

Investigação da dinâmica de nanopartículas em géis utilizando XPCS para a obtenção de materiais com propriedades controladas

Orientadora: Aline Ribeiro Passos

Unidade do CNPEM: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Resumo

Nanopartículas de ouro dispersas em sílica apresentam uma ampla gama de aplicações, incluindo catálise heterogênea, sensores, biomedicina e dispositivos ópticos, entre outras. A produção de materiais com propriedades otimizadas para aplicações específicas é crucial para o desenvolvimento de processos cada vez mais eficientes. Para isso, é essencial estabelecer novas rotas de produção que sejam versáteis, reprodutíveis e que permitam o controle preciso da estrutura. Este projeto tem o como objetivo a produção de nanopartículas de ouro suportadas em sílica com propriedades controladas, utilizando o método sol-gel. As nanopartículas serão incorporadas durante a fase de gelatinização, permitindo a obtenção de elevada dispersão no suporte em poucas etapas. Espectroscopia de Correlação de Fótons de Raios X (XPCS) e Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) *in situ* serão utilizados para investigar o mecanismo de formação da sílica na presença de nanopartículas de ouro durante a gelatinização, visando compreender a influência dos parâmetros de síntese na morfologia do material. A novidade deste projeto consiste no uso de XPCS como sonda de nanorreologia para determinar a difusão das nanopartículas na rede do gel, permitindo a identificação da cinética de gelatinização. Este projeto contribuirá para desvendar mecanismos fundamentais para o controle eficiente da morfologia de nanopartículas de ouro suportadas em sílica, visando sua aplicação como catalisadores heterogêneos na reação de redução do 4-nitrofenol.

Introdução

Nanopartículas de ouro suportados em sílica são uma classe importante de materiais devido as numerosas aplicações na indústria química, biomédica, eletrônica, entre outras. Em catálise, por exemplo, as nanopartículas metálicas são os sítios ativos onde a reação ocorre, enquanto a sílica tem como principal papel atuar como meio de dispersão da fase ativa [1]. Enquanto em aplicações biomédicas como a liberação controlada de fármacos as nanopartículas de ouro são carregadas com o fármaco e a sílica atua como matriz protetora aumentando a estabilidade do sistema[2]. O desafio na síntese desses materiais é a obtenção de dispersão homogênea das nanopartículas e elevada estabilidade. Para combinar e otimizar essas funções é essencial desenvolver rotas de produção reprodutíveis, versáteis e que permitam fácil controle da estrutura. O método sol-gel tem se destacado como uma técnica eficaz para a síntese de óxidos suportados com nanopartículas metálicas com elevada dispersão em poucas etapas. Neste método o sol se transforma em gel pelo estabelecimento de ligação entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional, através das reações de hidrólise e condensação [3]. O controle dos parâmetros de síntese permite controlar facilmente as propriedades físico-químicas do material final. Além disso é possível incorporar nanopartículas durante a gelatinização do suporte para obtenção de nanopartículas suportadas em um óxido em uma única etapa. Para isso é necessário entender a dinâmica e a cinética da transição sol-gel. O mecanismo da gelatinização é dependente da composição inicial e das propriedades viscoelásticas. Técnicas de última geração disponíveis no Sirius como o XPCS serão empregadas para desvendar os mecanismos de formação dos materiais e determinar os parâmetros que controlam a morfologia final do material.

Estado da arte

Embora a síntese de óxidos suportados com nanopartículas pelo método sol-gel já esteja estabelecida como uma rota para a produção de catalisadores, os procedimentos experimentais ainda são baseados em tentativas e erros. Compreender a relação entre os parâmetros de síntese e a estrutura do material final é fundamental para o design de materiais eficientes e com propriedades otimizadas para a aplicação. O uso de técnicas de luz síncrotron em tempo real durante a transição sol-gel, *in situ*, podem ser capazes de revelar o mecanismo de formação da estrutura, a cinética e as propriedades viscoelásticas[4,5]. Dentre elas, as técnicas de espalhamento de raios X são ferramentas poderosas para o estudo da físico-química da matéria mole com destaque para a espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS) e o espalhamento de raios X em ângulos baixos (SAXS) [6,7]. O XPCS é uma técnica de espalhamento de raios X coerente que permite investigar a dinâmica e revelar mecanismos envolvidos na formação de coloides, géis, polímeros, compósitos, entre outros. Essa técnica está em pleno crescimento, beneficiada pelo aumento do fluxo coerente em síncrotrons de 4ª geração, como o Sirius. XPCS permite determinar a dinâmica das partículas coloidais durante os estágios iniciais da gelatinização e a maturação da rede do gel, além disso o XPCS também pode fornecer informações sobre as propriedades viscoelásticas atuando como uma técnica de nanoreologia. A capacidade única do XPCS para explorar dinâmicas em escala nanométrica permitirá responder a questões fundamentais sobre a formação da sílica e a distribuição das nanopartículas de ouro em sua estrutura. A atividade catalítica dos materiais obtidos será avaliada na reação de redução do 4-nitrofenol, que apesar de ser considerada uma reação modelo, possui grande interesse ambiental, pois o 4-nitrofenol é um resíduo industrial e agrícola.

