,6 mM, 3 mL), a agitação e aquecimento foram mantidas constantes durante 3 h para a formação de cubos de Pd de 10 nm de aresta. Para o preparo de cubos côncavos de Pd, 150 μL da suspensão de cubos de Pd de 10 nm recém preparados foram adicionadas em um balão de fundo redondo de 25 mL contendo 7 mL de uma solução aquosa de PVP (20,9 mM), KBr (55,7 mM) e A.A. (7,57 mM) aquecido a 60 °C sob agitação constante. Após a adição de uma solução de $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ (10 mM, 3 mL), a agitação e aquecimento foram mantidas constantes durante 20 h.

3.2.4 Tadpoles de Au@Pd-Au

O preparo de *tadpoles* de Au@Pd-Au consiste na deposição de ilhas de Au sobre uma core-shell de Au@Pd preparada separadamente pelo método de crescimento mediado pela semente na presença de NPs de Au. Para isso, a síntese é composta em três etapas descritas a seguir.

Síntese de NPs de Au

As NPs de Au foram preparadas em duas etapas. A primeira etapa foi a preparação de NPs de Au de aproximadamente 20 nm de diâmetro pelo método citrato adaptado a partir do protocolo padrão (116) que consiste na adição da solução aquosa de $\text{AuCl}_4^{-}(\text{aq})$ (12 mM, 625 μL) em uma solução aquosa de Na_3Cit (1,0 mM, 30 mL) aquecido a 100 °C sob agitação constante, a reação foi interrompida até a solução da reação alterar a cor de amarelo para vermelha em torno de 10 min para formar NPs de Au de 20 nm de diâmetro. Essa suspensão

foi crescida pelo método *seeded growth* com adição da solução de AuCl_4^- (12 mM, 170 μL) numa solução aquosa de 9,9 mL contendo PVP55 (8,6 mM), HQ (0,3 mM) e NPs de Au de 20 nm (400 μL) aquecida a 50 °C sob agitação constante. A agitação se manteve constante durante 10 min (117,118) para obter NPs de Au monodispersas em torno de 40 nm de diâmetro.

Síntese de core-shell de Au@Pd

A core-shell de Au@Pd é preparada pelo método *seeded growth* com a deposição de Pd sobre a superfície das NPs de Au de 40 nm (20). A deposição é feita no próprio meio reacional da preparação das NPs de Au de 40 nm e na mesma temperatura (50 °C) com o acréscimo de HQ (30 mM, 300 μL) e por fim uma solução de PdCl_4^- (12 mM, 170 μL) deixando reagir sob agitação constante por mais 1h. As core-shell Au@Pd preparadas por esse método resultaram em nanomateriais monodispersos de aproximadamente 70 nm de diâmetro.

Síntese de tadpoles de Au@Pd-Au

A suspensão de core-shell de Au@Pd foi lavada em água por centrifugações sucessivas de 7800 rpm / 10 min e suspendida em 10 mL de PVP55 0,1 %. Esta suspensão foi aquecida a 100 °C sob agitação constante e foi adicionada gota a gota volumes variados da solução de $\text{AuCl}_{4(aq)}^-$ (12 mM) deixando reagir durante 1h.

Para o monitoramento cinético, a síntese foi interrompida em diferentes intervalos de tempo com esfriamento em banho de gelo e logo em seguida submetido por centrifugação.

3.2.5 Arquiteturas controladas de Pd-Au

Da mesma forma que a preparação das *tadpoles* de Au@Pd-Au descrito na sessão anterior, as arquiteturas bimetálicas de Pd-Au são preparadas com a deposição de Au sobre as NPs de Pd de forma controlada previamente preparada. Uma suspensão de NPs de Pd usadas como sementes foram centrifugadas, lavadas uma vez com etanol e duas vezes com água deionizada, para eliminar os subprodutos gerados na sua preparação que poderá interferir na deposição do segundo metal sobre sua superfície, e suspensos em água deionizada até obter uma concentração de 1,2 mM.

Para o preparo de nanoestruturas decoradas de PdAu, foi adicionado uma solução aquosa de AuCl_4^- (aq) (0,4 mM, 1 mL) em um balão volumétrico de 15 mL contendo 5,0 mL de uma solução aquosa de PVP55 (18,0 mM) e NPs de Pd (0,1 mM) aquecido à 100 °C sob agitação constante. A agitação se manteve ao longo da reação durante 30 min.

Para o preparo de core-shell de Pd@Au, o método de preparo foi da mesma forma que a preparação das nanoestruturas decoradas de PdAu com a inclusão da hidroquinona na reação. Uma solução aquosa de AuCl_4^- (aq) (2,0 mM, 1 mL) foi adicionado em um balão volumétrico de 15 mL contendo 5,0 mL de uma solução aquosa de PVP55 (18,0 mM), NPs de Pd (0,1 mM) e hidroquinona (0,36; 0,36 e 0,12 mM para as moitas, cubos côncavos e prismas respectivamente) aquecido à 50 °C sob agitação constante. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento constante durante 30 min. A diminuição da temperatura da reação para o preparo das core-shells foi necessária, pois a energia de formação de prismas de Au pelo PVP será alcançada e causará na formação de NPs heterogêneas (prismas de Au e NPs de Pd@Au).

3.2.6 Arquiteturas controladas de Pd-Pt

Da mesma forma para as nanoestruturas de Pd-Au, as NPs de Pd usadas como sementes foram centrifugadas, lavadas uma vez com etanol e duas vezes com água deionizada e suspensos em água deionizada até obter uma concentração de 1,2 mM.

A síntese para as nanoestruturas bimetálicas de PdPt consiste na adição de uma solução aquosa de $\text{PtCl}_6^{2-}(\text{aq})$ (3 mM, 80 μL) em um balão de fundo redondo de 15 mL contendo 4,96 mL de uma solução aquosa de PVP55 (2,9 mM), NPs de Pd (2 mL) e A.A. (3,7 mM) aquecido à 100 °C sob agitação constante. A agitação se manteve até a formação da estrutura bimetálica durante 1 h.

3.3 Reações Catalíticas

As reações catalíticas foram realizadas seguindo o mesmo protocolo para os diferentes nanomateriais preparados com poucas variações de concentração. Em todas as aplicações catalíticas, todos os nanocatalisadores selecionados foram previamente centrifugados e lavados duas vezes em etanol e duas vezes em água deionizada para eliminar os subprodutos gerados na sua síntese para garantir que os resultados catalíticos são consequência da própria nanoestrutura.

3.3.1 Reação de Hidrogenação do p-NPh

A reação foi acompanhada pelo espectrofotômetro de UV-Vis na região de 350 a 500 nm com coleta de 100 medidas em modo rápido com intervalo entre cada espectro de 15 s. Essa reação é feita em repouso numa cubeta de quartzo contendo 3 mL de uma solução

aquosa recém-preparada de p-NPh e NaBH_4 em excesso, a reação teve início com a adição da suspensão aquosa do nanocatalisador adequadamente lavado.

Neste trabalho, essa reação foi aplicada para o estudo da influência da forma de NPs de Pd e variações na arquitetura de NPs bimetálicas de Pd-Au, cujas concentrações dos reagentes foram utilizadas de acordo com a tabela a seguir:

Tabela 4. Concentrações utilizadas para a reação de hidrogenação do p-NPh.

	p-NPh / μM	NaBH_4 / mM	NPs / μM
Método 1	46,7	176	
Método 2	23,3	22	1,1

3.3.2 Reação de Oxidação do PATP Mediado por SPR

As NPs devidamente lavadas foram concentradas por centrifugação e bem suspensa em um sonificador ultrassônico. Então, 10 μL desta suspensão foi pingada sobre uma bolacha de Si (superfície 001) contada em 1x1 cm que foi seco ao ar em temperatura ambiente. Por fim, uma solução etanólica de PATP (1,0 mM, 40 μL) foi pingada sobre a gota seca contendo as NPs e seca novamente em condições ambientes. As NPs funcionalizadas com PATP secas sobre a bolacha de Si foram levadas para o espectrômetro Raman. A reação teve início com a incidência do feixe eletromagnético sobre o substrato.

Nesse trabalho, essa reação foi aplicada para estudar a influência do efeito SPR de NPs de Pd e no estudo da influência da forma e arquitetura das NPs bimetálicas de Pd-Au.

4 Resultados e Discussão

Para adquirir as nanoestruturas bimetálicas de Pd-Au e Pd-Pt, foi necessário iniciar o trabalho com a preparação e caracterização das NPs de Pd de tamanho e forma controlada. Após a devida preparação e caracterização das NPs de Pd, estas foram usadas como sementes para o estudo da preparação de nanoestruturas bimetálicas de Pd-Au e Pd-Pt de diferentes arquiteturas para serem aplicadas posteriormente em reações modelo.

4.1 Nanopartículas de Pd com Forma Controlada

Na preparação das NPs de Pd com controle de forma e tamanho, foram preparadas com sucesso 3 diferentes formas: moitas, prismas e cubos côncavos. Estas diferentes formas foram todas preparadas em meio aquoso e estabilizadas com PVP, cuja diferença está na quantidade de PVP usado e do tipo de agente redutor e capante para direcionar o crescimento das NPs.

Durante as tentativas de preparo foi necessário um controle mais cuidadoso na pureza da água e na limpeza das vidrarias. Além disso, a cinética de nucleação e crescimento das NPs de Pd apresentam uma grande sensibilidade na presença de íons halogenados e variações na temperatura (62). A seguir, descreveremos os estudos para a sua preparação, mecanismo de formação e caracterização para cada tipo de forma.

4.1.1 Moitas de Pd

Com a escolha de hidroquinona (HQ) como agente redutor, foi possível preparar NPs de Pd em forma de moitas. A forma moita é definida como uma forma esférica, cuja superfície é ondulada. A preparação dessa forma foi baseada no trabalho feito por Xu e colaboradores

(20), onde faz a preparação de *nanoflowers* de Au@Pd pela deposição de Pd sobre NPs de Au com uso de HQ para a sua redução. A preparação de NPs de Pd com uso de HQ como agente redutor não é muito bem explorada, assim despertou-se grande interesse em estudar o seu mecanismo de formação. Além disso, a superfície irregular das moitas de Pd pode apresentar um grande número de sítios reativos, cujo desempenho catalítico deve ser superior em relação a uma NP esférica de superfície lisa.

4.1.1.1 Mecanismo de Formação das Moitas de Pd

Começamos nossos estudos pela investigação do efeito da temperatura sobre a redução do íon $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ na presença de HQ como agente redutor, PVP55 como agente estabilizante, e água como solvente para a formação das moitas de Pd com tamanho controlado. Imagens de SEM destas NPs preparadas em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 10. Sua preparação a 25 °C durante 5 h, após a adição da solução $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$, foram produzidas uma suspensão cinza de NPs de Pd em forma de moitas de 118 ± 14 nm em diâmetro (Figura 10 A). Esta mesma síntese realizada a temperaturas maiores, a redução do Pd ocorreu mais rápido pela evidência da mudança de cor da solução de amarelo para preto com a redução do tempo de preparação para 30 min ou menos. Além do mais, seu tamanho foi diminuído ao apresentar moitas de 67 ± 7 nm e 13 ± 2 nm em diâmetro a 50 e 100 °C, respectivamente (Figura 10 B-C).

Figura 10. Imagens de SEM (A-C) e HRTEM(D-F) das moitas de Pd obtidas em (A e D) 25, (B e E) 50 e (C e F) 100 °C, abaixo deles são seus respectivos (G-I) SAED ou padrão de FFT e (J-L) imagens de HRTEM da superfície. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.

Com a intenção de obter mais informações sobre suas características estruturais, realizamos imagens de HRTEM de uma moita individual para os diferentes tamanhos como retratado na Figura 10 D-F. Em todas as amostras é observado ondulações em toda a sua superfície, essa característica implica que a formação das moitas de Pd são o resultado de uma cristalização não-clássica, crescimento por agregação de várias NPs minúsculas de Pd

monocristalinas, como descrito na sessão 1.1.2. Com a realização do padrão de elétrons (SAED) para as amostras de 118 nm (Figura 10 G), é revelado um padrão policristalino, cujos anéis indexados são coerentes com a ficha cristalográfica do Pd na estrutura fcc (ICSD 180871). Este padrão mostra que as NPs monocristalinas de Pd agregam de maneira aleatória, ou seja, as interações partícula-partícula não se orientam em um plano cristalográfico comum. Por outro lado, as moitas de 13 nm são menores que a abertura mínima da lente de raio 50 mm não sendo possível isolar uma única partícula para obter sua imagem SAED. Portanto, foi obtido o padrão de FFT para as moitas de 13 nm (Figura 10 I) que revela ser monocristalina ao apresentar um padrão de pontos bem definidos indexados coerentemente para o Pd. Além disso, um padrão semicristalino foi encontrado para a moita de 67 nm (Figura 10 H), que mostra ser uma transição entre uma estrutura policristalina e monocristalina. O padrão semicristalino encontrado revela que a temperatura do sistema forneceu energia para que as NPs orientem para o mesmo plano cristalino. Ao observar melhor a superfície de cada amostra, (Figura 10 J-L) identificou-se que as ondulações na superfície possuem curvaturas similares entre as moitas preparadas em diferentes temperaturas. Essa semelhança deve indicar que para as moitas de diferentes tamanhos é composta das mesmas NPs minúsculas de Pd que alcançam um determinado tamanho crítico para se agregarem. Ao medir os planos cristalográficos das moitas de 118 e 67 nm (Figura 10 J e K) foi encontrado planos cristalinos com distâncias interplanares de 2,3 Å referentes à orientação $\langle 111 \rangle$, cujo ângulo entre eles não são os mesmos para um monocristal que é de 71° , o que reafirma sobre o crescimento por agregação não orientado. De modo similar, moitas de 13 nm apresentaram distâncias interplanares de 2,3 e 2,0 Å referentes às orientações $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$, respectivamente com ângulo entre eles de 55° . O conjunto destes resultados revela que o perfil cristalino das moitas de Pd é dependente da temperatura, onde a síntese em temperaturas maiores fornece

energia para que as NPs agregadas se reorganizem em uma orientação cristalográfica comum (74). Por outro lado, em temperaturas menores de preparo o fornecimento de energia insuficiente faz com que o produto final possua uma estrutura policristalina.

Para a produção das moitas de Pd foi observado que a sua formação segue o mecanismo não-clássico, quando as NPs alcançam um determinado tamanho crítico ocorre a sua agregação aleatória que podem se arranjar ou não para o mesmo plano cristalino. Este efeito acontece porque em temperaturas menores a reversibilidade da agregação e a fluidez estrutural diminuem, ou seja, as NPs são incapazes de dissociar ou deslizar entre as NPs adjacentes. A formação de NPs a partir de aglomeração de outras NPs menores são encontradas em alguns trabalhos (70–72), mas não há muitos detalhes sobre o seu mecanismo de formação.

Com o intuito de esclarecer a formação das moitas de Pd, estudamos o seu processo de formação a 25 °C com a interrupção em diferentes intervalos de tempo após a adição da solução de $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$. Esse estudo pode ser realizado pela diminuição do pH com a rápida adição de HCl (1,3 M, 70 μL) seguido pela centrifugação e lavagem. Como mostram as imagens de SEM dos produtos da reação nos intervalos de 0,2; 0,4; 0,8; 1,5 e 3,0 h (Figura 11 A-E), é encontrada a primeira evidência das NPs de Pd na reação em 0,2 h (Figura 11 A) onde encontramos NPs de Pd com tamanho em torno de 15 nm de diâmetro.

Figura 11. Imagens das moitas de Pd como na Figura 10 A interrompidas em diferentes intervalos de tempo em (A) 0,2; (B) 0,4; (C) 0,8; (D) 1,5 e (E) 3,0 h com (F) seu tamanho e absorção da banda 245 nm em função do tempo.

