



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE CATÁLISE MOLECULAR



**NANOPARTÍCULAS DE COBALTO PREPARADAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
EM PROCESSO FISCHER-TROPSCH**

Dagoberto de Oliveira Silva

Químico Industrial

Dissertação para obtenção do grau de
Mestre em Química

Orientador:

Prof. Dr. Jairton Dupont

Co-orientador:

Prof. Dr. Günter Ebeling

Porto Alegre, março de 2008

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2005 e janeiro de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do prof. Dr. Jairton Dupont e Co-orientação do prof. Dr. Günter Ebeling. A dói julgada adequada para para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca:

Prof. Dr. Roberto F. de Souza
(UFRGS)

Prof. Dr. Henri S. Schrekker
(UFRGS)

Dra. Ana Carlota B. dos Santos
(CENPES – Petrobrás / RJ)

Prof. Dr. Jairton Dupont
(orientador)

Prof. Dr. Günter Ebeling
(co-orientador)

Dagoberto de Oliveira Silva

***“...Se a força falta no braço na coragem me sustento.
Se lembro os tempos de quebra a vida volta pra trás,
Sou bagual que não se entrega assim no más.”***

Veterano (1980)

Antônio Augusto Ferreira

Ewerton Ferreira

Aos meus Pais Júlio e Véra pelos ensinamentos sobre ética e vida,
minha gratidão pelas inúmeras oportunidades.

E aos meus irmãos;

Diógenes, Diogo, Demétrius e Dimitri,

pela eterna fonte de amor e apoio.

Apesar da distância física, sempre estamos lado a lado.

Aos amigos e conterrâneos Ricardo e Daiane...
Pela amizade e incentivo que perduram desde os tempos de Santa Maria.

AGRADECIMENTOS

- Ao prof. Jairton Dupont pelos recursos e infraestrutura, e pela liberdade com que permitiu a execução do trabalho.
- Ao prof. Günter Ebeling pelos conhecimentos transmitidos e pela coorientação.
- Ao prof. Sérgio Texeira pela cooperação e principalmente pela paciência.
- À Dra. Giovanna Machado pelas análises que sempre realizou com enorme competência e disposição.
- Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular, pela convivência e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos professores e funcionários do instituto de química da UFRGS.
- Aos amigos dos laboratórios do prof. Adriano, prof. Ricardo, prof. Roberto e do prof. Henri, pela amizade e apoio.
- Aos colegas e amigos Edson, Marcos, Carla, Paulo e Lorega pelo apoio e companherismo presentes desde Santa Maria.
- Aos colegas e amigos do Laboratório de Síntese e Avaliação de Organocalcogênios: **Panatieri, Elízeo, Jesus, Diego, Angélica, Cristiane, Joel e Marcelo** (vulgos Z's), pelos ensinamentos, amizade e companherismo presente no dia-a-dia, nas operações *Urutu* e principalmente nos churrascos, que aconteciam no prédio 18 da UFSM entre uma reação e outra.
- À CAPES pela bolsa concedida e à PETROBRAS pelo apoio financeiro.

TRABALHO PUBLICADO A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

Silva D. O., Scholten J. D., Gelesky M. A., Teixeira S. R., Dos Santos A. C. B., Souza-Aguiar E. F. and Dupont J*; *Catalytic Gas to Liquid Processing via Cobalt Nanoparticles Dispersed in Imidazolium Ionic Liquids*; *Chemsuschem*; **2008**; 1, (4), 291-294.

PATENTE DEPOSITADA A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

Jairton Dupont, Dagoberto O. Silva, Flávio A. Pavan, Giovanna Machado, Sergio R. Teixeira, Henrique S. Cerqueira, Ana Carlota B. Dos Santos, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar "*Catalisador metálico e método para produção de catalisador metálico*". Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS; **PI 0800207-0 (24/01/2008)**, **RPI 1940 (11/03/2008)**.

TRABALHO PREMIADO DURANTE A DISSERTAÇÃO

Silva D. O., Scholten J. D., Dupont J; *Nanopartículas de cobalto preparadas em líquidos iônicos. Síntese, caracterização e aplicação em processo Fischer-Tropsch*. Prêmio PETROBRAS de Tecnologia (3ª edição), 1º lugar na categoria Tecnologia de gás, Rio de Janeiro – RJ, **2007**.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO	23
---------------------------	-----------

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS	29
--------------------------	-----------

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
--------------------------------------	-----------

3.1 Nanociência e Nanotecnologia	31
--	----

3.2 Nanopartículas de metais de transição	32
---	----

3.2.1 Números Mágicos Aplicados a Nanopartículas de Metais de Transição	35
---	----

3.2.2 Estabilização de Nanopartículas de Metais de Transição	37
--	----

3.2.2.1 Estabilização Eletrostática	38
---	----

3.2.2.2 Estabilização Estérea	39
-------------------------------------	----

3.2.2.3 Estabilização Eletro - Estérea	40
--	----

3.3 Líquidos Iônicos como Agentes Estabilizantes	40
--	----

3.4 Síntese de Nanopartículas	46
-------------------------------------	----

3.5 Nanopartículas de cobalto	51
-------------------------------------	----

3.5.1 Cobalto	51
---------------------	----

3.5.2 Síntese de nanopartículas de cobalto	52
--	----

3.6 Magnetismo	63
----------------------	----

3.7 Processo Fischer-Tropsch	71
------------------------------------	----

3.7.1 Mecanismos da reação do processo FT	74
---	----

3.7.1.1 Mecanismo via hidroxicarbeno	75
--	----

3.7.1.2 Mecanismo via inserção de CO	75
--	----

3.7.1.3 Mecanismo via carbeno	76
-------------------------------------	----

3.7.1.4 Reação gás – água	77
---------------------------------	----

3.7.2 Seletividade de produtos	78
--------------------------------------	----

3.7.2.1 Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)	79
--	----

CAPÍTULO 4

4 PARTE EXPERIMENTAL	85
-----------------------------------	-----------

4.1 Métodos gerais	85
--------------------------	----

4.2 Difração de raios X (DRX)	85
-------------------------------------	----

4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	86
4.4 Medidas de magnetização.....	86
4.5 Análises de infravermelho	87
4.6 Síntese de nanopartículas de cobalto	87
4.6.1 Nanopartículas de cobalto via decomposição do complexo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	88
4.6.2 Nanopartículas de cobalto via decomposição do complexo $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	88
4.7 Teste catalítico	89
4.8 Cromatografia em fase gasosa (CG).....	90
CAPÍTULO 5	
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.1 Síntese dos líquidos iônicos	92
5.1.1 Síntese de metanosulfonato de 1-alkil-3-metilimidazólio.....	92
5.1.1.1 Metanosulfonato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI. CH_3SO_3).....	92
5.1.1.1.1 Síntese do metanosulfonato de <i>n</i> -butila	92
5.1.1.1.2 Síntese do metanosulfonato do 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI. CH_3SO_3).....	92
5.1.1.2 Metanosulfonato do 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio (DMI. CH_3SO_3).....	93
5.1.1.2.1 Síntese do metanosulfonato de <i>n</i> -decila.....	93
5.1.1.2.2 Síntese do metanosulfonato do 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio (DMI. CH_3SO_3).....	93
5.1.1.3 Metanosulfonato do 1- <i>n</i> -tetradecil-3-metilimidazólio (TDMI. CH_3SO_3)	94
5.1.1.3.1 Síntese do metanosulfonato de <i>n</i> -tetradecila	94
5.1.1.3.2 Síntese do metanosulfonato do 1- <i>n</i> -tetradecil-3-metilimidazólio (TDMI. CH_3SO_3).....	94
5.1.2 Tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio.....	94
5.1.2.1 Síntese de tetrafluoroborato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI. BF_4)	94
5.1.2.2 Síntese de tetrafluoroborato de 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio (DMI. BF_4).....	95
5.1.3 Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-alkil-3-metilimidazólio	95
5.1.3.1 Síntese de bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI. $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$).....	95
5.1.3.2 Síntese de bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio (DMI. $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$).....	96
5.1.3.3 Síntese de bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1- <i>n</i> -tetradecil-3-metilimidazólio (TDMI. $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$)	96

5.2 Estudo de decomposição dos precursores de cobalto em líquido iônico por IV .	97
5.3 Caracterização das nanopartículas de Co(0)	104
5.3.1 Difração de raios-X (DRX).....	104
5.3.1.1 Diâmetro médio das nanopartículas pela equação de Scherrer	107
5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	108
5.3.3 Cálculo da estrutura das nanopartículas segundo os números mágicos.....	111
5.4 Adsorção de CO na superfície.....	117
5.5 Reações Fischer Tropsch (FT).....	120
CAPÍTULO 6	
6 CONCLUSÕES	139
CAPÍTULO 7	
7 REFERÊNCIAS	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Relação do tamanho da nanopartícula e as propriedades adquiridas. Figura extraída da referência ⁵²	33
Figura 2. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b), e aglomerado metálico (c). Figura extraída da referência ⁵⁴	34
Figura 3. Propriedade óptica de nanopartículas de Cd/Se com diferentes tamanhos. Figura extraída da referência ⁵⁵	35
Figura 4. Estrutura de um cubo-octaedro mostrando o número mágico v1 (13) o qual corresponde a 13 átomos totais, sendo 1 interno e 12 externos. Extrido da referência ⁵⁷	36
Figura 5. Imagem esquemática de nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente. A adsorção de íons sobre a superfície da nanopartícula cria uma dupla camada elétrica resultante da repulsão coulombica, impedindo a agregação do material e mantendo a estabilização do sistema.....	38
Figura 6. Imagem esquemática de estabilização estérea. A presença de grupos volumosos na superfície da nanopartícula impede a agregação do material.	39
Figura 7. Pré-organização do líquido iônico. Figura extraída da referência ⁹²	42
Figura 8. Estrutura 3D, simplificada do cátion 1-sec-butyl-3-methylimidazolium associado com os ânions: SbF_6^- (esquerda) e PF_6^- (direita).....	43
Figura 9. Micrografia de nanopartículas de Pt(0) dispersas em BMI.PF ₆ . Extraída da referência ¹⁰⁴	44
Figura 10. Modelo de estabilização de nanopartículas metálicas por LI.....	45
Figura 11. Proposta feita por Schmid para o modelo estrutural de nanopartículas de $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$. A estrutura da esquerda contém o núcleo metálico (cubo-octaédro) cercado pelos ligantes (fosfinas, indicados pelos círculos) e a direita o núcleo metálico com estrutura fcc (cúbico de face centrada) contendo os ligantes fosfinas e cloretos ligados aos respectivos átomos de ouro. Extraída da referência ¹⁰⁷	47