Objetivos

O objetivo geral desse projeto é investigar os mecanismos de formação de sílica incorporada com nanopartícula de ouro pelo método sol-gel em uma única etapa.

Os objetivos específicos são:

- Estabelecer os parâmetros de síntese determinantes na formação de sílica com a incorporação de nanopartículas de ouro.
- Investigar os mecanismos envolvidos na síntese sol-gel por XPCS e SAXS para determinação da relação entre cinética e estrutura.
- Determinar os parâmetros da reação catalítica de redução do 4-nitrofenol e estabelecer a correlação entre estrutura e atividade catalítica.

Metodologia

A síntese das nanopartículas de ouro será realizada pelo método de crescimento mediado por sementes em duas etapas. As sementes serão produzidas pela redução de cloreto de ouro. A reação de crescimento será realizada com redução por ácido ascórbico e estabilização com CTAB. As nanopartículas serão caracterizadas por UV-vis, SAXS e microscopia eletrônica. Para a síntese da sílica será utilizado tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor. Uma mistura de TEOS e etanol será preparada, na primeira etapa ácido nítrico será adicionado para catalisar a hidrólise. Na segunda etapa uma solução de hidróxido de amônio será adicionada na suspensão coloidal para promover a gelatinização. O tubo reacional será selado e permanecerá em repouso a temperatura ambiente para que ocorra a gelatinização. Os géis serão secos a 50 °C e calcinados a 600 °C em ar.

O processo de gelatinização será investigado *in situ* pelas técnicas de XPCS e SAXS. A morfologia dos catalisadores obtidos será investigada por microscopia eletrônica. A atividade dos catalisadores na reação modelo de redução do 4-nitrofenol será monitorada por UV-vis.

Nesse projeto o aluno além do envolvimento com a pesquisa em físico-química de materiais, terá contato com técnicas modernas de caracterização utilizando luz síncrotron. O projeto será desenvolvido em um ambiente multidisciplinar onde o aluno terá contato com outras atividades desenvolvidas no grupo Cateretê bem como interação com outros grupos de pesquisa.

Cronograma de atividades

Atividades	Bimestre					
	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Revisão bibliográfica	X	X	X	X	X	X
Síntese das nanopartículas de ouro	X					
Caracterização das nanopartículas	X	X				
Síntese da sílica com nanopartículas de ouro		X	X	X		
Caracterização da morfologia			X	X		
Caracterização <i>in situ</i> por XPCS e SAXS				X		
Testes catalíticos					X	
Redação de relatório			X			X

Referências

- [1] Y. Pan, X. Shen, L. Yao, A. Bentalib, Z. Peng, *Catalysts*. 8 (2018).
- [2] J. Liu, C. Detrembleur, M.-C. De Pauw-Gillet, S. Mornet, C. Jérôme, E. Duguet, *Small*. 11 (2015) 2323–2332.
- [3] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, 1990.
- [4] M. Reiser, J. Hallmann, J. Möller, K. Kazarian, D. Orsi, L. Randolph, H. Rahmann, F. Westermeier, E. Stellamanns, M. Sprung, F. Zontone, L. Cristofolini, C. Gutt, A. Madsen, *Macromolecules*. 55 (2022) 8757–8765.
- [5] A. Jain, F. Schulz, F. Dallari, V. Markmann, F. Westermeier, Y. Zhang, G. Grübel, F. Lehmkuhler, *J Chem Phys*. 157 (2022) 184901.
- [6] W. Loh, N.P. da Silveira, *Cienc Cult*. 69 (2017) 47–51.
- [7] C.E.P. Silva, A.S. Picco, F.E. Galdino, M. de Burgos Martins de Azevedo, M. Cathcarth, A.R. Passos, M.B. Cardoso, *Nano Lett*. (2024).