Em seguida, estas NPs crescem para aproximadamente 30, 50, 75 e 110 nm de diâmetro a 0,4; 0,8; 1,5 e 3,0 h, respectivamente. Em todos os intervalos de tempo analisados os produtos formados não apresentaram ramificações, isso revela que as NPs não se agregam com uma preferência de orientação. Acompanhando o tamanho em função do tempo de reação (Figura 11 F), mostra claramente que o tamanho das moitas de Pd cresce mais rápido nos tempos iniciais de reação que nos tempos finais a partir de 1,0 h de reação. Isso revela que a rápida agregação causada pelo elevado número de colisões efetivas devido à supersaturação de minúsculas NPs de Pd no estágio inicial. Com o tempo, as NPs de Pd são consumidas, o que leva na diminuição da velocidade de agregação. Esse estudo também foi

monitorado com o espectro de UV-Vis (Figura 12 A), que registra a oxidação da HQ para benzoquinona pela diminuição da intensidade da banda de absorção em 290 nm referente à HQ, como mostra na Figura 12 D, acompanhada pelo aumento de intensidade na banda de absorção em 245 nm referente à benzoquinona.

Figura 12. Espectros de UV-Vis do monitoramento cinético da síntese das moitas de Pd preparadas a (A) 25 °C e (B) 50 °C com (C) sua dependência da intensidade da banda em 245 nm com o tempo e (D) espectros individuais de cada reagente usado para a síntese.

Ao traçar uma curva da banda de absorção da benzoquinona em função do tempo (Figura 11 F), apresentamos que o consumo da HQ aumenta ao longo do tempo, provando que a nucleação continua ao longo da reação até a HQ ser completamente consumida em 3 h, depois que não há mais a geração de materiais de crescimento, o crescimento das moitas é desacelerado. Ao monitorar a reação a 50 °C pelo espectro de UV-Vis (Figura 12 B), o consumo da HQ é mais rápido que a de 25 °C (Figura 12 C) revelando que a formação das moitas de Pd é fortemente dependente da temperatura. Estas descobertas mostram que a falta de energia para alcançar a barreira de energia de nucleação do mecanismo clássico pode levar a um caminho alternativo de agregação dos clusters para a estabilização das NPs. Além disso, a

quantidade de benzoquinona produzida é diferente em cada etapa de formação para as diferentes temperaturas. Como a benzoquinona pode estabilizar as NPs, sua presença influenciará no mecanismo da reação. Neste sentido, a falta de benzoquinona na etapa de nucleação a 25 °C pode levar a NPs menos estabilizadas e então uma maior agregação. Por outro lado, a maior quantidade de benzoquinona na etapa de nucleação em temperaturas maiores deixam as NPs mais estabilizadas e com grau de agregação menores.

Com o objetivo de estudar a influência da HQ e o efeito do tamanho da cadeia de PVP, fizemos a síntese das moitas de Pd como na Figura 10 B na ausência de PVP (Figura 13 A) e a substituição do PVP55 para PVPs de diferentes tamanhos de cadeia (Figura 13 B) com uso de PVP360 e PVP 1.300 (Figura 13 C e D).

Figura 13. Imagens de SEM de moitas de Pd em 50 °C (A) na ausência de PVP e uso de diferentes comprimentos de cadeia de PVP tal como: (B) PVP55, (C) PVP360 e (D) PVP1.300. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.

Apesar das moitas de Pd apresentarem maior distribuição de tamanho quando preparados na ausência de PVP (Figura 13 A), as imagens de SEM mostraram que as alterações feitas na síntese original não houve muita influência em relação ao tamanho e forma. Para

obter mais informações sobre o efeito do PVP, a síntese sem PVP foi preparada em outras temperaturas para 25 e 100 °C (Figura 14 A e B). Para todas as temperaturas, a velocidade de formação das moitas foi mais rápida comparada às das reações na presença de PVP. Ao relacionar o tamanho das moitas de Pd em função da temperatura da reação (Figura 14 C), foi observado que o PVP tem maior influência no tamanho do produto final das reações feitas em temperaturas baixas. Estes estudos revelam que o PVP faz com que ocorra a formação lenta das moitas, com a interferência ação redutora da HQ, e favorece na agregação das NPs recém-formadas. Além disso, a benzoquinona mostrou sua capacidade de estabilização por apresentar como produto final moitas de Pd momodispersas nas reações sem PVP. A função de estabilização da benzoquinona reforça o conceito que o grau de agregação das NPs de Pd em altas temperaturas diminui devido à maior estabilização pela benzoquinona.

Figura 14. Imagens de SEM das moitas de Pd preparadas sem PVP adquiridas a (A) 25 e (B) 100 °C e (C) comparação de tamanho em função da temperatura da reação na presença (linha preta) e ausência (linha vermelha) de PVP.

Uma explicação da interferência do PVP na oxidação da HQ é a estabilização do grupo hidroxila da HQ pela formação da ligação de hidrogênio com o PVP. Esta interação pode ser observada pela comparação do espectro de ATR-FTIR entre uma mistura deles com os seus componentes puros (Figura 15). No espectro do PVP puro apresentam bandas de estiramento CH_2 (2.949 e 2.867 cm^{-1}), estiramento C=O da amida (1.651 cm^{-1}), deformação CH_2 (em torno de 1.419 cm^{-1}) e estiramento C-N da amida (1.276 cm^{-1}). No espectro de HQ pura mostram

bandas de estiramento O-H (3.200 cm^{-1}), estiramento C-H aromático (em torno de 1.464 cm^{-1}) e estiramento C-O (1.195 e 1.095 cm^{-1}). A mistura destes componentes na mesma razão molar HQ:PVP usada na síntese (1:10) leva no enfraquecimento da ligação C=O do PVP com modo de estiramento deslocado para 1.646 cm^{-1} , esta mudança indica que o grupo OH da HQ fez uma ligação de hidrogênio com o grupo carbonila do PVP. Para confirmar melhor esta interação, a mistura de razão molar 1:1 foi medida e a banda de estiramento C=O apresentou-se mais deslocada para 1.640 cm^{-1} e a banda de estiramento C-N em 1.276 cm^{-1} desaparece, que pode estar deslocada para menores números de onda e se sobrepondo com a banda de estiramento C-O da HQ em 1.195 cm^{-1} .

Figura 15. Espectros de ATR-FTIR da HQ pura (linha rosa), PVP puro (linha preta) e a mistura deles com razões molares HQ:PVP de 1:1 (linha azul) e 1:10 (linha vermelha).

Estas observações comprovam que o grupo OH pode interagir tanto com os grupos carbonila ou amida do PVP pela formação de ligação de hidrogênio e impede a HQ reduzir PdCl_4^{2-} para Pd^0 (50). Nesse sentido, na síntese das moitas de Pd em temperaturas baixas a velocidade da reação é mais lenta por causa da inibição do grupo OH da HQ e, como a

supersaturação e poder redutores são menores, há uma menor população de núcleos que são gerados pela etapa de nucleação. Por outro lado, em temperaturas maiores a força da ligação de hidrogênio diminui e a HQ está mais desimpedida para reduzir o $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$, havendo um maior poder redutor e supersaturação. Isso leva a uma maior população de núcleos, o que se traduz em nanopartículas com tamanhos finais menores após a etapa de crescimento (para uma quantidade fixa de precursor de Pd). Com base nessas investigações, propomos o mecanismo da formação das moitas de Pd como mostra no Esquema 2.

Esquema 2. Estratégia de formação das moitas de Pd com o emprego $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ como precursor de Pd, HQ como agente redutor e PVP como agente estabilizante. Imagem do próprio autor.

A reação inicia com a geração de clusters de Pd pela redução do $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ com a HQ como agente redutor e tanto a benzoquinona como o PVP como agentes estabilizantes. A

lenta redução do $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$, causado pela inibição da HQ pelo PVP, dificulta atingir a supersaturação da solução e desfavorece para que os clusters alcancem o tamanho crítico para nuclearem. Desta forma, a barreira de energia de agregação é facilmente atingida e causa a agregação aleatória dos clusters recém-formados. Com o passar do tempo, a liberação contínua de HQ, pela quebra da interação PVP / HQ, leva na formação de clusters e produção de benzoquinona ao longo da reação que leva no crescimento e estabilização das moitas à medida que o tempo avança. A reação encerra quando não há mais material para o crescimento e, conseqüentemente, sem formação de benzoquinona.(75) Em altas temperaturas, o aumento da velocidade de redução, causado pelo enfraquecimento da interação PVP / HQ, permite alcançar a supersaturação da solução. Nessas condições, há o favorecimento da nucleação, baixo grau de agregação e maior fluidez para o arranjo das NPs agregadas para uma estrutura cristalográfica comum (74), com a formação de moitas menores com estrutura monocristalina.

Com a intenção de mostrar que a HQ é a responsável para a formação das moitas de Pd, realizamos experimentos controle com a substituição da HQ com outros tipos de agente redutor geralmente utilizados para a preparação de NPs de Pd como o Na_3Cit (58,59), H_3Cit (58), A.A., CH_2O (7) e NaBH_4 (60) (Figura 16). O procedimento para os experimentos controle foram feitos de acordo com a Figura 10 C. Dentre eles, os experimentos realizados com agentes redutores derivados de citrato (Na_3Cit e H_3Cit) não ocorreram reação, sem alteração da cor do meio reacional de amarelo para preto. Isso mostra que a força redutora do íon citrato não foi suficiente para a formação NPs de Pd estáveis em solução.

Figura 16. Imagens de SEM das NPs de Pd obtidas de experimentos controle adquiridos como descrito na Figura 10 C substituindo a HQ com (A) NaBH_4 e (B) CH_2O como agente redutor. As barras de escala correspondem a 40 nm.

Com a lavagem por centrifugação do produto da reação, houve a precipitação das reações na presença de CH_2O e NaBH_4 . Por outro lado, a síntese feita com A.A. não houve formação de precipitados. A ausência de precipitados pode indicar a formação de NPs extremamente pequenas. É errado afirmar que não houve redução do íon PdCl_4^{2-} , pois houve a mudança na cor de amarelo para preto da solução da reação e o A.A. é muito utilizado para a formação de cubos de Pd (51,62), uma vez que o complexo PdBr_4^{2-} , formado após a adição do íon Br^- na solução, apresenta um potencial de redução menor que o íon PdCl_4^{2-} .

Ao analisar o produto da reação com uso do NaBH_4 como agente redutor (Figura 16 A), NPs de Pd pouco agregados sem controle de tamanho foram formadas. O NaBH_4 é amplamente usado na preparação de NPs metálicas, conhecido como um agente redutor forte e em alguns casos como estabilizante eletrostático (5,119), seu alto poder redutor fornece energia suficiente para alcançar facilmente a barreira de energia de nucleação, a fraca estabilização eletrostática do borohidreto faz com que aumente o número de choques

efetivos e os clusters de Pd alcancem o tamanho crítico para a geração núcleos. Após a formação dos primeiros núcleos, a nucleação continua durante o seu crescimento gerando aumento na distribuição de tamanho das NPs. Além disso, a agregação não controlada indica que a fase agregação ocorreu durante a nucleação e crescimento das NPs. Para a reação com CH_2O (Figura 16 B), conhecido em formar NPs de Pd e adsorver seletivamente nas facetas $\langle 111 \rangle$ (7), resultaram como produto NPs monodispersas, com a presença de algumas NPs com forma octaédrica devido ao crescimento preferencial ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ em relação à $\langle 111 \rangle$. Estes experimentos controles revelam que para produzir NPs de Pd em forma de moita é necessário obter o controle da etapa de nucleação e crescimento, onde agentes redutores muito fracos não são capazes de reduzir o íon PdCl_4^{2-} e agentes redutores muito fortes gera moitas de Pd mal controladas. Além disso, as condições experimentais são ideais para a formação de moitas de Pd com HQ, para que possa obter o mesmo resultado é importante encontrar a melhor condição de temperatura e quantidade das espécies químicas para o uso de outros agentes redutores.

Com o objetivo de diminuir o tempo e adquirir uma quantidade suficiente para utilizá-los em trabalhos futuros, houve a preocupação em aumentar o rendimento e a escala da síntese das moitas. Para elevar o rendimento da síntese (com rendimento em torno de 30 % da suspensão lavada), um estudo com a alteração da proporção agente redutor e precursor (R:P) foi realizada. A síntese das moitas foram feitas a 50 °C com a alteração da quantidade de agente redutor na razão R:P de 3:4 (Figura 10 B) para 2:4, 5:4 e 8:4 (Figura 17). Os produtos das reações mostraram que o tamanho final das moitas aumenta proporcionalmente com a razão R:P ao apresentar tamanhos de 23 ± 2 ; 64 ± 9 e 83 ± 11 nm respectivamente, esse comportamento deve ser causado pela maior geração de material para o seu crescimento.

Figura 17. Imagens de SEM das moitas de Pd preparadas à 50 °C na razão R:P de (A) 2:4, (B) 5:4 e (C) 8:4.

A razão 5:4 foi escolhida como ideal para a produção das moitas de Pd por apresentar um aumento considerável na conversão em torno de 75 %, além disso na razão 8:4 houve pouca diferença em relação à razão 5:4.

Com a síntese pela nova proporção R:P (5:4), o aumento de escala foi realizado com o preparo de 5 vezes a quantidade da síntese original com volume final da reação em 50 mL. Esse estudo é necessário, pois o simples aumento no volume de preparo de NPs metálicas por redução química dificultará a homogeneidade da agitação e temperatura da reação. Para obter homogeneidade térmica em um meio reacional maior por condução térmica a partir de um banho de aquecimento, há a necessidade de um tempo maior. Além disso, a velocidade de injeção dos reagentes diminuirá e a variação de temperatura do meio reacional logo após a adição do precursor metálico poderá influenciar consideravelmente o início da reação. Portanto, essas mudanças podem direcionar outros caminhos de formação e produzir NPs indesejáveis. Como mostrado na Figura 18 A, o preparo das moitas mostrou-se robusta para os fatores descritos sem a alteração na sua forma e tamanho comparado à síntese original.

Figura 18. Imagens de SEM das moitas de Pd preparadas de acordo com a Figura 17 B com o aumento em 5 vezes a partir (A) do aumento de volume e (B) concentração.

Visto sua versatilidade no aumento da escala, outra preparação das moitas foi realizada com o aumento da concentração da solução. Para isso, foi aumentado em 5 vezes da quantidade com a conservação do volume em relação à síntese original (10 mL). De maneira semelhante com a síntese anterior, o aumento da concentração na preparação de NPs metálicas por redução química também pode criar desvios no mecanismo de formação da NP. Com a solução mais concentrada, a viscosidade do meio reacional e o número de choques efetivos serão aumentados e as espécies químicas podem não estar solubilizadas ou hidratadas da mesma forma. Como esperado, essa síntese mostrou-se mais rápida devido ao aumento de choques efetivos na solução ao observar mudança de cor de amarelo para preto em poucos minutos após o início da reação. Com a observação do produto da reação por imagens de SEM (Figura 18 B), é mostrado que a forma da NP se manteve, porém o seu tamanho (162 ± 12 nm em diâmetro) foi muito maior comparada à síntese original. Portanto, esse experimento reforça que a formação das moitas é gerada a partir do mecanismo não-clássico, onde o tamanho das moitas possui influência direta com o número de choques efetivos da reação que leva ao favorecimento da agregação das NPs. Se a reação seguisse pelo mecanismo clássico, o elevado número de choques efetivos aumentaria a formação de

núcleos estáveis e a falta de material para a etapa de crescimento resultaria em NPs com tamanhos menores.

A partir dos estudos realizados, a melhor abordagem para aumentar a escala das moitas com a preservação da sua forma e tamanho é com o aumento do volume da reação. Porém, a variação da concentração das moitas pode ser uma estratégia promissora para o ajuste do seu tamanho uma vez que tempo de preparação é menor em relação à síntese original.