Figura 12. Modelo idealizado por Moiseev para o cluster Pd _{~560} fen _{~60} (Oac) _{~180} . 1: Os átomos de Paládio estão coordenados aos ligantes fenantrolina; 2: átomos de Pd estão acessíveis para a coordenação com os ânions OAc ⁻ ou moléculas de substrato ou solvente; 3: Superfície formada pelas interações de van der Waals ou ligantes fenantrolina coordenados. Figura extraída da referência ¹⁰⁸	47
Figura 13. Representação idealizada por Bönnemann para o catalisador heterogêneo formado pela adsorção de nanopartículas em um suporte sólido. Figura extraída e traduzida da referência ¹¹⁰	48
Figura 14. (A) Representação esquemática das nanopartículas solúveis em éter [Ti ⁰ .0,5 THF] sintetizadas por Bönnemann. (B) Representação de nanopartículas de Mn, Pd ou Pt estabilizadas por tetrahidrotiofeno. Estas representações foram extraídas diretamente da referência ³	49
Figura 15. Mecanismo postulado por Reetz et al para a formação de suas nanopartículas sintetizadas pela rota eletroquímica e estabilizadas por sais de amônio quaternário. Figura extraída da referência ³	50
Figura 16. Modelo idealizado da estabilização de nanopartículas de Ir(0) pelo polioxoânion e Bu ₄ N ⁺ . Figura extraída da referência ¹¹⁵	50
Figura 17. Fotomicrografia das nanopartículas de Rh(0) (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.BF ₄ a partir do precursor [Rh(cod)Cl] ₂ . Figura adaptada da referência ³⁹ ...	51
Figura 18. Nanopartículas de Co sintetizadas pela adição de superhidreto (LiEt ₃ BH) sobre uma solução, de cloreto de cobalto, em dioctil-éter na presença de ácido oléico e trialquil-fosfina a 200 °C. Figura extraída da referência ⁵	54
Figura 19. Nanopartículas de cobalto antes (a) e depois (b) de serem aquecidas a 300 °C. Figura extraída da referência ⁵	55
Figura 21. Nanopartículas de Co com diâmetro médio de 1,5 nm, preparadas pela hidrogenação (3 bar H ₂) do complexo Co(η ³ C ₈ H ₁₃)(η ⁴ C ₈ H ₁₂), na presença de PVP. Figura extraída da referência ¹²⁷	56
Figura 22. Nanopartículas de Co com diâmetro médio de 4,5 nm, preparadas pela hidrogenação (3 bar H ₂) do complexo Co(η ³ C ₈ H ₁₃)(η ⁴ C ₈ H ₁₂), na presença de PPO. Figura extraída da referência ¹²³	57
Figura 23. Nanopartículas de Co dispersas em poli-metilmacrilato. Figura extraída da referência ¹²⁵	57

- Figura 24.** a) nanopartículas de Co preparadas pela hidrogenação do precursor $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ na presença de ácido oléico. b) histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas. Nanopartículas isoladas somente pela evaporação do solvente. Figura extraída da referência ¹²⁶ 58
- Figura 25.** a) nanopartículas de Co preparadas pela hidrogenação do precursor $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ na presença de ácido oléico. b) histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas. Nanopartículas lavadas com pentano. Figura extraída da referência ¹²⁶ 58
- Figura 26.** Nanopartículas de Co preparadas pela adição de DiBAH sobre: 59
a) $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ e b) $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Figura extraída da referência ¹²¹ . 59
- Figura 27.** Nanopartículas de Co com tamanho médio de 20 nm. Sintetizadas pela decomposição térmica do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na presença dos polímeros metilmetacrilato-etilacrilato-vinil pirrolidina (33:66:1) e 3% de metil isobutil cetona. Figura extraída da referência ¹²⁸ 60
- Figura 28.** Nanopartículas de Co com tamanho médio de 20 nm. Sintetizadas pela decomposição térmica do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na presença de trioctilfosfina. Figura extraída da referência ¹²⁹ 60
- Figura 29.** Esquerda: difração de raio-x correspondente a ϵ -Co, a) experimental e b) calculado; Direita: célula unitária para ϵ -Co. Figura extraída da referência ¹²⁹. 61
- Figura 30.** Evolução estrutural, das nanopartículas de Co, durante o tempo reacional. A) DRX de nanodiscos, com estrutura hcp, formados nos 15s de reação; B) MET destes nanodiscos; C) MET com 100s de reação, mistura de nanoesferas e nanodiscos; D) MET com 300s reação; E) MET com 1800s de reação, apresentando somente nanoesferas; F) DRX das nanoesferas da figura (E), confirmando a estrutura ϵ -Co. A barra de referência corresponde a 100nm. Figura extraída da referência ²³ 61
- Figura 31.** Tamanho das nanopartículas de Co; A) e B) 10nm utilizando 0,45g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; C) e D) 12 nm utilizando 0,54g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; E) e F) utilizando 0,64g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. A barra de referência corresponde a 100nm. Figura extraída da referência ²³ 62
- Figura 32.** Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a 110 °C por 18h, utilizando o $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ como surfactante em uma proporção de 1:10 (Al:Co). Figura extraída da referência ¹³¹ 63

Figura 33. Dependência do campo coercivo com o tamanho da partícula. Figura extraída da referência ¹³⁵	66
Figura 34. Magnetização realizada à 77 K em nanopartículas Co recobertas com CoO (linha tracejada) – sem Exchange Bias; (linha contínua) – com Exchange Bias. Figura extraída da referência ¹³⁷	69
Figura 35. Esquerda, MET de uma única nanopartícula de Co recobertas com CoO; direita, difração de elétrons comprovando ambas as estruturas. Figura extraída da referência ¹³⁸	70
Figura 36. Magnetização realizada à 4,2 K das nanopartículas de Co recobertas com CoO, mostrando a troca Exchange bias. Figura extraída da referência ¹³⁸ . 70	
Figura 37. Esquema demonstrando o Processo GTL (<i>Gás-To-Liquid</i>).	71
Figura 38. Espécies quimisorvidas na superfície do catalisador durante a reação FT. Adaptada da referência ¹⁵⁶	75
Figura 39. Mecanismos propostos para reações de readsorção e isomerização de olefinas. Figura extraída da referência ¹⁸¹	77
Figura 40. Mecanismos propostos para reação gás – água via formação de ácido fórmico ¹⁵⁹	78
Figura 41. Redução do catalisador pelo CO ¹⁵⁹	78
Figura 42. Propagação da cadeia carbônica no processo de polimerização.	79
Figura 43. Distribuição de produtos em função da probabilidade de crescimento da cadeia (α), calculado pela equação 9.	81
Figura 44. Esquema para reações de crescimento da cadeia. a) Modelo clássico ASF; b) várias probabilidades de terminação da cadeia; c) terminação para parafinas e olefinas, com a possibilidade de readsorção das olefinas ¹⁸⁸	81
Figura 45. Dependência do fator α em função da temperatura. \circ : Fe/Cu/K, catalisador comercial Ruhrchemie, “gas-slurry system”, H ₂ /CO = 0.7, 2.72 MPa, 0.33 10 ⁻⁴ Nm ³ kg ⁻¹ s ⁻¹ ¹⁸⁹ ; \bullet : Fe ₂ O ₃ , “gas-solid system”, H ₂ /CO = 3, 0.8 MPa ¹⁷⁴ ; \diamond : Fe ₂ O ₃ /K, “gas-solid system”, H ₂ /CO = 3, 0.8 MPa ¹⁷⁴ ; \square : catalisador de Ru, “gas-solid system”, H ₂ /CO = 3, 0.8 MPa ^{190, 191} ; \odot : Fe/Cu/K catalisador comercial Ruhrchemie, “gas-solid system”, H ₂ /CO = 3, 2.0 MPa ¹⁷⁷	82
Figura 46. Influência do tamanho das nanopartículas de Co ⁰ na reação Fischer-Tropsch. Figura extraída da referência ¹⁹²	83
Figura 47. Gráfico da equação 11 para calcular o fator α . Figura extraída da referência ¹⁹²	83