4.1.1.2 Hidrogenação do p-NPh Catalisada pelas Moitas de Pd

Com o objetivo de estudar as propriedades catalíticas em função do tamanho, a reação de redução do p-nitrofenol (p-NPh) para p-aminofenol (p-APh) foi utilizada como reação modelo como descrito na seção 1.4.1. com uso do método 2 apresentado na Tabela 4. Para essa aplicação, as amostras referentes às Figura 10 A - C foram utilizadas. Para assegurar que a ordem da velocidade da reação é de primeira ordem, gráficos de concentração (Figura 19 A), logaritmo natural da concentração (Figura 19 B) e o inverso da concentração (Figura 19 C) em função do tempo foram traçados para as ordens 0, 1 e 2 respectivamente.

Figura 19. Gráficos de velocidade de ordem (A) zero, (B) um e (C) dois para a reação de redução do p-NPh catalisado com diferentes tamanhos de moitas de Pd.

Esses resultados confirmam que a reação se comporta como uma reação de primeira ordem, uma vez que o coeficiente de correlação (R^2) está mais próximo de 1 na maioria dos ensaios para a reação de primeira ordem, como ilustra na Tabela 5. Além disso, a conversão do p-NPh mostrou-se grande dependência do tamanho, onde as moitas de 13 nm (Figura 10 C) tiveram o maior rendimento catalítico ao apresentar constante de velocidade (k) de $0,181 \text{ min}^{-1}$, diferente para outros tamanhos de 67 e 118 nm (Figura 10 B e A, respectivamente), que apresentaram velocidades mais lentas com k de $0,063$ e $0,062 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Esse comportamento é resultado da maior exposição da superfície, onde a sua área por unidade de volume aumenta exponencialmente com a diminuição do tamanho como discutido na sessão 1.2.1.

Tabela 5. Constante de velocidade e coeficiente de correlação para as diferentes ordens da reação de redução do p-NPh catalisada com as moitas de Pd de diferentes tamanhos.

Tamanho (nm)	Ordem 0		Ordem 1		Ordem 2	
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
118 ± 14	0,046	-	0,062	0,989	0,078	-
67 ± 7	0,047	1,002	0,063	0,972	0,072	-
13 ± 2	0,068	0,981	0,181	0,996	0,434	-
Pd/C	0,042	0,996	0,058	0,997	0,082	0,992

Em comparação ao catalisador comercial de Pd suportado em carbono ativado (Pd/C), todas as moitas testadas mostraram ser superiores em relação ao catalisador comercial, cuja constante de velocidade ($0,058 \text{ min}^{-1}$) é inferior às demais amostras. Esse comportamento mostra que a superfície irregular das moitas de Pd teve grande influência para a redução do p-NPh, devido ao grande número de sítios altamente reativos gerados pela presença dos defeitos na sua superfície. Com base nos resultados, demonstramos que moitas de Pd são nanocatalisadores de grande potencial para a redução do p-NPh em temperatura ambiente

que permite reduzir o tempo de reação, diminuir a quantidade de catalisador necessário e reduzir a produção de subprodutos.

4.1.1.3 Oxidação Seletiva do PATP Mediada por SPR no emprego de Moitas de Pd

Ao analisar as propriedades óticas das moitas de Pd, registramos o espectro de extinção de UV-Vis (Figura 21 A) com uma banda de extinção característica do Pd em 530 nm para as moitas de Pd de 118 nm. Essa banda é deslocada para o azul com a diminuição do seu tamanho, ao registrar bandas de extinção em torno de 370 e 230 nm para os tamanhos de 67 e 13 nm de diâmetro respectivamente. Estas bandas são consistentes com o espectro de extinção de NPs de Pd esféricas simuladas com base na teoria de Mie (120).

Com o objetivo de explorar a influência do tamanho nas propriedades catalíticas e plasmônicas em NPs de Pd, moitas de Pd devidamente preparadas e caracterizadas foram usadas para a oxidação do PATP mediado pelo SPR, cujo mecanismo foi descrito na sessão 1.4.2. Com a intenção de confirmar que o efeito SPR induz na oxidação do PATP, foi feito um estudo da influência do espectro SERS das moitas de Pd de 118 nm (Figura 10 A) funcionalizadas com PATP com incidência do laser exposto durante 60 s em potências de 0,06; 0,55; 1,45 e 3,01 mW. A escolha da amostra para esse experimento foi definida a partir da análise de UV-Vis, cuja banda de extinção apresentava mais próxima ao comprimento de onda do feixe incidente para que o SPR do Pd entre em ressonância com feixe incidente. Porém, os espectros encontrados apresentaram baixo sinal com a presença da elevada razão sinal/ruído, pois a grande parte da banda de extinção do Pd é gerada por espalhamento, o não contribui para intensificação do sinal SERS (96). Para melhor comparação dos espectros medidos, a linha

de base foi subtraída. Com a variação da potência de laser (Figura 20 A) mostramos que não houve variação na razão da intensidade relativa do DMAB / (PATP+DMAB), ou seja, a conversão do PATP foi a mesma para todas as medidas. No entanto, a intensidade do sinal é mais expressiva com a elevação do poder de laser. Desta maneira, podemos observar que a oxidação do PATP ocorre na superfície do Pd sem a influência pelo efeito SPR. Adicionalmente, observamos que a molécula alvo não foi degradada com a exposição do feixe em potências elevadas sem observar diminuição ou surgimento de intensidades para todas as medidas.

Figura 20. Espectros de SERS do PATP funcionalizada com moitas de Pd de 118 nm com uso do laser de 623,8 nm com variações (A) do poder de laser com tempo de exposição a 60 s e (B) do tempo de exposição com poder de laser a 3,01 mW.

Para obtermos mais informações, o estudo da dependência do SERS com o tempo de exposição do laser foi feito. Com o objetivo de obter melhor qualidade do sinal, adotamos o poder de laser a 3,01 mW com exposição durante 15, 30, 45 e 60 s. Os espectros coletados (Figura 20 B) apresentaram sinais referentes ao PATP e DMAB, cujas intensidades são aumentadas proporcionalmente com o tempo de exposição do feixe incidente. O maior

tempo de exposição permite maior tempo para a coleta do sinal, desta maneira a qualidade do sinal é maior com a diminuição da razão sinal/ruído. Devido à baixa intensidade do sinal no primeiro intervalo de tempo, houve dificuldade em identificar os sinais da molécula alvo, mas logo nas medidas seguintes já são exibidos sinais que correspondem ao DMAB, que mostra a rápida conversão do PATP.

Para observarmos o efeito do tamanho, diferentes tamanhos de moitas de Pd foram escolhidos (Figura 10 A-C) para o estudo. Com base nos resultados anteriores, adotamos 3,01 mW como poder de laser com tempo de exposição de 60 s para obter o melhor sinal para os diferentes tamanhos sem danificar a molécula-alvo. Os espectros obtidos (Figura 21 B) foram normalizados pela banda em 1074 cm^{-1} para melhor comparação e identificação dos sinais referentes ao PATP e DMAB, descritas na sessão 1.3.2. É interessante observar que os sinais são mais intensificados com as moitas de Pd menores. Isso acontece porque a predominância do espalhamento em NPs maiores diminui o efeito SPR da NP (101). Além do mais, a possibilidade de apresentar hot spots em NPs maiores são bem menores comparadas às NPs menores (96,102,121).

Figura 21. (A) Espectros de extinção de UV-Vis em função o tamanho das moitas de Pd e seus respectivos (B) espectros SERS funcionalizados com PATP. (C) razões de intensidades DMAB / (PATP+DMAB) 1442 / 1074 cm⁻¹ em função do tamanho. Os espectros de SERS foram adquiridos em laser de 632,8 nm de excitação empregando 3,01 mW como poder de irradiação, todas as intensidades foram normalizadas em relação ao sinal em 1081 cm⁻¹.

Para comparar a conversão entre as diferentes partículas, a razão das intensidades de PATP / (PATP+DMAB) 1442 / 1074 cm⁻¹ foram feitos (Figura 21 C), a banda em 1442 cm⁻¹ foi escolhida porque as outras intensidades referentes ao DMAB há a contribuição dos modos do anel do PATP (105). Os resultados indicam que a conversão de PATP é dependente do tamanho, onde a maior conversão foi encontrada para as moitas maiores (118 nm em diâmetro). Desta forma, é mostrado que a conversão do PATP sofre influência do efeito SPR

do Pd, onde é encontrada a melhor conversão para a amostra que possui o sinal de extinção (550 nm) mais próximo do comprimento de onda do laser irradiado (632,8 nm). O SPR da moita de Pd de maior tamanho entra em ressonância com o comprimento de onda do feixe incidente que leva numa excitação de plasmon mais forte, essa intensificação permite gerar uma maior população de elétrons quentes assim como no maior aquecimento local perto da superfície da NP que pode representar em um papel crítico na reação de oxidação.

De modo geral, descrevemos uma estratégia simples para sintetizar moitas de Pd com alto controle de tamanho, cujo tamanho e cristalinidade é fortemente dependente da temperatura da reação e concentração da reação. A forma moita pode ser descrita como NPs esféricas com a superfície ondulada. Sua formação é baseada na agregação aleatória de minúsculas NPs de Pd monocristalinas, que são produzidas pela redução do $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ com a HQ e estabilizada tanto pela forma oxidada da HQ e PVP, onde seu grau de agregação e cristalinidade são controlados pela temperatura de reação. As moitas de Pd apresentaram propriedades ótica e catalíticas influenciadas pelo tamanho. Além disso, estas mostraram serem catalisadores de grande potencial que une uma superfície altamente reativa com a contribuição do efeito SERS. Acreditamos que os resultados apresentados aqui podem tem implicações importantes para a síntese de nanomateriais tendo novas morfologias com fácil controle de tamanho, cujas NPs podem ser uma poderosa ferramenta para o estudo plasmônico e um nanocatalisador promissor que une uma superfície com propriedades plasmônicas com elevado número de sítios altamente reativos.

4.1.2 Prismas de Pd

A obtenção de prismas de Pd foram feitas de acordo com procedimento já descrito (50) em que o íon $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ é reduzido na presença de PVP, que age tanto como agente

reductor e surfactante, na temperatura de ebulição. O PVP possui um radical hidroxila nas suas extremidades que são responsáveis em reduzir de forma lenta o íon $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$, a reação cinética lenta resulta na formação de núcleos com defeitos de orientação chamados de *twin defect* que são responsáveis para a formação dos prismas (61).

Figura 22. Imagens de SEM de prismas de Pd preparadas com PVP de diferentes tamanhos de cadeia: (A) PVP10, (B) PVP29, (C) PVP40, (D) PVP55, (E) PVP360 e (F) PVP1300. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.

Para observar a influência do tamanho da cadeia do PVP na síntese para o controle de tamanho, a síntese de prismas de Pd foi realizada com diferentes tamanhos de PVP de 10.000, 29.000, 40.000, 55.000, 360.000 e 1.300.000 denominados respectivamente de PVP10, PVP29, PVP55, PVP 360 e PVP1300. As imagens de SEM (Figura 22) mostram que o tamanho dos prismas formados aumenta à medida que o tamanho da cadeia do PVP aumenta. Os resultados encontrados eram esperados, pois o número de grupos hidroxila terminais, grupo responsável pela redução (50), diminui à medida que o tamanho da cadeia de PVP aumenta. Desta forma, quando é utilizado PVP de cadeias maiores, a velocidade de redução é diminuída

e favorece o crescimento dos prismas de Pd, cuja superfície possui a exposição da face $\langle 111 \rangle$ na parte superior e inferior e uma mistura das faces $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ nas suas laterais.

4.1.3 Cubos côncavos de Pd

De acordo com o método já descrito, a redução do íon PdCl_4^{2-} na presença de KBr como fonte de íons Br^- , A.A. como agente redutor e PVP como estabilizante resultará na formação de cubos de Pd em torno de 10 nm de aresta (62) (Figura 23 A). O poder capante do íon Br^- em NPs de Pd é o componente essencial para a formação de NPs de Pd na forma de cubos, pois o íon Br^- adsorve preferencialmente na face $\langle 100 \rangle$ do Pd e faz com que os nanocristais pré-formados cresçam preferencialmente na direção $\langle 111 \rangle$ que resultará em NPs com predomínio da exposição da faceta $\langle 100 \rangle$, cuja forma final é de um cubo ou barra (62).

Figura 23. Imagens de SEM de (A) cubos de Pd usadas como sementes de crescimento para o preparo de (B) cubos côncavos de Pd. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 20 nm.

A obtenção de cubos côncavos de Pd em torno de 20 nm de aresta (Figura 23 B) consiste no uso de cubos de 10 nm suspensos no próprio meio reacional como sementes de crescimento na presença dos mesmos reagentes que foram utilizados para a formação das sementes.(51) As condições da reação favoreceram na formação de cube concaves de Pd, pois a velocidade de deposição se tornou maior que a de difusão dos monômeros pré-

formados de Pd. Como visto na Tabela 3, na condição onde $v_{\text{dep}}/v_{\text{dif}} > 1$ uma pequena parte dos átomos presentes nas faces de maior energia migram nas faces de energia intermediária e ocorre a formação de NPs com a face côncava. Os principais fatores que influenciam na formação de estruturas côncavas são o poder redutor do AA e o poder capante do KBr.

Esquema 3. Mecanismo de formação de cubos e cubos côncavos de Pd em duas etapas pelo método *seeded growth*. Imagem do próprio autor.

Com a intenção de adquirir outros métodos de preparação de cubos de Pd, o KBr foi acrescentado no método de preparação de moitas de Pd (Sessão 3.2.1) preparados à 50°C de acordo com a Figura 10 B. Isso é ilustrado nas imagens de SEM na Figura 24, ao adicionar diferentes quantidades KBr nas proporções Pd:KBr de 4:1, 4:3, 4:5 e 4:7. Ao realizar a reação na razão 4:1 (Figura 24 A) é observado que o produto da reação apresentou NPs menores com baixa distribuição de tamanho ($24,1 \pm 3,0 \text{ nm}$) em relação ao produto da reação original. Como os íons Br^- pode estabilizar a superfície do Pd, as NPs se tornam mais estáveis em solução e consequentemente sua agregação é desfavorecida, o que pode ter levado na formação de NPs menores. Apesar do íon Br^- ser o principal agente capante para estabilizar a faceta $\langle 100 \rangle$

do Pd, não houve a observação da maior exposição da faceta $\langle 100 \rangle$ na superfície do produto formado, devido à baixa concentração de íons Br^- presente na reação.

Figura 24. Imagens de SEM do produto da síntese para o preparo das moitas de Pd com o acréscimo de diferentes quantidades de KBr no meio reacional com razão Pd:KBr de (A) 4:1, (B) 4:3, (C) 4:5 e (D) 4:7. A barra de escala das imagens de TEM ampliadas é de 20 nm.

Ao aumentar a quantia de KBr para as razões 4:3 e 4:5 (Figura 24 B e C), foi observado a evolução de formação da forma para cubos concavos e a diminuição do tamanho para $18,6 \pm 2,5$ e $15,8 \pm 2,1$ nm de aresta respectivamente, causado pela maior estabilização da faceta $\langle 100 \rangle$. Ao observar de mais perto o produto formado por imagens TEM, é observado que o produto da reação não é composto por NPs agregadas como na síntese original, onde grande maioria destas apresentam a forma de cubos com os cantos mais alongados. As demais formas também apresentam cantos alongados que podem ter surgido a partir do crescimento de sementes com defeitos. Quando a quantia de KBr é mais alta como na razão 4:7 (Figura 24 D) há maior predomínio da etapa de nucleação de modo que as NPs diminuem em tamanho para $12,2 \pm 2,1$ nm devido à menor quantidade de material para o seu crescimento. O uso de HQ para a formação de concave cube de Pd mostrou ser um método simples e direto com grande

homogeneidade de tamanho. No entanto, esse método ainda pode ser aprimorado para obter maior controle de tamanho das NPs.

4.2 Nanomateriais Bimetálicos de Pd-Au

Preparados pelo método *seeded growth* em meio aquoso, nanomateriais bimetálicos de Pd-Au com 2 arquiteturas diferentes foram produzidas com sucesso: Pd decorado com ilhas de Au e core-shell Pd@Au. O método desenvolvido apresentou ser de baixa complexidade, rápida preparação, reprodutivo e adequado para a deposição homogênea de Au sobre NPs de Pd de diferentes formas e tamanhos. Além disso, também foi formada uma arquitetura assimétrica denominada como tadpole (girino), um único bastão de Au sobre a superfície de Pd decoradas com Au.

A forma e arquitetura dos nanomateriais bimetálicos de Pd-Au apresentaram influência no seu desempenho catalítico ao aplicá-las nas reações escolhidas como modelo.

4.2.1 Tadpoles de Au@Pd-Au

Para iniciar os estudos de preparação de nanoestruturas bimetálicas de Pd-Au, é necessário obter previamente NPs de Pd com tamanho e forma controladas devidamente produzidas e caracterizadas. Portanto, NPs de Au@Pd foram utilizadas como semente de molde para começar os estudos de deposição de Au sobre a superfície de Pd paralelamente com a preparação das NPs de Pd. Os critérios para a decisão de escolha da semente de teste foram definidos a partir do método de síntese, cujas NPs fossem geradas a partir da redução do íon $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ por uma agente redutor em meio aquoso estabilizadas com PVP. Além disso, para diminuir a perda de material durante as lavagens e adquirir mais qualidade na

caracterização da superfície, NPs de Au@Pd maiores que a do procedimento original (20) foram preparadas. Para isso, foram utilizadas NPs de Au maiores como sementes de crescimento.

Nesse estudo, foi encontrado um método simples em meio aquoso para a deposição homogênea de ilhas de Au sobre a superfície de Pd com a formação de NPs de Pd decoradas com Au. Curiosamente, quando preparado em períodos longos de síntese e razão Au:Pd elevado, há a formação de um bastão único de Au sobre a superfície de cada NP decorada. Desta maneira, houve a análise do mecanismo de formação da nova arquitetura (chamada de tadpole) bem como a sua influência em aplicações catalíticas na reação de hidrogenação do p-NPh.

4.2.1.1 Caracterização e Mecanismo de Formação das tadpoles de Au@Pd-Au

A formação de tadpoles de Au@Pd-Au pode ser resumida pela sequência de quatro etapas principais: i) síntese das sementes de Au; ii) *seeded growth* das NPs de Au com a deposição de Pd; iii) uso das core-shell Au@Pd como molde para a deposição de NPs de Au com a produção de NPs de Au@Pd decoradas com pequenas ilhas de NPs de Au; e iv) a deposição de mais Au leva no crescimento de um único bastão (rod) de Au na superfície da core-shell. Imagens de TEM e SEM dos nanomaterias obtidos em cada dessas etapas estão mostradas na Figura 25.

Figura 25. Imagens de TEM de: (A) sementes de Au, (B) core-shell de Au@Pd, (C) core-shell de Au@Pd decorado com NPs de Au e (D) tadpoles de Au@Pd-Au. A amostra (C) e (D) foram obtidas pela adição de 50 e 100 μL de uma solução de AuCl_4^- (aq) 12 mM respectivamente na suspensão de core-shell de Au@Pd. As barras de escala das imagens ampliadas de TEM (acima) e SEM (abaixo) correspondem a 40 nm (19).

As sementes de Au de partida (Figura 25 A) são relativamente monodispersas com diâmetro de 40 ± 4 nm. Estas NPs foram obtidas pelo método *seeded growth* com utilização das NPs de Au em torno de 20 nm de diâmetro, preparadas pelo método citrato, como sementes de crescimento (113). Estas NPs de Au foram empregadas com sementes para a deposição de Pd para formar core-shell de Au@Pd (Figura 25 B). As NPs de Au@Pd também apresentam formas esféricas e tamanhos monodispersos de 70 ± 8 nm de diâmetro e, conseqüentemente, uma casca de Pd com espessura de 15 ± 6 nm. Estas medidas estão de acordo com as arquiteturas core-shell claramente visíveis nas imagens de TEM, onde as regiões da casca de Pd aparecem mais claras que o caroço de Au devido ao aumento de contraste de espessura e massa. Na próxima etapa, as NPs de Au@Pd foram usadas também como sementes para a deposição de Au na presença de uma solução aquosa contendo AuCl_4^- (aq) como precursor de Au, PVP55 como agente redutor e estabilizante aquecido a 100 °C. A

produção de core-shell de Au@Pd decorados com NPs de Au ocorreu ao adicionar 50 μL da solução de AuCl_4^- (aq) 12 mM com a deposição de várias ilhas pequenas de NPs de Au em torno de 5,5 nm de diâmetro sobre a superfície da core-shell (Figura 25 C). As pequenas NPs de Au depositadas apresentam tamanhos relativamente uniformes e dispersão homogênea sobre a superfície da NP de Au@Pd (sem apresentar aglomerações). Surpreendentemente, quando o volume da solução de AuCl_4^- (aq) é aumentada para 100 μL , em torno de 63 % das NPs ocorre o crescimento de um único rabo de Au juntamente com a decoração de pequenas NPs de Au sobre a core-shell foram observadas (Figura 25 D) com a produção de girinos (tadpoles) de Au@Pd-Au. A arquitetura tadpole pode ser descrita como um rabo composto por um nanobastão (*nanorod*) de Au de dimensões em torno de 53 x 14 nm e uma cabeça esférica de 70 nm de diâmetro composta de uma core-shell Au@Pd decorado com ilhas (NPs) de Au com diâmetro em torno de 5 nm. Com as porcentagens atômicas de Au e Pd das NPs de Au@Pd, Au@Pd decorado com NPs de Au e tadpoles de Au@Pd-Au (Tabela 6), determinados por ICP-OES, pode ser observado o aumento proporcional da quantidade de Au com o volume da solução de empregado durante a síntese. O comportamento encontrado está de acordo com a evolução da morfologia retratada na Figura 25.

Tabela 6. Porcentagens atômicas de Au e Pd para as NPs de Au@Pd, Au@Pd decoradas com NPs de Au e tadpoles de Au@Pd-Au (19).

	Au (%)	Pd (%)	Au / Pd
Au@Pd	28,5	71,5	0,40
Au@Pd decorado com NPs de Au	32,9	67,1	0,54
Tadpoles de Au@Pd-Au	38,1	61,9	0,67

Com o propósito de obter mais conhecimento nas características composicionais e morfológicas das tadpoles de Au@Pd-Au, nós realizamos imagens de HRTEM e análise de EDX de uma NP. A Figura 26 mostra imagens de HRTEM de uma partícula individual de tadpole de

Au@Pd-Au (Figura 26 A) assim como regiões diferentes que compõem a sua estrutura: i) ilhas de Au sobre a superfície da cabeça de Au@Pd (Figura 26 B), ii) a junção entre a cabeça e o rabo de Au (Figura 26 C) e iii) o rabo de Au (Figura 26 D).

Figura 26. Imagens de HRTEM de diferentes regiões de um tadpole de Au@Pd-Au: (A) nanoestrutura inteira, (B) NPs de Au na superfície da NP de Au@Pd (C) interface entre a superfície da NP de Au@Pd e o *nanorod* de Au e (D) o *nanorod* de Au (19).

De modo geral, pode ser observado que enquanto a casca de Pd é policristalina (composta de várias ilhas de Pd), as NPs de Au depositadas na superfície da cabeça de Au@Pd são monocristalinas, no qual é possível identificar (na Figura 26 B) a distância interplanar de 0,24 nm que é característico ao plano <111> do Au de estrutura cúbica de face centrada (fcc) de acordo com a ficha ICSD 44362. De acordo com a Figura 26 D, é observado que o rabo de Au é policristalino com a presença de um plano geminado (*twin*) visível ao longo do eixo longitudinal. Ambas as distâncias interplanares 0,24 e 0,20 nm designados respectivamente aos planos <111> e <200> da estrutura fcc do Au foram identificados ao longo do *nanorod* de Au.

Apesar da presença de planos geminados não ser clara em todas as estruturas tadpole, o padrão SAED sobre um *nanorod* aparentemente monocristalino (Figura 27) confirma que este não é um cristal perfeitamente monocristalino ao apresentar um conjunto de pequenos pontos que compõem em anéis, padrão característico de policristais.

Figura 27. Imagens de (A) HRTEM e (B) SAED de um *nanorod* de Au que compõe o rabo das tadpoles de Au@Pd-Au (19).

Em relação à interface Pd/Au (Figura 26 C), a presença de uma relação epitaxial entre a casca baseada de Pd e as NPs de Au decoradas não foram observadas, pois a casca de Pd composta de NPs agregadas dificulta na identificação dos parâmetros de rede. Imagens de HRTEM de outras regiões das tadpoles (Figura S1) foram observadas para obter mais detalhes da superfície da casca, a região interfacial e o *nanorod*.

Para obter informações sobre a composição das tadpoles, espectros de EDX (Figura 28) foram realizadas, nas áreas circuladas, para diferentes sessões de uma tadpole de Au@Pd-Au: i) a área central (Figura 28 A e B), ii) a região da casca (Figura 28 C e D), iii) região de uma NP individual na superfície da cabeça (Figura 28 E e F) e iv) o rabo (Figura 28 G e H). Os espectros de EDX confirmaram que as regiões de caroço e casca são compostas tanto de Au quanto Pd, onde a concentração de Pd na casca foi maior em relação à região central (Figura 28 A e C). A presença do sinal de Au na região da casca é esperado devido a presença das ilhas de Au sobre a sua superfície, que é confirmada pelo predomínio do Au no espectro registrado de uma NP

individual localizada sobre a superfície da casca de Pd (Figura 28 E). Enfim, o espectro de EDX obtido do rabo confirma ser composta de Au (Figura 28 H). Com base nos resultados, podemos afirmar que não houve formação de liga entre a casca de Pd com o Au depositado sobre a core-shell Au@Pd.

Figura 28. Imagens de HRTEM e espectros STEM-EDX obtidos em diferentes regiões de uma NP individual de tadpole de Au@Pd-Au: (A e B) centro da cabeça, (C e D) a extremidade da cabeça, (E e F) uma ilha decorada sobre a cabeça e (G e H) o rabo. Os círculos pontilhados nas imagens de TEM (a direita) mostram a região em que os dados do espectro de EDX foram obtidos (19).

Para o melhor entendimento da composição interna das tadpoles, imagens de STEM-HAADF e o mapeamento de STEM-EDX (Figura 28) foram realizadas. Os mapas combinados de Au (vermelho) e Pd (verde) demonstram a distribuição do Au nos caroços e Pd nas cascas que compõem as cabeças das tadpoles como esperado para a estrutura core-shell Au@Pd. Além do mais, a presença de ilhas de Au e um único *nanorod* de Au na superfície das cascas de Au@Pd também podem ser claramente visualizadas. Estas observações confirmam com o contraste do número atômico observado nas imagens de STEM-HAADF. Interessantemente, como o Pd e o Au estão distribuídos em diferentes regiões na estrutura tadpole, a formação de ligas de PdAu nas tadpoles não foi detectada.

Figura 29. (A e C) Imagens de STEM-HAADF e seus correspondentes (B e D) mapeamentos elementares de Au (vermelho) e Pd (verde) extraído de uma imagem de espectro STEM-EDX de uma típica estrutura de tadpole de Au@Pd-Au. Os mapeamentos combinados de Au e Pd demonstram a presença de Au no caroço e Pd na casca da cabeça da tadpole. Além disso, a presença de Au nas ilhas de NPs na superfície das cabeças e no rabo pode ser claramente visualizada (19).

Com a intenção de esclarecer o mecanismo de crescimento e fatores que levam à formação da arquitetura tadpole, há a execução de experimentos controle onde foi monitorado a evolução da sua formação. Para isso, foi analisado o produto da reação em diferentes intervalos de tempo a partir da adição da solução de AuCl_4^- (aq) (12 mM, 100 μL) na suspensão contendo NPs de Au@Pd. Para isso, a reação foi interrompida com o resfriamento brusco do meio reacional em banho de gelo seguido por centrifugação e lavagem após 15 s, 1 min, 5 min e 30 min de reação (Figura 30).

Figura 30. Imagens de SEM obtidas em diferentes intervalos de tempo durante a síntese de tadpoles de Au@Pd-Au pela adição de 100 μL da solução de AuCl_4^- (aq) 12 mM na suspensão contendo NPs de Au@Pd e pelo resfriamento brusco no crescimento de Au em (A) 15 s, (B) 1 min, (C) 5 min e (D) 60 min. As barras de escala das imagens ampliadas são de 40 nm (19).

Nos primeiros 15 s de reação (Figura 30 A), já é possível observar a deposição de pequenas NPs de Au em torno de 4 nm de diâmetro. Interessantemente, o crescimento seletivo de uma (ou poucas) NP de Au com tamanhos acima de > 4 nm em diâmetro na superfície da NP de Au@Pd pode ser observado em 1 min de reação (Figura 30 B). Estas observações sugerem que a deposição de Au na superfície das sementes de Au@Pd é

acompanhada pelo processo Ostwald ripening para cada nanoestrutura individual. Neste caso, é razoável que a nucleação de Au durante o crescimento das ilhas de Au aumenta a sua distribuição de tamanho. Assim, a força direcionadora para o processo Ostwald ripening aumenta e favorece no crescimento de apenas algumas ilhas de Au. Estas observações estão de acordo com publicações anteriores na síntese de tadpoles de PdAu (122), materiais de CdSe-Au (123) e nanoestruturas de AgPdAu (124), onde NPs de tamanhos ligeiramente diferentes promovem a força direcionadora necessária para esse processo.

Após 5 min de reação (Figura 30 C) o crescimento de um único *nanorod* de Au na superfície da estrutura de Au@Pd foi observada para gerar a morfologia tadpole. Neste estágio, os *nanorods* variam de 4,7 a 14 nm de diâmetro com comprimento em torno de 41 nm. É importante notar que o material obtido após 5 min possui tanto os *nanorods* de Au quanto as ilhas de Au em torno de 5 nm de diâmetro na superfície das NPs de Au@Pd. Por fim, em 60 min de reação (Figura 30 D) os *nanorod* atingem uma dimensão em torno de 14 x 71 nm enquanto a presença de ilhas de Au de 5 nm ainda são observados sobre a superfície das cabeças de Au@Pd. Com base nesses resultados, podemos propor o mecanismo de formação das tadpoles de Au@Pd-Au de acordo com o Esquema 4.

Esquema 4. Mecanismo proposto para a formação de tadpoles de Au@Pd-Au pela combinação de deposição de Au e Ostwald ripening na superfície das NPs de Au@Pd (19).

Interessantemente, o tamanho das ilhas de Au podem ser mais controlada com a variação do volume da solução de AuCl_4^- (aq) empregada durante a síntese. Ocasionalmente,

quando 30 μL são adicionados em uma suspensão contendo NPs de Au@Pd, a deposição de ilhas de Au em torno de 3,7 nm de diâmetro na superfície é observada (Figura 31 A). Por outro lado, quando 70 μL são utilizados, as ilhas de Au com aproximadamente 6,5 nm em diâmetro apresentaram distribuição de tamanho maiores com o surgimento de pequenos *nanorods* de Au, causado pelo processo Ostwald ripening (Figura 31 B), em confirmação com o mecanismo proposto.

Figura 31. Imagens de TEM das core-shell Au@Pd decoradas com NPs de Au que foram obtidas pela adição de (A) 30 ou (B) 70 μL da solução de $\text{AuCl}_4^-_{(\text{aq})}$ 12 mM na suspensão contendo NPs de Au@Pd. As barras de escalas das imagens ampliadas de TEM (acima) e SEM (abaixo) correspondem a 40 nm (19).