Figura 48. Síntese dos líquidos iônicos ¹⁹⁴	85
Figura 49. Representação do sistema para preparação de nanopartículas.	87
Figura 50. Estrutura do complexo de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, destacando as carbonilas terminais e carbonilas em ponte.	88
Figura 51. Esquema representando o sistema utilizado para os as análises de adsorção de CO e acompanhamento dos testes catalíticos para FT.	89
Figura 52. Espectro de IV do acompanhamento da decomposição do $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ em BMI.BF ₄ (A) e BMI.N(Tf) ₂ (B).	97
Figura 53. Espectro de IV do acompanhamento da decomposição do $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ em BMI.BF ₄ (A) e BMI.N(Tf) ₂ (B).	98
Figura 54. Espectro de IV do acompanhamento da decomposição do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em DMI.BF ₄	99
Figura 55. Espectro de IV do acompanhamento da decomposição do $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ em DMI.BF ₄	99
Figura 56. Espectro de IV do precursor $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ em BMI.BF ₄ e BMI.N(Tf) ₂ destacando o deslocamento das bandas referentes às carbonilas.	100
Figura 57. Espectro de IV do precursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em BMI.BF ₄ e BMI.N(Tf) ₂ destacando o deslocamento das bandas referentes às carbonilas.	100
Figura 58. Estrutura proposta por Shriver do complexo formado pela adição de AlBr_3 a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Figura adaptada da referência ¹⁹⁷	101
Figura 59. Estrutura proposta para a interação do cátion imidazólio com o complexo de cobalto carbonila.....	102
Figura 60. Espectro de IV comparando as bandas do BMI.BF ₄ e do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, dissolvido no LI.....	103
Figura 61. Espectro de IV comparando as bandas do BMI.N(Tf) ₂ e do $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, dissolvido no LI.....	103
Figura 62. Estrutura proposta para a interação do ânion do LI com o complexo de cobalto carbonila.	104
Figura 63. DRX das nanopartículas de Co(0) preparadas em DMI.BF ₄ , os picos indicados com * se referem a CoO, e os picos com + se referem a Co(0).....	105
Figura 64. DRX das nanopartículas de Co(0) preparadas em BMI.N(Tf) ₂ (A) e TDMI.N(Tf) ₂ (B), os picos indicados com * se referem a CoO, e os picos com + se referem a Co(0).	106

Figura 65. DRX das nanopartículas preparadas em BMI.BF ₄ , os picos referentes a cfc-CoO estão indicados com *, os picos referentes a cfc-Co ⁰ estão indicados com + e os picos referentes a ε-Co ⁰ estão indicados com x.	107
Figura 66. Micrografia de MET das nanopartículas de cobalto dispersas em BMI.BF ₄ (a) e respectivo histograma de distribuição de tamanho (b).	109
Figura 67. Micrografia de MET das nanopartículas de cobalto dispersas em DMI.BF ₄ (a), respectivo histograma de distribuição de tamanho (b) e imagem de alta resolução de uma única nanopartícula (c).	109
Figura 68. Micrografia de MET das nanopartículas de cobalto dispersas em BMI. N(Tf) ₂ (a) e respectivo histograma de distribuição de tamanho (b).	110
Figura 69. Micrografia de MET das nanopartículas de cobalto dispersas em TDMI. N(Tf) ₂ (a) e respectivo histograma de distribuição de tamanho (b).	110
Figura 70. Magnetização a 77K das nanopartículas com 5 nm de diâmetro	113
Figura 71. Magnetização a 200K das nanopartículas com 7,7 nm de diâmetro.	114
Figura 72. Magnetização a 300K das nanopartículas com diâmetro médio de 7,7nm.	115
Figura 73. Histerese de magnetização a 50 K, mostrando o fenômeno de exchange bias em nanopartículas de Co recobertas com CoO, com diâmetro médio de 7,7nm.	115
Figura 74. Curva ZFC-FC de nanopartículas de Co recobertas com CoO, com diâmetro médio de 7,7 nm a 20 Oe.	116
Figura 75. Curva ZFC-FC nanopartículas de Co recobertas com CoO, com diâmetro médio de 7,7 nm a 500 Oe (esquerda) e 1KOe (direita).	116
Figura 76. Curva ZFC-FC nanopartículas de Co(0), com diâmetro médio de 5 nm a 50 Oe. Em detalhe o máximo da curva indicando a temperatura de bloqueio.	117
Figura 77. Adsorção de CO sobre nanopartículas de Co(0). Pressão de 1 bar.	118
Figura 78. Espectro de IV, adsorção de CO sobre nanopartículas de cobalto a 25°C e 1bar por 15 horas.	119
Figura 79. Espectro de IV, adsorção de CO sobre nanopartículas de cobalto a 25°C e 5 bar.	120
Figura 80. Espectro de IV <i>in situ</i> da reação de FT a 210 °C, H ₂ /CO = 2/1, 20 bar	121
Figura 81. Espectro de IV após 3 h de reação.	122

Figura 82. Cromatograma da reação Fischer Tropsch de 3h, produtos C ₈ – C ₃₀ ...	123
Figura 83. Distribuição de produtos da reação Fischer Tropsch de 3h.....	124
Figura 84. Gráfico da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos C ₁₂ -C ₃₀ , formados na reação I.....	124
Figura 85. Cromatograma da reação Fischer Tropsch realizada por 21h.....	125
Figura 86. Distribuição de produtos da reação Fischer Tropsch de 21h.....	125
Figura 87. Gráfico da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos C ₉ -C ₃₀ , formados na reação II.....	126
Figura 88. Comparação da distribuição de produtos, em função do número de carbonos, nos tempos reacionais de 3 e 21h.	127
Figura 89. Cromatograma da reação Fischer Tropsch realizada por 40h. O pico com tempo de retenção de 3,58min está identificando o tolueno que foi utilizado como padrão interno nesta análise.	128
Figura 90. Distribuição de produtos da reação Fischer Tropsch de 40h.....	128
Figura 91. Comparação da distribuição de produtos, em função do número de carbonos, nos tempos reacionais de 21 e 40h.	129
Figura 92. Gráfico da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos C ₉ -C ₃₀ , formados na reação III.....	130
Figura 93. Espectro de IV <i>in situ</i> da reação IV, 150 °C, H ₂ /CO = 2/1, 20 bar.	131
Figura 94. Comparação da distribuição de produtos, em função do número de carbonos, para as temperaturas de 210 e 260 °C.	132
Figura 95. Espectro de Infravermelho da reação FT realizada a 310 °C, 20 bar, H ₂ /CO = 2.	133
Figura 96. Conversão de CO durante a reação FT, 210 °C, 20 bar, H ₂ /CO = 2/1.	134
Figura 97. Adsorção de CO sobre as nanopartículas de cobalto, 20 °C, 20h, e 20 bar.	135
Figura 98. Conversão de CO nas reações FT. ▲ nanopartículas de Co pré-tratadas em atmosfera de CO; ● sem o pré-tratamento com CO.	136
Figura 99. Queda de pressão de CO em função do tempo. ▲ nanopartículas de Co pré-tratadas em atmosfera de CO; ● sem o pré-tratamento com CO.....	137

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Diferenças entre nanopartículas de metais de transição e as respectivas espécies coloidais.	32
Tabela 2.	Representação idealizada do crescimento de nanopartículas em arranjo cfc, mostrando o número de camadas, o número total de átomos e a quantidade de átomos expostos na superfície.	37
Tabela 3.	Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.BF ₄ , BMI.PF ₆ e BMI. AlCl ₃ , a 30 °C.	41
Tabela 4.	Dependência do tamanho da nanopartícula conforme o surfactante utilizado	63
Tabela 5.	Relação entre diâmetro de nanopartículas e tempos de relaxação	68
Tabela 6.	Comparação de catalisadores de Fe e Co para processo FT ¹⁴⁰	73
Tabela 7.	Produtos formados no Processo FT.....	74
Tabela 8.	Mecanismos propostos no processo FT ^{154, 159, 171-173}	77
Tabela 9.	Tempo de decomposição dos precursores de cobalto carbonila Co ₂ (CO) ₈ e Co ₄ (CO) ₁₂ em líquidos iônicos	98
Tabela 10.	Influência do ânion do líquido iônico nas carbonilas dos precursores de cobalto.	101
Tabela 11.	Diâmetros médios estimados pela equação de Sherrer para as nanopartículas de Co(0) preparadas em BMI.BF ₄ , DMI.BF ₄ , BMI.(NTf) ₂ e TDMI.N(Tf) ₂	108
Tabela 12.	Diâmetros médios das nanopartículas de cobalto analisadas por MET e DRX	111
Tabela 13.	Seletividade de produtos para as reações II e III.	130
Tabela 14.	Distribuição de produtos para reações II e V	132

LISTA DE ABREVIATURAS

Å – angström

A – área

a – aresta

ASF – Anderson Schulz Flory

atm – atmosfera

BF_4^- – ânion tetrafluoroborato

BMI – cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.BF_4 – líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.PF_6 – líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

$\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$ - líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.N(Tf)_2 - líquido iônico Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

$^\circ\text{C}$ – graus celsius

cm – centímetros

CG – Cromatografia Gasosa

CG-EM - cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

D_c – diâmetro crítico

DMI – cátion 1-*n*-decil-3-metilimidazólio

DRX – Difração de Raios X

FTs – Fischer Tropsch synthesis

g – gramas

H – campo magnético

MET-HR – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

IV – infravermelho

k_B – constante de Boltzman

K – constante

L – litros

ln – logaritmo neperiano

log – logaritmo

m – metros

M – magnetização

min. – minutos

Me – grupamento metila
MeOH – metanol
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
nm – nanômetros
NTCs – nanotubos de carbono
Oe – oerst
Ph – grupamento fenila
PF₆⁻ – ânion hexafluorofosfato
PPO – polifenil óxido
Pr – grupamento propila
PVP – Polivinilpirrolidona
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
R₄N⁺X⁻ – Haleto de compostos tetraalquilamônio
S – superfície
s – segundos
SAXS – Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo
τ – tempo de relaxação
TDMI – 1-*n*-tetradecil-3-metilimidazólio
TOPO – Óxido de Trioctilfosfina
TPP - Trifenilfosfina
THF – Tetrahidrofurano
T_B – temperatura de bloqueio
tm – tempo de medida
V – volume
V_C – volume crítico
XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X
λ – comprimento de onda

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de nanopartículas de cobalto estabilizadas por líquidos iônicos e a aplicação das mesmas como catalisadores em reações de hidrogenação de monóxido de carbono para produção de hidrocarbonetos.

A síntese de hidrocarbonetos via monóxido de carbono e hidrogênio, conhecida como processo Fischer-Tropsch, vem sendo muito estudada para produção de diesel e bases de lubrificantes, pois é uma excelente opção como fonte alternativa de combustível.

A formação de nanopartículas de cobalto foi realizada pela simples decomposição térmica de precursores de cobalto carbonila dissolvidos em líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio. A decomposição resultou em nanopartículas magnéticas com tamanho médio de 4,5; 5,2; 7,7 e 10,7 nm para os líquidos iônicos BMI.BF₄, DMI.BF₄, BMI.N(Tf)₂ e TDMI.N(Tf)₂, respectivamente.

Os testes catalíticos para reações de Fischer-Tropsch foram realizados utilizando uma célula de DRIFT (Harrick high temperature reaction chamber) como reator batelada, com monitoração da temperatura e pressão constante de 20 bar de uma mistura padrão de hidrogênio e monóxido de carbono (H₂/CO = 2/1), a reação foi monitorada por infravermelho e os produtos formados foram extraídos com solvente orgânico e analisados por cromatografia gasosa. Observou-se misturas de hidrocarbonetos (C₇ a C₃₀), com alta probabilidade de crescimento da cadeia (ASF).

Estudos encontrados na literatura relatam que nanopartículas com diâmetro de 5 a 8 nm, são ideais para catalisadores aplicados em processo Fischer-Tropsch. As análises de propriedades magnéticas mostraram que as nanopartículas apresentaram propriedades de superparamagnetismo, característico de partículas com momodomínio, e possuem grande potencial para aplicação em materiais de gravação magnética.

Portanto, líquidos iônicos demonstraram excelentes propriedades de agentes estabilizantes para a síntese destes nanocatalisadores de cobalto, além de possuírem boas perspectivas de atuarem como suportes para as nanopartículas a serem utilizadas com catalisadores em procesos realizados em reatores contínuos.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of ionic liquid stabilized cobalt nanoparticles and their application as catalysts for hydrocarbon synthesis from carbon monoxide. The synthesis of hydrocarbons using hydrogen and carbon monoxide, known as Fischer-Tropsch process, has been studied and employed for the production of fuels and lubricants.

The formation of cobalt nanoparticles was performed by the simple thermal decomposition of the carbonyl cobalt precursors dissolved in imidazolium ionic liquids. The decomposition resulted in magnetic nanoparticles with average sizes of 4.5; 5.2; 7.7 and 10.7 nm for BMI.BF₄, DMI.BF₄, BMI.N(Tf)₂ and TDMI.N(Tf)₂ ionic liquids respectively.

Catalytic tests were performed for the Fischer-Tropsch reaction using a DRIFT cell (Harrick high temperature reaction chamber) as a batch reactor with temperature control and constant pressure (20 bar of a H₂/CO mixture, 2/1 molar ratio), and monitored by IR spectroscopy. The products were extracted with organic solvents and analyzed by GC. Anderson-Shulz-Flory parameter (ASF) indicated high chain growth probability for the hydrocarbon mixtures (C₇ to C₃₀) obtained.

Previous studies show that nanoparticles with diameters of 5 to 8 nm are ideal for catalysts applied to the Fischer-Tropsch synthesis. The analysis of the magnetic properties showed that the nanoparticles formed present superparamagnetism, characteristic of monodomain particles. These nanoparticles present great potential for applications in magnetic recording materials.

Therefore, ionic liquids showed excellent properties as stabilizing agents for the synthesis of these cobalt nanocatalysts. Moreover they are promising nanoparticle supports for the application as catalysts in slurry reactor processes.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O físico Richard Feynman, em 1959, chamou a atenção do mundo científico sobre a possibilidade de desenvolvimento de componentes de alta tecnologia com dimensões muito pequenas, na escala de átomos e moléculas. Ele já previa que em um futuro próximo seria possível manipular e controlar materiais em escala tão reduzida possibilitando assim, a redução do tamanho das máquinas e, conseqüentemente, aumentar a velocidade de processamento das informações através da redução dos componentes a escalas atômicas. O autor, também previu que as propriedades nestas dimensões deveriam ser diferentes das propriedades da matéria em grande escala e que haveria novos modos de interações e novos tipos de efeitos nesses materiais de dimensões tão pequenas.*

O tema “nanotecnologia” surge em 1974 por Norio Taniguchi, da Universidade de Tóquio, com sua conferência intitulada: “*On the Basic Concept of ‘Nanotechnology’*” na “*Proceedings of the International Conference of Production Engineering*”. Este autor usou o termo para referir-se a uma tecnologia de produção de dimensões muito pequenas que resultaria em maior precisão.

A nanotecnologia pode ser descrita como uma ciência que relaciona a manipulação da matéria ao nível molecular, visando a criação de novos materiais, substâncias e produtos, com uma precisão de átomo a átomo, permitindo uma melhora, sem precedentes, na qualidade de fabricação.

Durante a última década, a nanotecnologia gerou grande interesse por apresentar características físicas e químicas peculiares, e está emergindo como a próxima revolução tecnológica com conseqüências significativas.

Entre as aplicações da nanotecnologia está a síntese de catalisadores em dimensões nanométricas com o objetivo de aumentar a eficiência catalítica pela alta área superficial e um maior número de sítios catalíticos expostos.¹

Considera-se como nanopartículas de metais de transição as partículas com uma pequena faixa de distribuição de diâmetro, composição bem definida, síntese reprodutível, facilidade de ser isoláveis e redispersadas em solventes orgânicos e que apresentem superfícies “limpas”.²

Nanopartículas de metais de transição podem apresentar um estado

* Internet: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (31/07/2007)

intermediário entre um sistema molecular e um sistema metálico.³ As propriedades ópticas e eletrônicas são únicas, de tal maneira que esta nova classe de materiais tem sido descrita como sendo um novo estado da matéria. Desta forma, as propriedades físicas e químicas das nanopartículas diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido ou aglomerado metálico. Estas diferenças nas propriedades influenciam o desempenho do catalisador, o qual pode ser fortemente dependente do tamanho de forma de estrutura da superfície e da composição das partículas.

Com os avanços da nanotecnologia, nanopartículas com propriedade magnética como ferro, cobalto e níquel têm despertado um interesse particular na comunidade científica, pois são promissoras matérias-primas para novas tecnologias como: materiais de gravação magnética de alta densidade, sensores⁴⁻⁶, uso na biomedicina em MRI (Magnetic Resonance Imaging), drogas contra o câncer⁷, catálise de hidrocarbonetos, entre outros.

Recentemente, as nanopartículas magnéticas têm despertado um grande interesse no campo da bioquímica e da biomedicina, pois interações com moléculas biologicamente ativas como DNA e proteínas podem ser detectadas nas reações enzimáticas pelo tempo de relaxação spin-spin, usando técnicas de Ressonância Nuclear Magnética (NMR)/RMI⁸, ou até mesmo separadas pela ação de campos magnéticos⁹⁻¹².

A associação de anticorpos às nanopartículas magnéticas pode auxiliar na identificação de células tumorais e também essas podem ser usadas para a destruição das mesmas por hipertermia (elevação da temperatura). Essa terapia é baseada na maior sensibilidade das células tumorais a aumentos bruscos de temperatura provocados pela aplicação de campos magnéticos oscilantes sobre essas nanopartículas que também são capazes de transportar drogas controladas por meio de campos magnéticos¹³.

Nanopartículas de cobalto também são usadas no controle do crescimento de nanotubos de carbono (NTCs)¹⁴. Estes nanotubos se caracterizam por suas estruturas tubulares, de alguns nanômetros de diâmetro, análogos aos que seriam gerados enrolando-se um ou mais planos (folhas) de grafite e conectando-os em suas extremidades. Dependendo do ângulo de enrolamento, os nanotubos podem se comportar como: condutores balísticos, proporcionando nanofios; semicondutores, dando origem a elementos ativos para aplicação em

nanodispositivos extremamente rápidos e eficientes ou “recipientes” para armazenar hidrogênio. Outro aspecto relevante dos NTCs, além das suas propriedades elétricas¹⁵, é sua alta resistência mecânica e maleabilidade que tem incentivado estudos para a confecção de coletes à prova de balas, vidros blindados e materiais esportivos. Essas nanoestruturas já estão associadas a índices elevados de lucratividade no mercado prospectivo da nanotecnologia.