Com o objetivo de elucidar o papel de cada espécie para a formação das tadpoles, experimentos controles foram realizados a partir do método de preparação das tadpoles de Au@Pd-Au (Figura 25 D). Desta forma, reações sem as sementes de Au@Pd e na ausência de PVP foram realizadas. Ao observar o produto da reação na ausência das sementes (Figura 32

A), prismas e pipas (kites) de Au foram formadas como esperado, pois já é conhecido que a redução de AuCl_4^{2-} pelo PVP leva a formação destas formas em trabalhos já publicados (50,65). Neste caso, a velocidade de redução lenta causado pelo fraco poder redutor do PVP permite o controle cinético nos processos de nucleação e crescimento. Nessas condições, núcleos com defeitos *twin* são formados que subsequentemente evoluem para prismas e kites.

Figura 32. Imagens de SEM para os materiais obtidos de experimentos controles realizados como descrito na Figura 25 D, mas na ausência (A) das NPs de Au@Pd ou (B) de PVP. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm (19).

Curiosamente, quando a síntese foi preparada na ausência de PVP (Figura 32 B) foi observado que a deposição de NPs esféricas de Au na superfície das NPs de Au@Pd se manteve, mas não foi observada a geração de *nanorods* de Au. Portanto, além da redução de $\text{AuCl}_4^{2-}(\text{aq})$ pelo PVP, pode ocorrer a contribuição da reação de substituição galvânica entre $\text{AuCl}_4^{2-}(\text{aq})$ e Pd. Além do mais, a presença de PVP é indispensável para permitir o crescimento de um *nanorod* único de Au na superfície de cada NP de Au@Pd independente do seu tamanho de cadeia (Figura S2).

Ao observar a importância do PVP para a formação das tadpoles, reações controles foram realizadas com a substituição do PVP para HQ, A.A., NaBH_4 , CTAB, CTAC e CPC (Figura 33 A-F, respectivamente) para afirmar que o PVP é o responsável pelo crescimento orientado do Au.

Figura 33. Imagens de SEM dos produtos da reação obtidos de experimentos controles realizados como descrito na Figura 25 D com a substituição do PVP55 para (A) HQ, (B) A.A., (C) NaBH_4 , (D) CTAB, (E) CTAC e (F) CPC com agente estabilizante e redutor. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm (19).

Com as imagens de SEM dos produtos da reação controle, não foi observado a formação das tadpoles de $\text{Au}@Pd\text{-Au}$ e nem a deposição de ilhas de Au. Portanto, a formação de ilhas de Au observado no experimento controle na ausência de PVP (Figura 32 B) não ocorreu a partir da reação de substituição galvânica, e sim pelo PVP adsorvido na core-shell para a sua estabilização. Nas reações com uso de agentes redutores mais fortes (Figura 33 A-C) também não foi observado deposição de ilhas de Au. Nesse caso, pode ter formado uma casca fina de Au sobre a superfície das sementes por causa da ligeira mudança de tamanho observado ou a nucleação do Au em solução sem se depositar sobre as sementes.

Estas observações sugerem que o fraco poder redutor do PVP durante a nucleação e crescimento do Au sobre a superfície das NPs de Au@Pd foi crucial para possibilitar a sua deposição em pequenas ilhas de Au nos primeiros estágios da reação assim como a ocorrência do processo Ostwald ripening que levou na formação de um *nanorod* único de Au na sua superfície. Neste caso, é plausível que o PVP pode agir como um agente estabilizante que adsorve preferencialmente nas facetas <111> do Au e favorece o crescimento anisotrópico durante o processo Ostwald (125).

Após a produção das NPs de Au, Au@Pd, Au@Pd decoradas com NPs de Au e tadpoles de Au@Pd-Au (Figura 25), voltamos nossa atenção às suas propriedades óticas. A Figura 34 mostram os espectros de extinção medidos para as NPs de Au (linha preta), Au@Pd (linha vermelha), Au@Pd decoradas de NPs de Au (linha azul) e tadpoles de Au@Pd-Au (linha verde).

Figura 34. Espectros de extinção de sementes de Au (linha preta), core-shell de Au@Pd (linha vermelha), core-shell de Au@Pd decorado com NPs de Au (linha azul) e tadpoles de Au@Pd-Au (linha verde) (19).

Pode ser observado que as NPs de Au apresentam uma banda de extinção característica em 525 nm designado ao seu modo LSPR do Au (44). Com a deposição do Pd, seu espectro está de acordo com o resultado de uma arquitetura core-shell Au@Pd (120), ao apresentar a intensidade da banda de Au enfraquecida e ligeiramente deslocada para 518 nm.

Após a NPs de Au@Pd serem decoradas com NPs de Au, houve o aumento de intensidade da banda de extinção referente ao Au com deslocamento para o vermelho em 557 nm causado pela presença das ilhas de Au sobre a core-shell. Por fim, esta banda volta a enfraquecer e é mais deslocada para o vermelho em 631 nm com a formação do *nanorod* de Au na superfície de cada semente de Au@Pd, pois a assimetria do *nanorod* causa na separação de cargas diferentes e consequentemente em oscilações de dipolo diferentes (86). É importante notar que todas as amostras bimetálicas apresentam uma banda larga característica em 390 nm relacionada à presença de Pd (12,20,120).

4.2.1.2 Reação de hidrogenação do p-NPh catalisada pelas tadpoles de Au@Pd-Au

Com a finalidade de estudar as propriedades catalíticas sob a influência da composição e arquitetura nas NPs de Au, Au@Pd, Au@Pd decoradas com NPs de Au e tadpoles de Au@Pd-Au, estas foram utilizadas como nanocatalisadores na reação de hidrogenação do p-NPh para p-APh (os espectros de UV-Vis dependente do tempo de cada nanocatalisador estão mostrados na Figura 35).

Figura 35. Gráficos dos espectros de UV-Vis medidos em função do tempo durante a redução do p-NPh pelo NaBH_4 em temperatura ambiente catalisadas pelas NPs de (A) Au, (B) Au@Pd, (C) Au@Pd decoradas de NPs de Au e (D) tadpoles de Au@Pd-Au no mesmo intervalo de tempo (0 a 1300 s) (19).

Em todas as medidas, foram utilizados a mesma concentração de NPs nas reações de modo que o efeito de sua morfologia e composição possa ser elucidado. Para isso, volumes iguais da suspensão preparada de cada nanoestrutura garante o mesmo número de partícula em solução ao considerar que não houve formação de novos núcleos durante as reações pelo método *seeded growth* (descrito na sessão 3.2.4) e que não teve perda de material durante a síntese e as etapas de lavagem. Mesmo que algumas NPs podem ser perdidas durante estas etapas, as atividades reportadas para as arquiteturas complexas provavelmente serão subestimadas em vez de superestimadas dos valores reais comparados aos das NPs de Au.

De acordo com dados de ICP-OES, as concentrações de Au nos testes catalíticos correspondem a 1,04; 0,92; 1,3 e 1,43 μM para as NPs de Au, Au@Pd, Au@Pd decoradas com NPs de Au e tadpoles de Au@Pd-Au, respectivamente. Para o Pd, sua concentração corresponde a 0,0; 2,3; 2,43 e 2,12 μM , respectivamente (Figura 7).

Tabela 7. Concentrações de Au, Pd e Au+Pd utilizadas para a reação de redução do p-NPh (19).

	Au (μM)	Pd (μM)	Au+Pd (μM)
NPs de Au	1,04	-	1,04
Au@Pd	0,92	2,30	3,22
Au@Pd decorado com NPs de Au	1,30	2,43	3,74
Tadpoles de Au@Pd-Au	1,43	2,12	3,56

Após 1235 s da reação de hidrogenação do p-nitrofenol (Figura 36), foi observado maior conversão para todas as composições bimetálicas comparada com as sementes de Au (23 %), pois o Pd é mais reativo comparado ao Au. Dentre as nanoestruturas bimetálicas, o melhor resultado foi encontrado para as NPs de Au@Pd decoradas com NPs de Au (95 %) devido a presença de pequenas ilhas de Au em torno de 5 nm sobre a superfície do Au@Pd que altera a energia da sua superfície, diminui a desativação dos sítios ativos por envenenamento e intensifica sua reatividade. O elevado aumento na conversão em relação à core-shell Au@Pd (38 %) é resultado do efeito de sinergia entre Au e Pd como descrito na sessão 1.2.3. Porém, quando a arquitetura tadpole é formada, uma ligeira diminuição na conversão foi detectada (88 %) em relação às NPs de Au@Pd decoradas com NPs de Au. Desta forma, é plausível que apesar do efeito de sinergia entre Au e Pd, a formação do *nanorod* e ilhas maiores de Au causam na redução do número de sítios ativos disponíveis para que a reação aconteça.

Figura 36. Conversão da reação de hidrogenação do p-NPh em 1235 s a temperatura ambiente para as diferentes nanoestruturas estudadas (19).

Em resumo, foi desenvolvida uma simples estratégia para a síntese de nanoestruturas assimétricas de Pd-Au. Esta arquitetura, nomeada de tadpole, pode ser descrito como tendo um rabo composto em um único *nanorod* de Au e uma cabeça esférica composta de uma NP Au@Pd decorada com pequenas ilhas de Au. A formação das tadpoles foi baseada na combinação de deposição de Au, pela redução do íon AuCl_4^- (aq), e o processo Ostwald ripening sobre a superfície das NPs de Au@Pd que foram usadas como sementes de crescimento. Os estudos apresentados demonstraram que a utilização do PVP como agente redutor e estabilizante foi essencial para a formação do rabo em forma de *nanorod* e das ilhas de Au. Além disso, foi mostrado que a morfologia das arquiteturas bimetálicas de Pd-Au podem ser adaptados tanto no controle da quantidade de AuCl_4^- (aq) utilizada como precursor de Au e como uma função do tempo de reação. Elas também representaram propriedades catalíticas e óticas com influência direta na sua composição e arquitetura. Apesar da nova arquitetura tadpole não apresentar os melhores resultados em relação à arquitetura decorada, sua capacidade de alterar suas propriedades óticas a partir do controle de tamanho do *nanorod* de Au, podem ser de grande potencial para outras aplicações em fotocatalise, sensores óticos, células fotovoltaicas ou em tratamentos biológicos.

4.2.2 Arquiteturas Controladas de Pd-Au Baseadas em Pd NPs como *templates*

Baseado na preparação das tadpoles de Au@Pd-Au discutida na sessão anterior, as NPs de Pd com tamanho e forma controladas foram utilizadas como sementes para a obtenção de nanoestruturas bimetálicas de Pd decoradas de Au. As NPs de Pd escolhidas como sementes foram devidamente preparadas e caracterizadas na sessão 4.1 (moitas na Figura 10 A-C, prismas na Figura 22 D e cubos côncavos na Figura 23 B). A lavagem prévia das sementes foi realizada para evitar que os subprodutos gerados na síntese destas sementes não causem interferências na deposição de NPs de Au sobre sua superfície. Para o uso equivalente de sementes, o número de mols de Pd usado para a sua preparação foi adotado como referência para quantificar as NPs de Pd de diferentes formas.

Para o início do estudo, foram usadas as NPs de Pd em forma de moitas de 118, 67 e 13 nm (Figura 10 A-C respectivamente), cujo preparo é mais robusto em relação às outras formas. Na reação realizada como descrito na sessão 3.2.5 (Figura 37), o PVP se comporta como um surfactante e agente redutor para a redução do íon AuCl_4^- (aq) por causa dos radicais hidroxila presentes nas extremidades da cadeia com a formação de ilhas de Au depositadas sobre toda a superfície das sementes de Pd (Figura 37 A, C e E) com a presença de um *nanorod* em cada NP. Essa estrutura é formada quando há uma elevada quantidade de íons AuCl_4^- (aq) em relação às sementes, mesmo mecanismo encontrado durante a preparação das tadpoles de Au@Pd-Au. Nas sementes menores, os *nanorods* formados são menores, pois a maior área de superfície presente em sementes menores necessita de quantidades maiores de Au para decorar toda a sua superfície.

Figura 37. Imagens de SEM das nanoestruturas bimetálicas de PdAu de diferentes arquiteturas: decorada com NPs de Au (lado esquerdo) e core-shell (lado direito). As sementes de Pd utilizadas foram as moitas (Figura 10) de (A e B) 110, (C e D) 60 e (E e F) 20 nm em diâmetro. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm e as escalas das imagens E e F estão 2x maiores em relação às outras.

Como o aumento de $\text{AuCl}_4^-_{(\text{aq})}$ na reação leva a formação da arquitetura tadpole, foi adicionado HQ à reação para aumentar a velocidade de redução do $\text{AuCl}_4^-_{(\text{aq})}$ e obter maior deposição de Au sobre as sementes de Pd. Além disso, para que não ocorra formação de NPs de Au em solução, o crescimento das NPs foi favorecido com a diminuição da temperatura da reação para 50 °C. A partir destas alterações na síntese, houve a formação de uma camada de Au sobre as sementes de Pd, deposição diferente em relação à síntese de origem. Desta forma, arquiteturas core-shell de Pd@Au de $133,8 \pm 11,7$; $72,5 \pm 7,2$ e $20,4 \pm 2,4$ nm em diâmetro (Figura 37 C, D e F repectivamente) foram formadas ao utilizar como sementes

moitas de Pd de 118, 67 e 13 nm respectivamente. A casca de Au formada sobre as moitas de Pd apresenta uma superfície irregular que pode ter gerado pelo crescimento epitaxial do Au com a superfície irregular da semente. Por outro lado, a casca de Au pode ser formada a partir da coalescência das NPs de Au depositadas sobre as sementes.

Da mesma forma para as moitas de Pd, nanoestruturas de Pd decoradas com NPs de Au foram preparadas com o uso de prismas de Pd de 60 nm de aresta (Figura 22 D) como sementes. Na Figura 38 A mostra a imagem de SEM da formação de NPs de Au de $12,2 \pm 5,2$ nm homogeneamente distribuídos sobre a superfície dos prismas. A ausência da ramificação na estrutura mostra que não houve Au em excesso na reação, resultado esperado pela elevada área de superfície por unidade de volume que os prismas apresentam em comparação às moitas. Na sua preparação das estruturas core-shell Pd@Au (Figura 38 B) a formação de uma casca irregular de Au sobre os prismas de Pd também foi observada, o que mostra que a origem a formação da casca de Au é formada pela coalescência das NPs.

Figura 38. Imagens de SEM das nanoestruturas bimetálicas de PdAu de diferentes arquiteturas: (A) decorada com NPs de Au e (B) core-shell. As sementes de Pd utilizadas foram os prismas da Figura 22 D. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.

Da mesma forma que os prismas, a utilização de cube concaves de Pd de 20 nm de aresta (Figura 23 B) para a preparação das nanoestruturas bimetálicas de Pd decoradas com NPs de Au, ilhas de Au de $6,2 \pm 1,3$ nm são formadas sobre a superfície das sementes sem apresentar excesso de Au na reação como mostra nas imagens de SEM na Figura 39 A. Porém,

estas ilhas de Au foram depositadas preferencialmente nas regiões mais reativas da semente, cantos e arestas das cube concaves. Com o uso dos cubos côncavos de Pd para a preparação das nanoestruturas core-shell Pd@Au (Figura 39 B), uma casca de Au uniforme foi depositada sobre as sementes com o preenchimento de suas faces côncavas coma formação de cubos truncados de $19,9 \pm 2,3$ nm de aresta. A agregação aleatória das NPs de Au recobre homogeneamente as sementes de Pd e os íons Br^- presentes na sua superfície pode ter contribuído para a maior exposição da faceta $\langle 100 \rangle$ do Au durante sua coalescência, causado pela preferência do Br^- em adsorver na faceta $\langle 100 \rangle$ do Au (4). A falta de Br^- para estabilizar a superfície leva na formação de cantos arredondados da core-shell e à medida que a espessura da casca aumenta poderá levar na formação esférica, a forma mais estável de uma NP.

Figura 39. Imagens de SEM das nanoestruturas bimetálicas de PdAu de diferentes arquiteturas: (A) decorada com NPs de Au e (B) core-shell. As sementes de Pd utilizadas foram os cube concaves da Figura 23 B. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 20 nm.

Em geral, o método de preparação das nanoestruturas bimetálicas decoradas de PdAu se mostra robusta para a deposição de ilhas de Au sobre a superfície das sementes de Pd de diferentes formas preparados por procedimentos distintos sem a necessidade de acrescentar outras espécies químicas para se adequarem (Esquema 5). Porém, a diferença da área superficial por unidade de volume entre as sementes de diferentes formas apresentou

influência na quantidade de Au necessária para a preparação das estruturas decoradas ao apresentar em algumas reações mistura de fase com a formação de prismas de Au. Além disso, diferenças na distribuição e tamanho das ilhas de Au sobre a superfície das sementes foram encontradas. Da mesma forma, o método de preparação das nanoestruturas bimetálicas core-shell de Pd@Au apresentou ser versátil para sementes de diferentes formas, com a possibilidade de depositar uma camada de Au sobre a superfície das NPs de Pd de diferentes tamanhos e formas. Porém, a espessura da casca de Au são distintas entre as core-shell preparadas e a superfície lisa das core-shell Au@Pd cúbicas apresentará menor número de sítios reativos em relação às outras core-shell preparadas com superfície irregular. Desta forma, outros estudos mais detalhados podem ser realizados para formar nanoestruturas bimetálicas de melhor qualidade, arquiteturas decoradas com ilhas de mesmo tamanho homogeneamente distribuídas e core-shell com casca de mesma espessura e superfície.

Esquema 5. Mecanismo de formação de diferentes estruturas bimetálicas de PdAu. Imagem do próprio autor.

Com o mesmo propósito para as moitas de Pd, houve a preocupação em aumentar a escala da produção das nanoestruturas bimetálicas de Pd-Au para minimizar variações dos resultados derivados da síntese e na sua aplicação em catálises que exigem quantidades elevadas de nanocatalisador. Para o estudo do aumento da escala de produção das estruturas bimetálicas de Pd-Au foram feitas com o aumento de 3 vezes do volume ou concentração da reação em 6 vezes. As moitas de Pd feitas a 50 °C em escala aumentada na razão R:P de 5:4 (Figura 18 B) foram usadas como sementes para esse estudo. Como mostrados na Figura 40, tanto o aumento do volume e concentração não influenciaram na forma final das estruturas bimetálicas. Os resultados revelam que os métodos de preparação das nanoestruturas bimetálicas de Pd-Au tanto para decoradas como core-shell são robustos que permite aumentar a sua produção em até 18 vezes em relação à síntese original com a elevação do volume e concentração do meio reacional.

Figura 40. Imagens de SEM das nanoestruturas bimetálicas de Pd-Au preparadas como nas Figura 37 C e D com aumento de escala: (A) decorado de NPs de Au, (B) core-shell. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.

Além disso, a produção das estruturas bimetálicas de Pd-Au poderá ser mais elevada que a encontrada, pois não foi atingido o volume e concentração crítica com os experimentos realizados, onde o produto da reação começa a apresentar diferenças em relação à síntese original pela formação de diferença de fase ou deposição heterogênea do Au sobre as sementes. No entanto, apesar dos experimentos realizados para aumentar a escala com uso

das moitas de Pd como sementes apresentarem boas expectativas, os experimentos com o uso de sementes de outras formas também devem ser realizados, pois as energias de superfície são diferentes para as NPs de formas distintas e, conseqüentemente, a concentração crítica para cada estrutura não será a mesma.

De modo geral, o método proposto para a produção de nanoestruturas bimetálicas de Pd-Au mostrou-se uma estratégia versátil e escalável para a obtenção de diferentes arquiteturas, pela deposição em forma de ilhas ou camada de Au sobre sementes de Pd de diferentes formas. As ilhas de Au são geradas pelo fraco poder redutor do PVP e a casca é resultado pela agregação e coalescência das NPs de Au recém-formadas causado pela ação redutora da HQ. A forma e arquitetura das nanoestruturas mostraram-se relevantes no desempenho na reação de oxidação do PATP mediado pelo SPR, devido à relação direta da variação da posição da banda de extinção das nanoestruturas.

4.2.2.1 Reação de Oxidação Seletiva do PATP Mediada por SPR das Arquiteturas de Au-Pd

De modo a estudar a atividade catalítica das nanoestruturas de Pd-Au, estas foram utilizadas para a oxidação do PATP mediada pela SPR como descrito na sessão 3.3.2. Para essa reação, foram usadas como catalisadores, para cada tipo de forma, as sementes de Pd (Figura 10 B, Figura 22 D e Figura 23 B), com suas respectivas arquiteturas de Pd decoradas com NPs de Au e core-shell Pd@Au (Figura 37 C e D, Figura 38 e Figura 39).

Como esperado, os espectros SERS referentes ao Pd (Figura 41 A) apresentaram sinais mais ruidosos em comparação às estruturas bimetálicas, pois o Au é um material bem conhecido por apresentar uma SPR muito intensa dentro da região visível. Vale lembrar que o

Pd também possui propriedades plasmônicas na região do visível em NPs a partir de 50 nm de diâmetro (120) que podem contribuir para a intensificação do sinal SERS. Sua propriedade plasmônica pode ser confirmada ao observar a diminuição da razão sinal/ruído à medida que a NP se aproxima do comprimento de onda do feixe incidente (cubo côncavo (azul) < prisma (vermelha) < moita (preta)), pois a contribuição da excitação não radiativa, que não contribui para a intensificação Raman, cresce na ordem de cube, prisma e moita. Como a conversão do PATP tem forte influência à posição do SPR da NP, foi observada maior conversão para a NP cujo sinal de extinção se aproxima do comprimento de onda do feixe incidente.

Figura 41. Espectros de SERS do PATP funcionalizada com (A) NPs de Pd em forma de moita (linha preta), prisma (linha vermelha) e cubo côncavo (linha azul) com suas respectivas estruturas bimetalicas: (B) decorada com NPs de Au e (C) core-shell.

Para as estruturas bimetalicas de Pd-Au, a qualidade do sinal dos espectros SERS tanto para as NPs de Pd decoradas com NPs de Au (Figura 41 B) como as *core-shell* Pd@Au (Figura 41 C) foram semelhantes entre as diferentes formas e arquiteturas, o que mostra a forte intensificação do sinal pelo Au. Porém, a conversão do PATP nas NPs *core-shell* Pd@Au (Figura

41 D) apresentou-se um comportamento contrário em relação às NPs de Pd. Esse comportamento é devido ao confinamento do Pd com a formação de uma camada de Au na sua superfície de modo a inibir sua contribuição para a conversão do PATP. Além disso, a presença de uma casca de Au sobre as NPs de Pd aumenta o tamanho da estrutura final que causa no deslocamento da banda de extinção para o vermelho com sua diminuição e alargamento, devido ao surgimento de excitação multipolo da SPR. Desta forma, a banda de extinção se distancia do comprimento de onda do feixe incidente e consequentemente a conversão do PATP é diminuída. Por outro lado, nas NPs de Pd decoradas com NPs de Au há a manifestação das bandas de extinção de ambos os metais, onde a presença de ilhas de Au na superfície do Pd desloca a banda de extinção para o vermelho. Portanto, as conversões aumentaram para as formas cube e prisma, pois suas bandas de extinção se tornaram mais próximas do comprimento de onda do feixe incidente. No entanto, as ilhas de Au deslocaram a banda de extinção da moita para mais longe do comprimento de onda do feixe incidente e por isso houve a diminuição da conversão.

4.3 Nanomateriais Bimetálicos de Pd-Pt

A partir das NPs de Pd com forma controlada obtidas na sessão 4.1, foram realizados estudos para o preparo das estruturas bimetálicas de Pd-Pt. O ácido ascórbico (AA) foi escolhido como agente redutor por ser solúvel em água, sem necessitar o uso de solventes orgânicos, e os subprodutos após sua oxidação não são nocivos para o meio ambiente. Devido a essas e outras vantagens, muitos trabalhos publicados utilizam em sua síntese A.A. para reduzir o íon PtCl_6^{2-} (13,28). O preparo das estruturas bimetálicas de Pd-Pt, como descrito na sessão 3.2.6, foi inspirado com o método de deposição de NPs de Au sobre esferas coloidais de TiO_2 (126), onde foi substituído o Au pela Pt e as esferas de TiO_2 pelas NPs de Pd.

Para o início do estudo, foram usadas as NPs de Pd em forma de moitas preparadas a 50 °C (Figura 10 B), cujo preparo é mais robusto em relação às outras formas. As imagens de SEM do produto da reação (Figura 42 A) mostraram que não houve aumento na distribuição de tamanho das moitas. A ausência de NPs menores no produto da reação revela que não houve a formação de núcleos de Pt estáveis em solução, portanto a formação de uma casca de Pt sobre as sementes de NPs é favorecida, aumentando o tamanho das moitas de 67 ± 7 nm para $91,1 \pm 9,3$ nm em diâmetro. Além disso, a nova estrutura apresenta uma superfície rugosa semelhante à das sementes, cuja irregularidade pode ter surgido a partir do mecanismo clássico, acompanhamento da superfície irregular presente nas moitas de Pd utilizadas como sementes, ou do mecanismo não-clássico, deposição aleatória de NPs de Pt recém-formadas.

De forma a descobrir a origem da superfície irregular da casca de Pt, a síntese foi preparada com a substituição da semente usada para uma NP que apresente uma superfície plana como os prismas de Pd (Figura 22 D). Para o uso equivalente de sementes, o número de mols de Pd usado para a sua preparação foi adotado como referência para quantificá-las para as diferentes formas.

Figura 42. Imagens de SEM das nanoestruturas de Pd-Pt preparados com uso de (A) moitas da Figura 10 B e (B) prismas de Pd da Figura 22 D como sementes. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.

Como mostrado nas imagens obtidas no SEM (Figura 42 B), a casca de Pt formada sobre os prismas também apresentou uma superfície rugosa. Portanto, esse experimento comprova que o crescimento da casca de Pt sobre a superfície de Pd não é orientada pela rede cristalina da superfície da semente, ou seja, as NPs de Pt são depositadas sobre a superfície das sementes de Pd aleatoriamente sem apresentar reorganização destas para se orientarem em uma rede cristalina em comum, mecanismo semelhante à formação das moitas de Pd. O mecanismo proposto é reforçado quando esta síntese é preparada em uma maior razão Pt:Pd de 2:1 (Figura 43 A), onde a formação de núcleos estáveis de Pt é favorecida. Nessas condições, a supersaturação de monômeros aumenta o número de núcleos estáveis, como descrito na sessão 1.1.1. Desta forma, seu produto de reação apresenta mistura de fase com a formação de nanoestruturas de Pd-Pt de $130,1 \pm 8,6$ nm e NPs de Pt de $28,0 \pm 6,1$ nm em diâmetro.

Para obter mais esclarecimentos sobre o mecanismo de reação, a síntese foi preparada na ausência de sementes de Pd ou de PVP. Na reação sem a presença das sementes (Figura 43 B), o meio reacional favorece a nucleação e crescimento da Pt com a formação de NPs monodispersas de Pt de $24,4 \pm 4,3$ nm de diâmetro, tamanho semelhante às formadas quando a síntese de nanoestruturas de Pd-Pt foram preparadas na razão Pt:Pd mais elevada (Figura 43 A). Quando a síntese ocorre na ausência de PVP (Figura 43 C) foi observada uma deposição não homogênea sobre as sementes, com a formação de mistura de partículas, onde estão presentes NPs de Pt em solução e prismas de Pd decorados heterogeneamente com NPs de Pt. O PVP apresentou obter um papel importante na reação, pois a sua falta como agente estabilizante eleva o poder de redução do A.A., a formação de núcleos estáveis de Pt é favorecida e desfavorece a sua agregação.

Figura 43. Imagens de SEM do produto da reação dos experimentos controle da síntese das estruturas bimetálicas de Pd-Pt quando preparada (A) com moitas de Pd na razão Pt:Pd 2:1, (B) na ausência da semente e (C) com prismas de Pd na ausência de PVP. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm.

Com base nos experimentos realizados, podemos descrever que para a formação das nanoestruturas bimetálicas de Pd-Pt, as NPs de Pt recém-formadas se depositam aleatoriamente em agregados sobre a superfície de Pd, a baixa velocidade de difusão sobre a superfície e a baixa temperatura da reação podem desfavorecer a migração da Pt e a sua orientação para uma rede cristalina em comum (125). Quando a nucleação da Pt é muito elevada, as NPs de Pt se tornam estáveis em solução e desfavorece a sua deposição sobre a superfície das sementes de Pd com a formação de mistura de fase.

Desse modo, o método de preparação proposto para a preparação de nanoestruturas bimetálicas de Pd-Pt foi capaz de formar uma casca de Pt rugosa sobre sementes de Pd de diferentes formas. As nanoestruturas produzidas despertam grande interesse em relação a sua superfície com grande número de defeitos que pode ser intensificado pelo efeito sinérgico causado pela interação com o Pd.

5 Conclusão

Nesse trabalho foi desenvolvido NPs de Pd monodispersas de diferentes tamanhos e formas a partir de métodos de redução química em meio aquoso com a uso comum de PVP como agente estabilizante. A partir de mudanças no tipo de agente redutor ou adição de agentes capantes foram suficientes formar NPs de Pd com diferentes formas como moitas, prismas e cubos côncavos. A síntese para formar moitas de Pd mostrou-se escalável para até 5 vezes, sem comprometer o controle do tamanho e forma da NP, e robusta pela possibilidade de adquirir moitas com alto controle de tamanho, que pode ser ajustado pela temperatura e concentração da reação.

Com as NPs de Pd com controle de forma preparadas, estas foram usadas como sementes para a produção, pelo método *seeded growth* em meio aquoso, das nanoestruturas bimetalicas de Pd-Au e Pd-Pt monodispersas estabilizadas com PVP, onde foi proposto métodos de preparação para a deposição homogênea de Au ou Pt sobre sementes de Pd independente da sua forma sem necessitar a adição de reagentes complementares, cujo mecanismo de formação para a arquitetura core-shell com Au ou Pt são semelhantes. Para as NPs de Pd-Au, seu método de preparação apresentou-se escalável para mais de 18 vezes com o aumento da concentração e volume da reação, a arquitetura final da nanoestrutura causou alteração de tadpoles de Pd-Au para core-shell Pd@Au quando há o acréscimo de HQ à reação.

Nos estudos das propriedades catalíticas, moitas de Pd apresentaram ser catalisadores de grande potencial na reação de hidrogenação do p-NPh, ao apresentar desempenho superior em relação ao catalisador comercial de Pd/C. Sua alta reatividade é explicada pelo grande número de sítios altamente reativos presentes em sua superfície rugosa. Sua conversão é ainda maior quando utilizado moitas menores que leva ao aumento da relação

área superficial pelo volume. Além disso, foi apresentado que o SPR do Pd é capaz de oxidar o PATP para DMAB sobre a superfície das moitas, onde foi encontrado a melhor conversão para as NPs de maior tamanho, cuja banda de extinção está mais próxima do comprimento de onda do feixe incidente. Esse resultado é superior em relação às diferentes formas, onde sua banda de extinção também se encontra mais próxima do comprimento de onda do feixe incidente. Desta forma, as moitas de Pd apresentam boas atividades catalíticas, onde há a união de uma superfície altamente reativa com atribuições plasmônicas que pode intensificar o desempenho catalítico em várias aplicações com a influência da luz. Por outro lado, a contribuição do SPR do Pd para a intensificação do sinal SERS apresentou comportamento contrário em relação ao Au, pois a maior participação do espalhamento que compõe banda de extinção para NPs de Pd maiores não intensifica o sinal SERS. Para as tadpoles de Au@PdAu e seus derivados, a presença de ilhas de Au na superfície do Pd fez com que ocorra a maior conversão para a hidrogenação do p-NPh comparado à sua semente de origem. A intensificação da reatividade foi causada pelo efeito de sinergia entre Au e Pd. Porém, sua conversão é diminuída quando sua arquitetura foi alterada para tadpole de Au@Pd, com o aparecimento de um *nanorod* único de Au sobre cada NP, pois o aumento do tamanho das ilhas de Au e crescimento do *nanorod* sobre a superfície reativa, diminui o número de sítios reativos disponíveis para ocorrer a reação.