Além da utilização na área biológica, e no desenvolvimento de nanoestruturas tubulares, os elementos químicos usados para sintetizar nanopartículas magnéticas também possuem a interessante capacidade catalítica na síntese de diversos produtos como: parafinas, olefinas e álcoois, através da hidrogenação de monóxido de carbono^{16, 17}. O processo é denominado “Fischer-Tropsch Synthesis” (FTS) e é utilizado em grande escala em locais onde as reservas de petróleo é escassa como na Malásia e na África do Sul, onde é considerado um processo lucrativo.

Atualmente, o processo FTS tem se destacado na área petroquímica em todo o mundo, pois essa fonte de energia sintética caracteriza-se pela possibilidade de produzir combustível isento de enxofre, o que possibilita minimizar o impacto ambiental, e também é considerado como uma resposta às previsões de escassez de petróleo no mundo, tornando-se, portanto, uma fonte alternativa de energia¹⁷.

Como já foi mencionado anteriormente, a utilização de nanopartículas como catalisadores se torna muito significativa no momento em que a grande percentagem de átomos na superfície aumenta consideravelmente o número de sítios ativos no catalisador, ou seja, ao reduzir o tamanho do catalisador ocorre um aumento de sítios catalíticos por unidade de área¹.

Grupos de pesquisa vêm realizando métodos para se obter nanopartículas de metais com tamanhos controlados e com diferentes estruturas: nanotubos, nanodiscos, nanoagulhas e nanocristais com forma controlada^{18, 19}. Dentre os vários métodos, podemos citar a deposição eletroquímica, deposição por vapor, síntese assistida por biomoléculas, entre outras.

A estrutura e o tamanho das nanopartículas são importantes tanto do ponto de vista científico quanto do tecnológico, porque suas propriedades magnéticas, eletrônicas e catalíticas serão regidas pela sua morfologia²⁰⁻²². No entanto, o controle do crescimento e da estrutura dos nanomateriais, durante a síntese, são de extrema importância.

Nanopartículas magnéticas isoladas são muito difíceis de se obter, pois

durante sua síntese tendem a se aglomerar devido às forças de atração entre Si^{23} . No entanto, é possível lançar mão de substâncias surfactantes, para estabilizar estas cargas e evitar que as partículas se aglomerem, obtendo assim, um controle no crescimento das nanopartículas.

Esse controle do crescimento só é possível cineticamente e através de agentes estabilizantes e os mais utilizados são os sais de amônio quaternários^{24, 25}, polioxoânions^{26, 27}, polímeros^{28, 29}, surfactantes³⁰⁻³² e líquidos iônicos³³. A estabilização pode ser realizada de três formas principais: (1) eletrostática, (2) estérea ou (3) eletroestérea. A estabilização eletrostática é obtida pela coordenação de espécies aniônicas, podendo ser haletos, carboxilatos ou polioxoânions. Os resultados das interações dos átomos metálicos da superfície com as espécies aniônicas ocorrem através da formação de uma dupla camada elétrica que causa uma repulsão coulombiana entre as partículas, impedindo que ocorra uma aglomeração do material².

A estabilização estérea é obtida através da presença de grupos volumosos, tipicamente materiais orgânicos, os quais impedem a aproximação das nanopartículas, evitando a aglomeração do material nanoparticulado. Como exemplo de estabilizantes estéreos orgânicos destacam-se os polímeros, os dendrímeros e os cátions alquilamônio volumosos^{24, 25, 29, 30}.

A terceira forma de estabilização, a eletroestérea, ocorre pela combinação das duas primeiras, os exemplos mais importantes são os polioxoânions e os líquidos iônicos^{26, 27, 33}.

Com isso vários materiais podem ser utilizados para estabilizar e controlar o crescimento de nanopartículas, como por exemplo:

- Ácidos carboxílicos ou tio-derivados são usados para estabilizar nanopartículas de ouro,
- Carboxilatos em nanopartículas de prata,
- Poli (ácido acrílico) para nanopartículas de cobre,
- Ácido oléico e trioctilfosfina para estabilizar nanopartículas de cobalto.

A interação que ocorre na superfície das nanopartículas, com o agente estabilizante, é de suma importância para conhecer as propriedades químicas e físicas desta. Entender como ocorre sua estabilização, como o surfactante está atuando e quais as interações que estão sendo usadas para a estabilização, são fatores essenciais para compreender a síntese e a aplicação das nanopartículas.

Atualmente, líquidos iônicos (LI) que são, na verdade, sais no estado líquido à baixas temperaturas (<100 °C), são muito conhecidos e tem sido utilizados com sucesso como agentes estabilizantes e dispersantes de partículas de vários metais como: Ir³³, Pt³⁴, Pd^{35, 36}, Ru³⁷, Rh^{38, 39}, Ni⁴⁰.

Os sais formados pela associação do cátion 1,3-dialquilimidazólio e ânions fracamente coordenados apresentam propriedades atrativas^{41, 42}: baixa densidade e viscosidade, alta estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor e suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas, através de mudanças nos radicais alquila do cátion imidazólio ou nos ânions coordenados. Dentre os vários sais baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio, destacam-se os que contêm os ânions BF₄ e PF₆ devido às propriedades físico-químicas diferenciadas⁴³⁻⁴⁵.

Os LIs, além de estabilizar as cargas das nanopartículas, também servem para impedir que as mesmas entrem em contato com o ar atmosférico, impedindo assim, a formação de óxido.

Sabe-se que os LIs influenciam tanto na estrutura, quanto no tamanho das nanopartículas do metal. Além disso, também influenciam nas propriedades físico-químicas da reação. Sendo assim, a troca das cadeias alquílicas do cátion imidazólio pode proporcionar uma maior ou menor atividade do catalisador.

O presente trabalho foi realizado junto ao Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA), localizado no Instituto de Química da UFRGS, que vem desenvolvendo estudos, há algum tempo, utilizando líquidos iônicos na preparação de nanocatalisadores com sucesso. O trabalho apresenta o estudo de preparação de nanopartículas magnéticas de cobalto em líquidos iônicos, assim como a caracterização e aplicação dessas como potenciais nanocatalisadores em processo Fisher Tropsch.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar o emprego dos líquidos iônicos como agentes estabilizantes de nanopartículas magnéticas de cobalto assim como as propriedades magnéticas e catalíticas das mesmas. Para isso utilizou-se a seguinte estratégia:

Sintetizar e caracterizar os líquidos iônicos, a serem utilizados.

Preparar as nanopartículas magnéticas de cobalto nos líquidos iônicos.

Caracterizar as nanopartículas por meio da utilização de técnicas como difração de raios-x, microscopia eletrônica e magnetismo.

Após devidamente caracterizadas serão realizados estudos para analisar o potencial das nanopartículas de cobalto como nanocatalisadores em processo Fischer-Tropsch (FT).

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanociência e Nanotecnologia

O estudo de materiais com dimensões nanométricas ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) revolucionou a ciência nas últimas décadas. A nanociência, assim denominada, inseriu novos conceitos e idéias no mundo científico, abriu os horizontes de diversas áreas de pesquisa, mais do que isso, conseguiu unir estas diferentes áreas fortalecendo as pesquisas interdisciplinares.

As pesquisas realizadas atualmente na área da nanociência acabam interagindo com várias áreas em prol de um objetivo ou de uma aplicação tecnológica.

Tecnologia pode ser definida como um conjunto de conhecimentos científicos que se aplicam a um determinado ramo de atividade, geralmente com fins industriais. No entanto a utilização dos conhecimentos na área de nanociência promove a atividade nanotecnológica.

Ou seja, as relações entre nanociência e nanotecnologia reproduzem, em nível nanométrico, as mesmas relações entre ciência básica e as aplicações tecnológicas do conhecimento científico. Ao manipularem átomos e moléculas, pesquisadores indicam a possibilidade de criar medicamentos mais eficazes, materiais mais resistentes, computadores com maior capacidade de armazenamento e diversos benefícios sócio-ambientais⁴⁶.

Na área da química, a nanotecnologia ainda ensaia seus primeiros passos, mas o desenvolvimento de novos materiais e de catalisadores cada vez mais eficientes faz com que esta área se desenvolva rapidamente a cada ano. As propriedades destes nanomateriais são consideradas únicas e podem ser determinadas pelo tamanho ($<100\text{ nm}$), estrutura superficial e interações entre partículas. A dimensão da partícula pode ser afetada pela composição química desta, tornando-se possível o controle das propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas do nanomaterial.

Uma das mais importantes aplicações das nanopartículas tem sido na catálise^{2, 47-49}. O grande percentual de átomos na superfície das partículas aumenta consideravelmente a atividade catalítica. A atividade catalítica “particular” das

nanopartículas também pode ser definida pelas suas estruturas superficiais, pelos estados eletrônicos e pela grande área superficial que apresenta.

3.2 Nanopartículas de metais de transição

Nanopartículas de metais de transição são partículas metálicas monodispersas com uma pequena faixa de distribuição de tamanho. Elas apresentam, geralmente, diâmetro menor que 10 nm e são constituídas por uma pequena aglomeração de átomos metálicos, possuindo composição definida, síntese reprodutível e podendo ser isoladas e redispersadas em solventes orgânicos.

Alguns autores distinguem nanopartículas de metais de transição de colóides tradicionais.⁵⁰ Estas duas formas são diferenciadas através de sua composição, tamanho, estrutura superficial, controle das propriedades desejadas, etc (tabela 1).

Tabela 1. Diferenças entre nanopartículas de metais de transição e as respectivas espécies coloidais.

Propriedades	Sistema	
	Nanopartículas	Colóides tradicionais
Tamanho	1-10 nm (tamanho)	Tipicamente >10 nm
Composição	Bem definida	Composição fracamente definida
Dispersão	≤ 15% (monodisperso)	≥ 15 % (polidisperso)
Síntese	Reprodutível	Alta irreprodutibilidade
Atividade catalítica	Reprodutível (erro ≤ 15%)	Irreprodutível (≥ 500%)
Isolamento	Isoláveis, podem ser redispersadas	Não isoláveis, não podem ser redispersadas
Solubilidade	Solventes orgânicos, água.	Geralmente solúveis em água
Superfície	Limpas (sem óxidos, haletos, água)	Contém haletos, óxidos, água, etc, inibindo sítios catalíticos.

Há algumas controvérsias a estas definições, uma vez que existem vários trabalhos publicados com partículas maiores que 10nm ou partículas com camadas de óxidos, formando estruturas do tipo *core-shell*, e não as impedem de serem classificadas como nanopartículas.

Um importante aspecto durante a síntese de nanopartículas é o controle do tamanho e forma das mesmas, pois estas partículas possuem tendência termodinâmica à aglomeração, sendo necessário lançar mão de surfactantes e/ou agentes estabilizantes para o controle cinético da forma e tamanho do material e preservar o estado “solúvel” ou finamente disperso.

Uma das características mais importantes das nanopartículas está no fato de adquirirem propriedades únicas, devido a seu tamanho e composição. Por serem constituídas de pequenos aglomerados de átomos, as nanopartículas possuem alta porcentagem de átomos na superfície e muitos fenômenos acabam sendo dependentes das dimensões destas partículas⁵¹. (Figura 1)

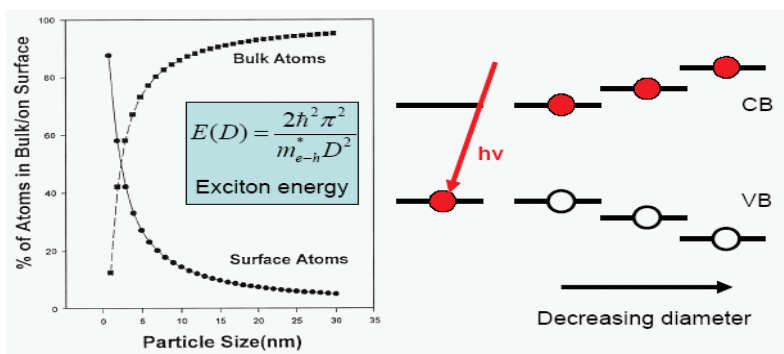


Figura 1. Relação do tamanho da nanopartícula e as propriedades adquiridas. Figura extraída da referência⁵¹.

Do ponto de vista da estrutura eletrônica, nanopartículas encontram-se intermediárias entre compostos de coordenação monomoleculares, os quais possuem sistemas eletrônicos bem definidos e discretos níveis de energia, e aglomerados metálicos (*bulk*), os quais apresentam sistemas eletrônicos deslocalizados consistindo em bandas de energia mais largas. Com o aumento do número de átomos metálicos em uma partícula, o número de níveis eletrônicos ligantes e antiligantes cresce, os quais formam, no limite, as bandas de valência e condução, respectivamente, enquanto que a fenda (*gap*) de energia entre os níveis eletrônicos decresce^{52, 53} (Figura 2).

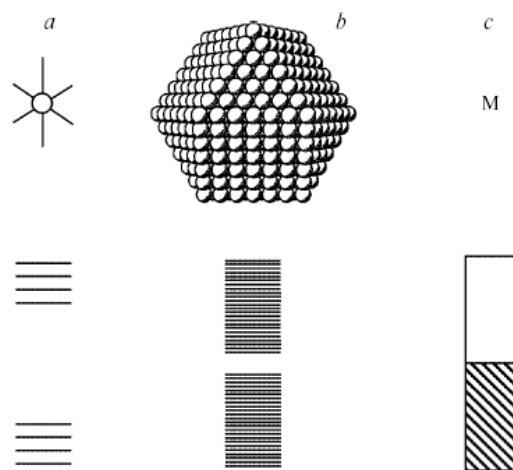


Figura 2. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b), e aglomerado metálico (c). Figura extraída da referência⁵³.

A distribuição eletrônica de uma nanopartícula está confinada ao seu tamanho finito, sendo assim mudanças na dimensão desse pequeno aglomerado de átomos, acaba afetando sua estrutura eletrônica. Os efeitos quânticos⁵², assim determinados, podem ser visíveis em propriedades ópticas⁵⁴, e magnéticas de nanopartículas com variados tamanhos. (Figura 3)

O controle de tamanho e forma de nanomateriais possibilita a aplicação destes novos materiais a estudos quânticos, novos aparelhos, diodos emissores de luz, litografia industrial e aplicação em biomedicina.

A síntese de nanopartículas possui dois processos, que são considerados cruciais para obter o controle de tamanho e forma das partículas: a nucleação e o crescimento. A nucleação é um processo no qual um agregado de átomos é formado e este é o primeiro passo para a formação de uma estrutura definida. O crescimento dos núcleos resulta na formação de amplas partículas cristalinas, as quais ordenam-se seguindo seus parâmetros de rede cristalina, seguindo uma função matemática de crescimento a qual é denominada de Números Mágicos⁵⁵.



Figura 3. Propriedade óptica de nanopartículas de Cd/Se com diferentes tamanhos. Figura extraída da referência ⁵⁴.

3.2.1 Números Mágicos Aplicados a Nanopartículas de Metais de Transição

Em nanopartículas, os átomos estão geralmente agrupados em formas poligonais ou polidrais de alta simetria, além de uma alta eficiência de empacotamento e estes agrupamentos atômicos, camada por camada, seguem números característicos. Por exemplo, três, quatro, seis e oito átomos são freqüentemente “empacotados” em arranjos triangulares, tetraédricos, octaédricos e cúbicos, respectivamente. Esta progressão em função dos arranjos geométricos gera números característicos, os quais são denominados números mágicos. A progressão destes números mágicos, como um resultado de “empacotamentos” de átomos, não é aleatória e segue certas regras regidas por fatores eletrônicos e estéreos.

Os números mágicos são seqüências numéricas na formação de “clusters” relacionadas aos processos de crescimento e nucleação, os quais são governados através da freqüente competição entre fatores de empacotamento e energias de ligação. Uma vez que estes processos devem ser cinética ou termodinamicamente controlados, e desta forma, sensíveis às condições reacionais, os efeitos da força de ligação (os quais são parâmetros eletrônicos) e os parâmetros de empacotamento (que são efeitos estéreos), implicarão em diferentes seqüências, resultantes de sucessivos empacotamentos com distintos núcleos eletrônicos e cascas atômicas, respectivamente.

Sendo assim, o crescimento de uma partícula considerando uma estrutura *cfc* (cúbica de face centrada) gera uma partícula com a estrutura básica (Figura 4).

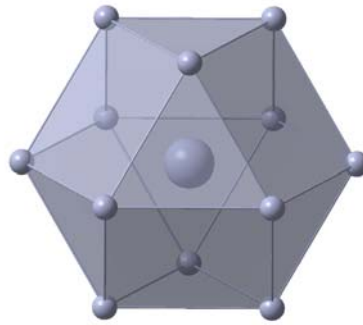


Figura 4. Estrutura de um cubo-octaedro mostrando o número mágico v_1 (13) o qual corresponde a 13 átomos totais, sendo 1 interno e 12 externos. Extrído da referência⁵⁶.

Uma vez formada a primeira estrutura, ocorre o crescimento da partícula, ou seja, através do contato com outros átomos, o cristal vai se arranjando conforme seus parâmetros de rede até formar uma nova camada de átomos e este novo cristal formado torna-se mais estável termodinamicamente; mas quando este entra em contato com outros átomos, forma novamente estruturas instáveis, que tendem a auto-organizarem-se para formar a partícula com menor energia e, conseqüentemente, maior estabilidade. Este rearranjo, geralmente só é controlado cineticamente, uma vez que a estrutura com menor energia é o aglomerado metálico (“bulky”). Este crescimento descreve uma seqüência de números mágicos, aqui demonstrados para icosaedros segundo a equação 1.

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1, \quad n \geq 0$$


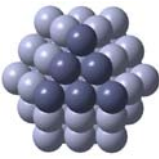
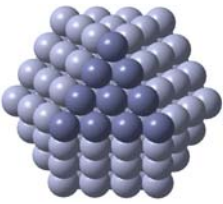
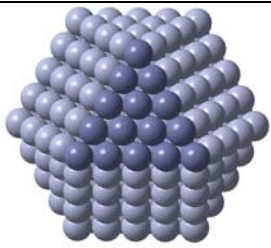
$$S_n = 10n^2 + 2 \quad n \geq 1$$

Equação 1. Progressão matemática descrita para o crescimento de partículas de metais de transição a qual gera os números mágicos. G_n equivale ao número de átomos totais e S_n ao número de átomos na superfície da partícula metálica.

O crescimento, camada por camada, de uma espécie com estrutura cúbica de face centrada, por exemplo, pode ser visualizado na tabela 2. Nota-se que o primeiro número mágico v_1 contém 13 átomos e o seguinte número, o v_2 , segundo a equação

1, irá gerar uma partícula com $55(G_n)$ átomos, sendo 13 internos e 42 externos (S_n), que por sua vez, irá crescer para uma partícula contendo 55 átomos internos e 92 externos ($G_n = 147$) e assim sucessivamente.