Diferentes arquiteturas bimetálicas de Pd-Au causaram grande influência na reação de oxidação do PATP mediada por SPR, onde as core-shell Pd@Au apresentaram comportamento oposto em relação às suas respectivas sementes. Esse comportamento foi explicado a partir da posição da banda de extinção, onde a nanoestrutura que apresentou a melhor conversão apresentava banda de extinção mais próxima do comprimento de onda do feixe incidente. Desta forma, as ilhas de Au depositadas sobre a superfície de Pd teve suas bandas de extinção

deslocadas para vermelho e levou no aumento de conversão para os prismas e cube concaves, causado pela aproximação da banda, e diminuição para as moitas, causado pelo distanciamento da banda.

De maneira geral, acreditamos que os resultados desenvolvidos nessa tese contribuem para os mecanismos que governam a síntese controlada de NPs baseadas em Pd, Au e Pt, que pode servir como base para a descoberta de nanomateriais com maior complexidade estrutural e composicional visando aplicações em catálise e plasmônica.

6 Referências

1. Armor JN. A history of industrial catalysis. *Catal Today*. 2011;163(1):3–9.
2. Anastas PT, Kirchhoff MM. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry [†]. *Acc Chem Res*. 2002;35(9):686–94.
3. Singh SB, Tandon PK. Catalysis: A brief review on nano-catalyst. *J Energy Chem Eng*. 2014;2(3):106–15.
4. Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew Chem Int Ed*. 2009;48(1):60–103.
5. Eustis S, El-Sayed MA. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Soc Rev*. 2006;35(3):209–17.
6. Wang Y, He J, Liu C, Chong WH, Chen H. Thermodynamics versus Kinetics in Nanosynthesis. *Angew Chem Int Ed*. 2015;54(7):2022–51.
7. Jin M, Zhang H, Xie Z, Xia Y. Palladium nanocrystals enclosed by {100} and {111} facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation. *Energy Env Sci*. 2012;5(4):6352–7.
8. Chen Q-A, Ye Z-S, Duan Y, Zhou Y-G. Homogeneous palladium-catalyzed asymmetric hydrogenation. *Chem Soc Rev*. 2013;42(2):497–511.
9. Xi P, Cao Y, Yang F, Ma C, Chen F, Yu S, et al. Facile synthesis of Pd-based bimetallic nanocrystals and their application as catalysts for methanol oxidation reaction. *Nanoscale*. 2013;5(13):6124.
10. Zhang H, Jin M, Xiong Y, Lim B, Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. *Acc Chem Res*. 2013;46(8):1783–94.
11. Hong W, Fang Y, Wang J, Wang E. One-step and rapid synthesis of porous Pd nanoparticles with superior catalytic activity toward ethanol/formic acid electrooxidation. *J Power Sources*. 2014;248:553–9.
12. da Silva AGM, Rodrigues TS, Taguchi LSK, Fajardo HV, Balzer R, Probst LFD, et al. Pd-based nanoflowers catalysts: controlling size, composition, and structures for the 4-nitrophenol reduction and BTX oxidation reactions. *J Mater Sci*. janeiro de 2016;51(1):603.
13. Tan C, Sun Y, Zheng J, Wang D, Li Z, Zeng H, et al. A self-supporting bimetallic Au@Pt core-shell nanoparticle electrocatalyst for the synergistic enhancement of methanol oxidation. *Sci Rep*. 2017;7(1):1–10.
14. Wong RJ, Scott J, Kappen P, Low GK-C, Hart JN, Amal R. Enhancing bimetallic synergy with light: the effect of UV light pre-treatment on catalytic oxygen activation by bimetallic Au–Pt nanoparticles on a TiO₂ support. *Catal Sci Technol*. 2017;7(20):4792–805.

15. Sárkány A, Horváth A, Beck A. Hydrogenation of acetylene over low loaded Pd and Pd-Au/SiO₂ catalysts. *Appl Catal Gen.* 2002;229(1–2):117–25.
16. Bonarowska M, Pielaszek J, Semikolenov VA, Karpiński Z. Pd–Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12). *J Catal.* 2002;209(2):528–38.
17. Mahmoud MA, Garlyyev B, El-Sayed MA. Controlling the Catalytic Efficiency on the Surface of Hollow Gold Nanoparticles by Introducing an Inner Thin Layer of Platinum or Palladium. *J Phys Chem Lett.* 2014;5(23):4088.
18. Chen LY, Chen N, Hou Y, Wang ZC, Lv SH, Fujita T, et al. Geometrically Controlled Nanoporous PdAu Bimetallic Catalysts with Tunable Pd/Au Ratio for Direct Ethanol Fuel Cells. *ACS Catal.* 2013;3(6):1220.
19. Yamada LK, da Silva AGM, Rodrigues TS, Haigh SJ, Camargo PHC. Bimetallic Au@Pd-Au Tadpole-Shaped Asymmetric Nanostructures by a Combination of Precursor Reduction and Ostwald Ripening. *ChemNanoMat.* 2016;2(6):509–14.
20. Xu J, Wilson AR, Rathmell AR, Howe J, Chi M, Wiley BJ. Synthesis and Catalytic Properties of Au–Pd Nanoflowers. *ACS Nano.* 2011;5(8):6119.
21. Gu X, Lu Z-H, Jiang H-L, Akita T, Xu Q. Synergistic Catalysis of Metal–Organic Framework-Immobilized Au–Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage. *J Am Chem Soc.* 2011;133(31):11822–5.
22. Heck KN, Nutt MO, Alvarez P, Wong MS. Deactivation resistance of Pd/Au nanoparticle catalysts for water-phase hydrodechlorination. *J Catal.* 2009;267(2):97–104.
23. Guo S, Dong S, Wang E. Three-Dimensional Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as an Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation. *ACS Nano.* 2010;4(1):547–55.
24. Li S-S, Lv J-J, Teng L-N, Wang A-J, Chen J-R, Feng J-J. Facile Synthesis of PdPt@Pt Nanorings Supported on Reduced Graphene Oxide with Enhanced Electrocatalytic Properties. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2014;6(13):10549–55.
25. Zhang J, Wan L, Liu L, Deng Y, Zhong C, Hu W. PdPt bimetallic nanoparticles enabled by shape control with halide ions and their enhanced catalytic activities. *Nanoscale.* 2016;8(7):3962–72.
26. Cho KY, Yeom YS, Seo HY, Lee AS, Huy Do X, Hong JP, et al. Fine-sized Pt nanoparticles dispersed on PdPt bimetallic nanocrystals with non-covalently functionalized graphene toward synergistic effects on the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta.* 2017;257:412–22.
27. Jin Z, Xiao H, Zhou W, Zhang D, Peng X. Synthesis and hydrogenation application of Pt–Pd bimetallic nanocatalysts stabilized by macrocycle-modified dendrimer. *R Soc Open Sci.* 2017;4(12):171414.

28. Zhang H, Jin M, Xia Y. Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of Pt-based catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd. *Chem Soc Rev.* 2012;41(24):8035.
29. Zhang L, Zhang J, Jiang Z, Xie S, Jin M, Han X, et al. Facile syntheses and electrocatalytic properties of porous Pd and its alloy nanospheres. *J Mater Chem.* 2011;21(26):9620.
30. Kadirgan F, Beyhan S, Atilan T. Preparation and characterization of nano-sized Pt–Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. *Int J Hydrog Energy.* 2009;34(10):4312–20.
31. Kobayashi H, Yamauchi M, Kitagawa H, Kubota Y, Kato K, Takata M. Atomic-Level Pd–Pt Alloying and Largely Enhanced Hydrogen-Storage Capacity in Bimetallic Nanoparticles Reconstructed from Core/Shell Structure by a Process of Hydrogen Absorption/Desorption. *J Am Chem Soc.* 2010;132(16):5576–7.
32. Staykov A, Kamachi T, Ishihara T, Yoshizawa K. Theoretical Study of the Direct Synthesis of H₂ O₂ on Pd and Pd/Au Surfaces. *J Phys Chem C.* 2008;112(49):19501–5.
33. Zhang H, Watanabe T, Okumura M, Haruta M, Toshima N. Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster. *Nat Mater.* 2012;11(1):49–52.
34. Chang C-R, Long B, Yang X-F, Li J. Theoretical Studies on the Synergetic Effects of Au–Pd Bimetallic Catalysts in the Selective Oxidation of Methanol. *J Phys Chem C.* 2015;119(28):16072–81.
35. Phan NTS, Van Der Sluys M, Jones CW. On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review. *Adv Synth Catal.* 2006;348(6):609–79.
36. Antolini E. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy Environ Sci.* 2009;2(9):915.
37. Chinchilla R, Nájera C. Chemicals from Alkynes with Palladium Catalysts. *Chem Rev.* 2014;114(3):1783–826.
38. Garrett CE, Prasad K. The Art of Meeting Palladium Specifications in Active Pharmaceutical Ingredients Produced by Pd-Catalyzed Reactions. *Adv Synth Catal.* 2004;346(8):889–900.
39. Brabazon D, Pellicer E, Zivic F, Sort J, Dolores Baró M, Grujovic N, et al. Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study Approach. Cham: Springer International Publishing; 2018. 15–19 p.
40. Yu H-D, Regulacio MD, Ye E, Han M-Y. Chemical routes to top-down nanofabrication. *Chem Soc Rev.* 2013;42(14):6006.
41. Caruntu G, Caruntu D, O'Connor CJ. Liquid-Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles. In: King RB, Crabtree RH, Lukehart CM, Atwood DA, Scott RA, organizadores. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.* Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2009. p. 1–26.

42. Dong H, Chen Y-C, Feldmann C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chem.* 2015;17(8):4107–32.
43. Frens G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nat Phys Sci.* 1973;241(105):20–2.
44. Bastús NG, Comenge J, Puntès V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir.* 2011;27(17):11098.
45. Wu H-Y, Huang W-L, Huang MH. Direct High-Yield Synthesis of High Aspect Ratio Gold Nanorods. *Cryst Growth Des.* 2007;7(4):831–5.
46. Kim F, Connor S, Song H, Kuykendall T, Yang P. Platonic Gold Nanocrystals. *Angew Chem Int Ed.* 2004;43(28):3673.
47. Wang C, Kan C, Zhu J, Zeng X, Wang X, Li H, et al. Synthesis of High-Yield Gold Nanoplates: Fast Growth Assistant with Binary Surfactants. *J Nanomater.* 2010;2010:1–9.
48. Xia X, Zeng J, Zhang Q, Moran CH, Xia Y. Recent Developments in Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanocrystals. *J Phys Chem C.* 2012;116(41):21647–56.
49. Xiong Y, Chen J, Wiley B, Xia Y, Yin Y, Li Z-Y. Size-Dependence of Surface Plasmon Resonance and Oxidation for Pd Nanocubes Synthesized via a Seed Etching Process. *Nano Lett.* 2005;5(7):1237–42.
50. Xiong Y, Washio I, Chen J, Cai H, Li Z-Y, Xia Y. Poly(vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions. *Langmuir.* 2006;22(20):8563–70.
51. Jin M, Zhang H, Xie Z, Xia Y. Palladium Concave Nanocubes with High-Index Facets and Their Enhanced Catalytic Properties. *Angew Chem Int Ed.* 2011;50(34):7850–4.
52. Wang Y, Xie S, Liu J, Park J, Huang CZ, Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Palladium Nanocrystals: A Mechanistic Understanding of the Evolution from Octahedrons to Tetrahedrons. *Nano Lett.* 2013;13(5):2276–81.
53. Lim B, Xiong Y, Xia Y. A Water-Based Synthesis of Octahedral, Decahedral, and Icosahedral Pd Nanocrystals. *Angew Chem.* 2007;119(48):9439–42.
54. Long NV, Hayakawa T, Matsubara T, Chien ND, Ohtaki M, Nogami M. Controlled synthesis and properties of palladium nanoparticles. *J Exp Nanosci.* 2012;7(4):426–39.
55. Shao Z, Zhu W, Wang H, Yang Q, Yang S, Liu X, et al. Controllable Synthesis of Concave Nanocubes, Right Bipyramids, and 5-Fold Twinned Nanorods of Palladium and Their Enhanced Electrocatalytic Performance. *J Phys Chem C.* 2013;117(27):14289–94.

56. Zhang J, Feng C, Deng Y, Liu L, Wu Y, Shen B, et al. Shape-Controlled Synthesis of Palladium Single-Crystalline Nanoparticles: The Effect of HCl Oxidative Etching and Facet-Dependent Catalytic Properties. *Chem Mater*. 2014;26(2):1213–8.
57. Wang R, He H, Wang J, Liu L, Dai H. Shape-regulation: An effective way to control CO oxidation activity over noble metal catalysts. *Catal Today*. 2013;201:68–78.
58. Xiong Y, McLellan JM, Yin Y, Xia Y. Synthesis of Palladium Icosahedra with Twinned Structure by Blocking Oxidative Etching with Citric Acid or Citrate Ions. *Angew Chem Int Ed*. 2007;46(5):790–4.
59. Qin Y-H, Jia Y-B, Jiang Y, Niu D-F, Zhang X-S, Zhou X-G, et al. Controllable synthesis of carbon nanofiber supported Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *Int J Hydrog Energy*. 2012;37(9):7373–7.
60. Cheng N, Lv H, Wang W, Mu S, Pan M, Marken F. An ambient aqueous synthesis for highly dispersed and active Pd/C catalyst for formic acid electro-oxidation. *J Power Sources*. 2010;195(21):7246–9.
61. Xiong Y, Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium. *Adv Mater*. 2007;19(20):3385–91.
62. Jin M, Liu H, Zhang H, Xie Z, Liu J, Xia Y. Synthesis of Pd nanocrystals enclosed by {100} facets and with sizes <10 nm for application in CO oxidation. *Nano Res*. 2011;4(1):83–91.
63. Xia X, Xie S, Liu M, Peng H-C, Lu N, Wang J, et al. On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals. *Proc Natl Acad Sci*. 2013;110(17):6669–73.
64. Xia Y, Xia X, Peng H-C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. *J Am Chem Soc*. 2015;137(25):7947–66.
65. Lim B, Camargo PHC, Xia Y. Mechanistic Study of the Synthesis of Au Nanotadpoles, Nanokites, and Microplates by Reducing Aqueous HAuCl_4 with Poly(vinyl pyrrolidone). *Langmuir*. 2008;24(18):10437.
66. Abedini A, Bakar AAA, Larki F, Menon PS, Islam MS, Shaari S. Recent Advances in Shape-Controlled Synthesis of Noble Metal Nanoparticles by Radiolysis Route. *Nanoscale Res Lett* [Internet]. dezembro de 2016 [citado 24 de julho de 2018];11(1). Disponível em: <http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-016-1500-z>
67. Zhang L, Niu W, Gao W, Qi L, Lai J, Zhao J, et al. Synthesis of Convex Hexoctahedral Palladium@Gold Core–Shell Nanocrystals with {431} High-Index Facets with Remarkable Electrochemiluminescence Activities. *ACS Nano*. 2014;8(6):5953.
68. Marks LD, Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *J Phys Condens Matter*. 2016;28(5):053001.
69. Zhang H, Jin M, Xia Y. Noble-Metal Nanocrystals with Concave Surfaces: Synthesis and Applications. *Angew Chem Int Ed*. 2012;51(31):7656–73.