Tabela 2. Representação idealizada do crescimento de nanopartículas em arranjo cfc, mostrando o número de camadas, o número total de átomos e a quantidade de átomos expostos na superfície.

Nanopartículas “full-Shell”				
Nº. Camadas	1	2	3	4
Nº. átomos totais	13	55	147	309
% átomos superficiais	92	76	63	52

Extraída da referência ⁵⁶

3.2.2 Estabilização de Nanopartículas de Metais de Transição

Como já mencionado anteriormente, nanopartículas de metais de transição são estáveis apenas cineticamente, uma vez que o produto termodinamicamente mais estável é o aglomerado metálico (*bulk*). Sendo assim, é necessário lançar mão de substâncias surfactantes para estabilização, evitando a aglomeração das partículas e possibilitando o controle sobre o tamanho e forma das mesmas.

As formas de estabilização de nanopartículas podem variar conforme o agente estabilizante utilizado. O processo de estabilização pode ser classificado de três maneiras distintas: estabilização eletrostática, através de ânions adsorvidos na superfície do metal; estabilização estérea, fazendo o uso de grupos volumosos; e a combinação da estabilização estérea e eletrostática (eletro-estérea) fazendo o uso de surfactantes.

3.2.2.1 Estabilização Eletrostática

Este tipo de estabilização é promovida pela repulsão eletrostática entre nanopartículas contendo cargas em sua superfície. Esta repulsão é gerada por cargas elétricas, que por sua vez, são provenientes de íons como: haletos, carboxilatos ou polioxoânions dissolvidos em solução, adsorvidos na superfície metálica. Estes compostos iônicos e seus respectivos contraíons, quando adsorvidos na superfície metálica, acabam envolvendo a nanopartícula em uma dupla camada elétrica. A medida que as nanopartículas se aproximam uma das outras o potencial elétrico aumenta e, quando este potencial é suficientemente alto, uma repulsão coulombiana é gerada evitando a aglomeração das partículas². Um exemplo característico deste tipo de estabilização ocorre com partículas de ouro, preparadas pela redução de um sal inorgânico na presença de citrato de sódio⁵⁷.

A figura 5 ilustra o modelo eletrostático de uma forma simplificada, mostrando as interações existentes entre as partículas⁵⁸.

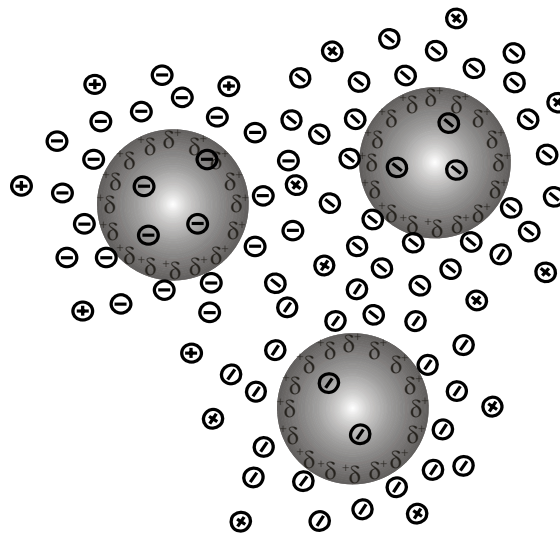


Figura 5. Imagem esquemática de nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente. A adsorção de íons sobre a superfície da nanopartícula cria uma dupla camada elétrica resultante da repulsão coulombiana, impedindo a agregação do material e mantendo a estabilização do sistema.

3.2.2.2 Estabilização Estérea

A estabilização estérea é obtida pela presença de grupos volumosos como polímeros ou surfactantes³¹ os quais são adsorvidos na superfície metálica, formando uma camada, geralmente hidrofóbica, que impede a aproximação das nanopartículas, evitando assim que se aglomerem. (Figura 6)

A aproximação das nanopartículas é restringida pelo efeito estéreo, no espaço interpartículas, reduzindo assim a entropia e, conseqüentemente, a energia livre envolvida no processo²⁸.

A estabilização estérea pode ser realizada tanto em meio orgânico quanto aquoso, contrária à estabilização eletrostática, que é realizada principalmente em sistemas aquosos. Contudo, a extensão e a natureza das macromoléculas adsorvidas influenciarão na espessura da camada protetora, podendo assim, modificar a estabilidade do sistema coloidal.

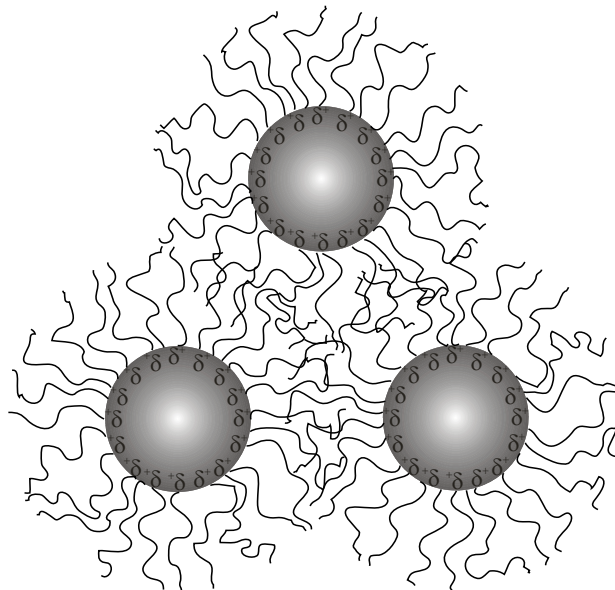


Figura 6. Imagem esquemática de estabilização estérea. A presença de grupos volumosos na superfície da nanopartícula impede a agregação do material.

3.2.2.3 Estabilização Eletro - Estérea

O terceiro tipo de estabilização é a combinação de interações estéreas e eletrostáticas⁵⁹. Esta forma de estabilização é promovida geralmente por surfactantes iônicos^{60, 61}.

Surfactantes iônicos são conhecidos por conterem uma “cabeça polar” e uma “cauda” lipofílica. Quando esses surfactantes são adsorvidos na superfície da nanopartícula a “cabeça polar” é capaz de promover uma dupla camada elétrica, estabilizando eletrostaticamente uma partícula, e a “cauda” lipofílica, promove a estabilização estérea.

Sais de amônio quaternário, como (Bu_4N^+) , associado a um polioxoânion $(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{-9})$ também são capazes de promover estabilização eletro-estérea. A repulsão estérea significativa do cátion do sal de amônio, associado com o polioxoânion altamente carregado, promove uma grande estabilidade frente à aglomeração de nanopartículas de metais de transição⁵⁹.

A estabilização de partículas coloidais por ligantes ocorre através da coordenação de espécies como fosfinas^{62, 63}, tióis⁶⁴, aminas⁶⁵ ou monóxido de carbono⁶⁶.

3.3 Líquidos Iônicos como Agentes Estabilizantes

Dentre os vários agentes estabilizantes, para nanopartículas metálicas, os sais de amônio quaternário se destacam por serem os mais utilizados^{47, 67, 68}. Sabe-se que quando se utiliza sal de amônio quaternário, a estabilização ocorre essencialmente devido à carga positiva, que é induzida pela adsorção de ânions na superfície do metal elétron-deficiente, inicialmente neutra⁶⁹.

Nos anos noventa, uma nova classe de sais de amônio quaternário, baseada no cátion 1,3-dialquilimidazólio associado a ânions fracamente coordenados como: tetrafluoroborato (BF_4^-) e hexafluorofosfato (PF_6^-) , foi empregada como solventes não aquosos com grande sucesso em reações catalíticas como: hidrogenação de alcenos e dienos, ciclodimerização do butadieno e hidrodimerização de dienos⁷⁰⁻⁷³.

Esta nova classe de sal de amônio quaternário, que é derivado do cátion imidazólio, caracteriza-se por ser líquido a baixas temperaturas e, por esse motivo, é denominado de sal fundido a temperatura ambiente ou de líquido iônico (LI). Os líquidos iônicos caracterizam-se por apresentarem fracas interações interiônicas, baixa energia do retículo cristalino, densidades elevadas, baixa pressão de vapor,

ampla janela eletroquímica, miscibilidade parcial com solventes aromáticos, e imiscibilidade com alguns solventes orgânicos, tais como alcanos (Tabela 3).

Entre os vários líquidos iônicos podemos citar os derivados da combinação do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI) com os ânions PF₆⁻ e BF₄⁻, como os mais comuns. Estes ânions são considerados ideais como agentes imobilizantes para vários precursores catalíticos homogêneos de metais de transição clássicos^{42, 70, 74-79}.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI. AlCl₃, a 30 °C.

Líquido iônico	η^a (P)	d^b (g.mL ⁻¹)	κ^c (S. m ⁻¹)	T^d (°C)	Solubilidade ^e		
					H ₂ O	Alcanos	ROH ^f
BMI.BF ₄	2,33	1,17	0,0023	-81	Sim	Não	Sim
BMI.PF ₆	3,12	1,37	0,0019	-10	Não	Não	Sim
BMI.CF ₃ SO ₃ ^g	0,90	1,29	0,37	16	Não	Não	Sim

^aViscosidade; ^bdensidade; ^ccondutividade elétrica; ^dponto de fusão; ^e50% em massa; ^fmetanol e etanol; ^gmedido a temperatura de 20 °C.