70. Lim B, Lu X, Jiang M, Camargo PHC, Cho EC, Lee EP, et al. Facile Synthesis of Highly Faceted Multioctahedral Pt Nanocrystals through Controlled Overgrowth. *Nano Lett.* 2008;8(11):4043–7.
71. Sajitha M, Vindhyasarumi A, Gopi A, Yoosaf K. Shape controlled synthesis of multi-branched gold nanocrystals through a facile one-pot bifunctional biomolecular approach. *RSC Adv.* 2015;5(119):98318–24.
72. Frandsen C, Legg BA, Comolli LR, Zhang H, Gilbert B, Johnson E, et al. Aggregation-induced growth and transformation of β -FeOOH nanorods to micron-sized α -Fe₂O₃ spindles. *CrystEngComm.* 2014;16(8):1451–8.
73. Niederberger M, Cölfen H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. *Phys Chem Chem Phys.* 2006;8(28):3271–87.
74. Nielsen MH, Li D, Zhang H, Aloni S, Han TY-J, Frandsen C, et al. Investigating Processes of Nanocrystal Formation and Transformation via Liquid Cell TEM. *Microsc Microanal.* 2014;20(02):425–36.
75. Lee J, Yang J, Kwon SG, Hyeon T. Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. *Nat Rev Mater.* 2016;1(8):1–16.
76. Bertini I, organizador. Inorganic and bio-inorganic chemistry. Oxford: Eolss Publishers; 2009. 2 p. (Encyclopedia of life support systems ; Chemical sciences engineering and technology resources).
77. An K, Somorjai GA. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem.* 2012;4(10):1512–24.
78. Xie S, Choi S-I, Xia X, Xia Y. Catalysis on faceted noble-metal nanocrystals: both shape and size matter. *Curr Opin Chem Eng.* 2013;2(2):142–50.
79. Zhang Q, Deng W, Wang Y. Effect of size of catalytically active phases in the dehydrogenation of alcohols and the challenging selective oxidation of hydrocarbons. *Chem Commun.* 2011;47(33):9275.
80. Li G, Kobayashi H, Dekura S, Ikeda R, Kubota Y, Kato K, et al. Shape-Dependent Hydrogen-Storage Properties in Pd Nanocrystals: Which Does Hydrogen Prefer, Octahedron (111) or Cube (100)? *J Am Chem Soc.* 2014;136(29):10222–5.
81. Hong JW, Kim D, Lee YW, Kim M, Kang SW, Han SW. Atomic-Distribution-Dependent Electrocatalytic Activity of Au-Pd Bimetallic Nanocrystals. *Angew Chem Int Ed.* 2011;50(38):8876–80.
82. Kim D, Resasco J, Yu Y, Asiri AM, Yang P. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold–copper bimetallic nanoparticles. *Nat Commun.* 2014;5(1):1–8.

83. Sneed BT, Young AP, Tsung C-K. Building up strain in colloidal metal nanoparticle catalysts. *Nanoscale*. 2015;7(29):12248–65.
84. Gilroy KD, Ruditskiy A, Peng H-C, Qin D, Xia Y. Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties, and Applications. *Chem Rev*. 2016;116(18):10414–72.
85. Bozzola A, Perotto S, De Angelis F. Hybrid plasmonic–photonic whispering gallery mode resonators for sensing: a critical review. *The Analyst*. 2017;142(6):883–98.
86. Lu X, Rycenga M, Skrabalak SE, Wiley B, Xia Y. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. *Annu Rev Phys Chem*. 2009;60(1):167–92.
87. Jain PK, Huang X, El-Sayed IH, El-Sayed MA. Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems. *Plasmonics*. 2007;2(3):107–18.
88. Wiley BJ, Im SH, Li Z-Y, McLellan J, Siekkinen A, Xia Y. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *J Phys Chem B*. 2006;110(32):15666–75.
89. Langhammer C, Yuan Z, Zorić I, Kasemo B. Plasmonic Properties of Supported Pt and Pd Nanostructures. *Nano Lett*. 2006;6(4):833–8.
90. Chen J, Wiley B, McLellan J, Xiong Y, Li Z-Y, Xia Y. Optical Properties of Pd–Ag and Pt–Ag Nanoboxes Synthesized via Galvanic Replacement Reactions. *Nano Lett*. 2005;5(10):2058–62.
91. Shen X, Wang G, Hong X, Zhu W. Shape-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles and Their SPR/SERS Properties. *Chin J Chem Phys*. 2009;22(4):440–6.
92. Baldelli S, Eppler AS, Anderson E, Shen Y-R, Somorjai GA. Surface enhanced sum frequency generation of carbon monoxide adsorbed on platinum nanoparticle arrays. *J Chem Phys*. 2000;113:5432–.
93. Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Lett*. 1974;26(2):163–6.
94. Jeanmaire DL, Van Duyne RP. Surface raman spectroelectrochemistry. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*. 1977;84(1):1–20.
95. Morton SM, Silverstein DW, Jensen L. Theoretical Studies of Plasmonics using Electronic Structure Methods. *Chem Rev*. 2011;111(6):3962–94.
96. Israelsen ND, Hanson C, Vargis E. Nanoparticle Properties and Synthesis Effects on Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement Factor: An Introduction. *Sci World J*. 2015;2015:1–12.
97. Faria DLA de, Temperini MLA, Sala O. Vinte anos de efeito SERS. *Quím Nova*. 1999;22(4):541–52.

98. Van Duyne RP, Hulteen JC, Treichel DA. Atomic force microscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy. I. Ag island films and Ag film over polymer nanosphere surfaces supported on glass. *J Chem Phys.* 1993;99(3):2101–15.
99. Wang X, Shi W, She G, Mu L. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) on transition metal and semiconductor nanostructures. *Phys Chem Chem Phys.* 2012;14:5891–.
100. Wu YB, Wang YF, Cao XW. On the enhanced Raman scattering of the nanosize semiconductor: A couple of cylinders (silicon and silver). *J Appl Phys.* 2009;106(5):053106.
101. Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. *J Raman Spectrosc.* 2005;36(6–7):485–96.
102. Wei H, Xu H. Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale.* 2013;5(22):10794.
103. Osawa M, Matsuda N, Yoshii K, Uchida I. Charge transfer resonance Raman process in surface-enhanced Raman scattering from p-aminothiophenol adsorbed on silver: Herzberg-Teller contribution. *J Phys Chem.* 1994;98(48):12702–7.
104. Wu D-Y, Liu X-M, Huang Y-F, Ren B, Xu X, Tian Z-Q. Surface Catalytic Coupling Reaction of *p* -Mercaptoaniline Linking to Silver Nanostructures Responsible for Abnormal SERS Enhancement: A DFT Study. *J Phys Chem C.* 2009;113(42):18212–22.
105. Fang Y, Li Y, Xu H, Sun M. Ascertaining *p*, *p'*-Dimercaptoazobenzene Produced from *p*-Aminothiophenol by Selective Catalytic Coupling Reaction on Silver Nanoparticles. *Langmuir.* 2010;26(11):7737–46.
106. Sun M, Xu H. A Novel Application of Plasmonics: Plasmon-Driven Surface-Catalyzed Reactions. *Small.* 2012;8(18):2777–86.
107. Huang Y-F, Zhang M, Zhao L-B, Feng J-M, Wu D-Y, Ren B, et al. Activation of Oxygen on Gold and Silver Nanoparticles Assisted by Surface Plasmon Resonances. *Angew Chem Int Ed.* 2014;53(9):2353–7.
108. Wang JL, Ando RA, Camargo PHC. Investigating the Plasmon-Mediated Catalytic Activity of AgAu Nanoparticles as a Function of Composition: Are Two Metals Better than One? *ACS Catal.* 2014;4(11):3815–9.
109. Dong B, Fang Y, Xia L, Xu H, Sun M. Is 4-nitrobenzenethiol converted to *p,p'*-dimercaptoazobenzene or 4-aminothiophenol by surface photochemistry reaction? *J Raman Spectrosc.* 2011;42(6):1205–6.
110. Wang J, Ando RA, Camargo PHC. Controlling the Selectivity of the Surface Plasmon Resonance Mediated Oxidation of *p* -Aminothiophenol on Au Nanoparticles by Charge Transfer from UV-excited TiO₂. *Angew Chem Int Ed.* 2015;54(23):6909–12.
111. Rode CV, Vaidya MJ, Chaudhari RV. Synthesis of *p* -Aminophenol by Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene. *Org Process Res Dev.* 1999;3(6):465–70.

112. Pradhan N, Pal A, Pal T. Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Coinage Metal Nanoparticles. *Langmuir*. 2001;17(5):1800–2.
113. Silva AGM da, Rodrigues TS, Macedo A, Silva RTP da, Camargo PHC. An undergraduate level experiment on the synthesis of Au nanoparticles and their size-dependent optical and catalytic properties. *Quím Nova*. 2014;1716.
114. Zheng J, Dong Y, Wang W, Ma Y, Hu J, Chen X, et al. In situ loading of gold nanoparticles on Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanocomposites and their high catalytic activity. *Nanoscale*. 2013;5(11):4894.
115. Du Y, Chen H, Chen R, Xu N. Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts. *Appl Catal Gen*. 2004;277(1–2):259–64.
116. Xia H, Bai S, Hartmann J, Wang D. Synthesis of Monodisperse Quasi-Spherical Gold Nanoparticles in Water via Silver(I)-Assisted Citrate Reduction. *Langmuir*. 2010;26(5):3585–9.
117. Sirajuddin, Mechler A, Torriero AAJ, Nafady A, Lee C-Y, Bond AM, et al. The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as a reducing agent through a localized pH change upon addition of NaOH to a solution of HAuCl₄. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*. 2010;370(1–3):35–41.
118. Li J, Wu J, Zhang X, Liu Y, Zhou D, Sun H, et al. Controllable Synthesis of Stable Urchin-like Gold Nanoparticles Using Hydroquinone to Tune the Reactivity of Gold Chloride. *J Phys Chem C*. 2011;115(9):3630–7.
119. Mulfinger L, Solomon SD, Bahadory M, Jeyarajasingam AV, Rutkowsky SA, Boritz C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J Chem Educ*. 2007;84(2):322.
120. Sugawa K, Tahara H, Yamashita A, Otsuki J, Sagara T, Harumoto T, et al. Refractive Index Susceptibility of the Plasmonic Palladium Nanoparticle: Potential as the Third Plasmonic Sensing Material. *ACS Nano*. 2015;9(2):1895.
121. Lim D-K, Jeon K-S, Kim HM, Nam J-M, Suh YD. Nanogap-engineerable Raman-active nanodumbbells for single-molecule detection. *Nat Mater*. 2010;9(1):60–7.
122. Camargo PHC, Xiong Y, Ji L, Zuo JM, Xia Y. Facile Synthesis of Tadpole-like Nanostructures Consisting of Au Heads and Pd Tails. *J Am Chem Soc*. 2007;129(50):15452.
123. Mokari T, Sztrum CG, Salant A, Rabani E, Banin U. Formation of asymmetric one-sided metal-tipped semiconductor nanocrystal dots and rods. *Nat Mater*. 2005;4(11):855.
124. Zhang H, Liu Z, Kang X, Guo J, Ma W, Cheng S. Asymmetric AgPd–AuNR heterostructure with enhanced photothermal performance and SERS activity. *Nanoscale*. 2016;8(4):2242.
125. Koczur KM, Mourdikoudis S, Polavarapu L, Skrabalak SE. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Trans*. 2015;44(41):17883–905.

126. Damato TC, de Oliveira CCS, Ando RA, Camargo PHC. A Facile Approach to TiO_2 Colloidal Spheres Decorated with Au Nanoparticles Displaying Well-Defined Sizes and Uniform Dispersion. *Langmuir*. 2013;29(5):1642–9.

Apêndices

Dados adicionais

Figura S1. Imagens adicionais de HRTEM para: (A e B) tadpoles individuais, (C) a região do rabo de uma tadpole mostrado em (A), (D e E) a superfície das cascas de Pd das tadpoles mostradas nas Figura 26 e Figura 27, respectivamente e (F) a região de interface entre o rabo e a superfície do Pd das tadpole mostrado em (B) (19).

Figura S2. Imagens de SEM dos tadpoles de Au@Pd-Au obtidos de experimentos controles realizados como descrito na Figura 25 D, com a substituição do PVP55 para (A) PVP10, (B) PVP29 e (C) PVP40. As barras de escala das imagens ampliadas correspondem a 40 nm (19).

SÚMULA CURRICULAR

Dados pessoais

Nome: Liliam Kaori Yamada

Data de nascimento: 10/07/1987

Nacionalidade: Brasileira

Educação

Colégio Adventista de Tucuruvi, São Paulo - SP, Brasil, 2005.

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar), São Carlos - SP, Brasil, 2011.

Graduação em Bacharelado em Química.

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar), São Carlos - SP, Brasil, 2013.

Mestrado em Química, Área de Concentração em Físico-Química.

Formação Complementar

Minicurso de Cristalografia Básica e método de Rietveld, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara - SP, Brasil, 2013.

Ocupação

Estagiário, Monitoria - UFSCar, Química Analítica Clássica Experimental, Agosto/2010-Dezembro/2010.

Bolsista de Mestrado, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Agosto/2011-Agosto/2012. Orientação: Emerson Rodrigues de Camargo.

Bolsista de Mestrado, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Agosto/2012-Agosto/2013. Orientação: Emerson Rodrigues de Camargo.

Bolsista de Doutorado, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Agosto/2013-Agosto/2017. Orientação: Pedro Henrique Cury Camargo.

Estagiário, Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) - USP, Química Inorgânica, Fevereiro/2014-Junho/2014.

Estagiário, Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) - USP, Química Analítica I, Julho/2015-Novembro/2015.

Publicações (Artigos completos e resumos em congressos)

Yamada, L. K., Leite, E. R., Longo, E., Camargo, E. R. "Synthesis of PT and PZT powders by the OPM method analyzed by Raman spectroscopy and X-ray diffraction", X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em materiais (SBPMat), Gramado - RS, 2011.

Yamada, L. K., Camargo, E. R. "Otimização dos pós cerâmicos de PZT sintetizada pelo método OPM e seu efeito nas propriedades na concentração de lantânio", 9ª Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar, São Carlos - SP, 2011.

Yamada, L. K., Leite, E. R., Longo, E., Camargo, E. R. "Morphologic treatment of PZT and rare earth modified powders prepared by the oxidant peroxo method", XI Encontro da SBPMat, Florianópolis - RS, 2012.

Yamada, L. K., Camargo, E. R. "Effect of rare earth modified lead zirconate titanate prepared by oxidant peroxo method (OPM)", Materials Research Society (MRS) Spring Meeting & Exhibit, San Francisco - CA, 2013.

Yamada, L. K., Trindade, F. J., Rocha, D. V., Sousa, A. F. G., Camargo, P. H. C. "Shape controlled Pd nanocrystals as template for bimetallic nanostructures containing Au and Ag", XIV Encontro da SBPMat, Rio de Janeiro - RJ, 2015.

Da Silva, A. G. M., Rodrigues, T. S., Wang, J., Yamada, L. K., Alves, T. V., Ornellas, F. R., Ando, R. A., Camargo, P. H. C. "The fault in their shapes: investing the surface-plasmon-resonance-mediated catalytic activities of silver quase-spheres, cubes, triangular prisms, and wires". *Langmuir*, 2015; 31 (37), 10272-10278.

Yamada, L. K., da Silva, A. G. M., Rodrigues, T.S., Haigh, S. J., Camargo, P. H. C. " Bometallic Au@Pd-Au tadpole-shaped asymmetric nanostructures by a combination of precursor reduction and Ostwald Ripenig". *Chem. Nano. Mat.*, 2016, 2 (6), 509.