Embora líquidos iônicos sejam, por definição, sais amônio quaternários, esses diferem pelo menos em um aspecto muito importante dos sais clássicos: eles possuem estruturas pre-organizadas induzidas, principalmente, por ligações de hidrogênio que provocam direcionalidade estrutural⁸⁰⁻⁸² em oposição a sais clássicos nos quais os agregados exibem estruturas de ordenamento por cargas. Na maioria dos casos, líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio também podem ser considerados como solventes simples, ainda que, em vários casos, suas propriedades físico-químicas e/ou o resultado dos processos que ocorrem nesses líquidos diferem significativamente daqueles obtidos em solventes orgânicos dipolares. Os mesmos podem ser descritos como simples solventes orgânicos com polaridades comparáveis a DMF, acetonitrila e álcoois de cadeia curta e uma habilidade de coordenação semelhante ao diclorometano⁸³⁻⁸⁸.

Porém, os líquidos iônicos são preferencialmente considerados como suportes líquidos nos quais a introdução de outras moléculas são formadas como compostos de inclusão⁸⁹⁻⁹¹. Este modelo está baseado no fato que, em particular,

líquidos iônicos exibem uma pré-organização pronunciada no sólido, líquido e até mesmo na fase gasosa⁹²⁻⁹⁹.

Esta pré-organização pode ser comprovada por estudos de raios-x realizados em líquidos iônicos, derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio. Estas análises mostram uma tendência que LIs no estado sólido possuem em formar uma rede em que cátions e ânions estão unidos por ligações de hidrogênio onde um cátion está cercado por no mínimo três ânions e cada ânion também se encontra cercado por três cátions⁹¹ (Figura 7).

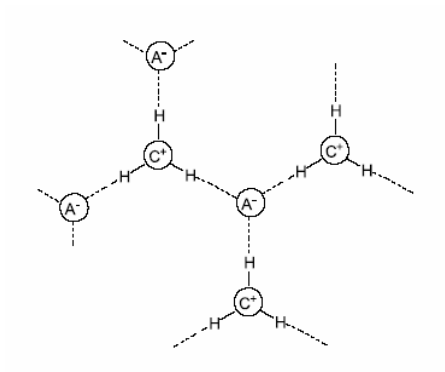


Figura 7. Pré-organização do líquido iônico. Figura extraída da referência⁹¹.

Estas estruturas poliméricas supramoleculares podem ser representadas como: $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}_n$, na qual DAI representa o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X o ânion. Este padrão estrutural, observado geralmente em sólidos, é mantido em grande extensão no estado líquido e mesmo em fase gasosa (Figura 8).

A introdução de outras moléculas ou macromoléculas no líquido iônico provoca a perturbação na rede de ligações de hidrogênios podendo gerar, em alguns casos, nano-estruturas com regiões polares e apolares onde compostos de inclusão podem ser formados⁹¹.

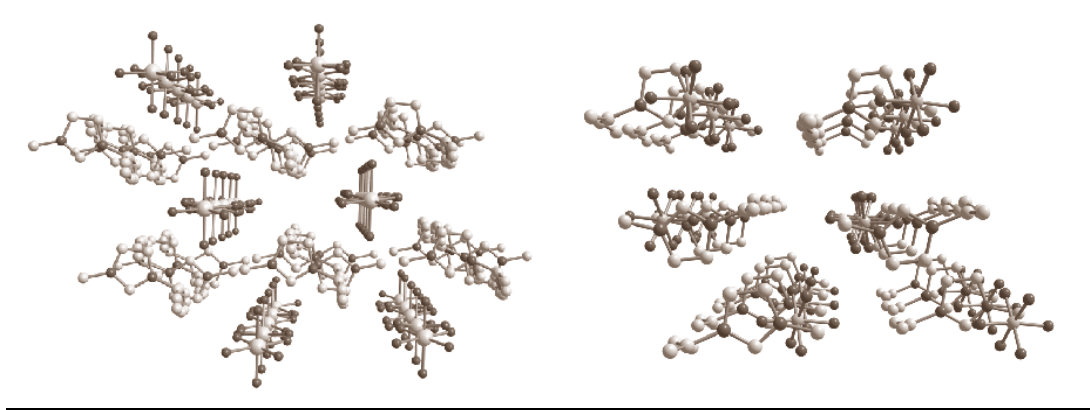


Figura 8. Estrutura 3D, simplificada do cátion 1-*sec*-butyl-3-methylimidazolium associado com os ânions: SbF_6^- (esquerda) e PF_6^- (direita).

Estas características estruturais e físico-químicas dos líquidos iônicos possibilitam sua aplicação em diversas áreas como: catálise, na qual são utilizados para imobilização de catalisadores em processos bifásicos, facilitando a separação dos produtos de reação que devem se encontrar, preferencialmente, na fase orgânica do sistema. Na maioria dos casos, a fase do líquido iônico, contendo o catalisador, pode ser reutilizada em várias recargas sem perder a sua eficiência (atividade e seletividade)³³. São utilizados na síntese de sólidos nanoestruturados, (partículas e fibras) ou como *templates* para a modelação de nanoporos e nanocanais no estado sólido¹⁰⁰. Também são utilizados na eletroquímica, em reações de eletrólise da água, formando hidrogênio molecular para uso em célula combustível¹⁰¹.

O grupo de pesquisa LAMOCA (Laboratório de Catálise Molecular), é um dos pioneiros na síntese e no emprego de líquidos iônicos para a obtenção de nanopartículas metálicas e em catálise, sendo responsável pela introdução dos dois líquidos iônicos mais empregados até o momento (BMI.BF_4 e BMI.PF_6). O grupo já vem utilizando com sucesso sais de 1,3-dialquilimidazólio na preparação e estabilização de nanopartículas metálicas de $[\text{Ir}(0)]_n$ ³³, $[\text{Rh}(0)]_n$ ^{34, 39}, $[\text{Pt}(0)]_n$ ³⁴, $[\text{Ru}(0)]_n$ ³⁷.

Estudos já realizados, comprovam que, assim como um sal de amônio quaternário usual consegue estabilizar nanopartículas pela coordenação de ânions como haletos na superfície do metal, o líquido iônico também consegue estabilizar nanopartículas. Porém, como a organização estrutural do líquido iônico ocorre na

forma de agregados supramoleculares do tipo $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}_n$ é aceitável que a estabilização da nanopartícula possa ocorrer pela coordenação de agregados do tipo $[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$ na superfície metálica¹⁰².

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram que nanopartículas dispersas em líquidos iônicos apresentam diferença de contraste na interface indicando a presença do líquido iônico entre nanopartículas (Figura 9).

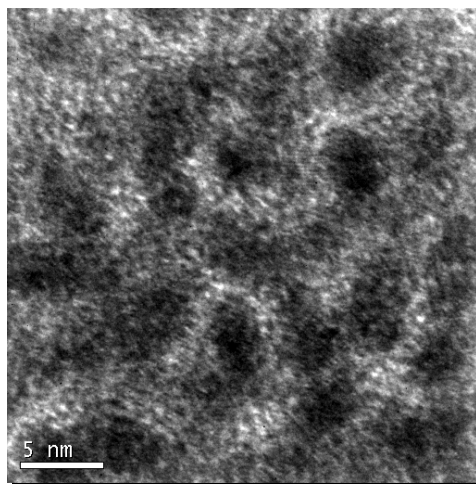


Figura 9. Micrografia de nanopartículas de Pt(0) dispersas em BMI.PF₆. Extraída da referência¹⁰³.

Análises de SAXS (Small Angle X-Ray Scattering), realizadas em nanopartículas dispersas em líquido iônico, comprovam a existência de uma dupla camada de líquido iônico em volta da nanopartícula metálica. Para interpretação dessas análises, fez-se o uso do modelo de duas fases na região de Porod, onde o contraste eletrônico é mais evidenciado na interface entre os dois meios. Para utilização desse modelo, assumiu-se a presença de duas fases apenas: uma cristalina, correspondendo às nanopartículas, e uma fase de líquido iônico semi-ordenado.

É importante salientar que este modelo pode ser usado desde que os LI não sejam considerados como agregados estatísticos de ânions e cátions, mas sim, como uma rede tridimensional de ânions e cátions, formando agregados supramoleculares do tipo $[(BMI)_x(X)_{x-n}]^{n+} [(BMI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$, a qual apresenta uma estrutura similar a de um polímero.

Aplicando a função de distribuição interfacial aos dados experimentais, foi possível determinar o grau de organização destes agregados supramoleculares ao redor das partículas. Estes cálculos mostram que os comprimentos moleculares encontrados para os agregados supramoleculares de LI ao redor das partículas metálicas, foram aproximadamente duas vezes maior que o comprimento calculado de uma unidade monomérica de líquido iônico. Para os LI BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.OTf, foi encontrado 2,8, 4,0, e 4,0 nm, respectivamente. Nota que o comprimento molecular estendido obtido de 2,8 nm para BMI.BF₄ é ao redor duas vezes isso do valor calculado por um monomeric unidade de BMI.BF₄. Além disso, o comprimento molecular calculado (AM1) para agrupamentos de supramolecular de [(BMI)₂(BF₄)₃]⁺ e [(BMI)₄(PF₆)₅]⁺ são de 2,4 nm e 4,1 nm, respectivamente.

Esse modelo assume então, que a estabilização de nanopartículas metálicas dispersas em líquidos iônicos se dá pela adsorção de agregados supramoleculares na superfície metálica, formando uma dupla camada desses agregados em torno da partícula metálica¹⁰² (Figura 10).

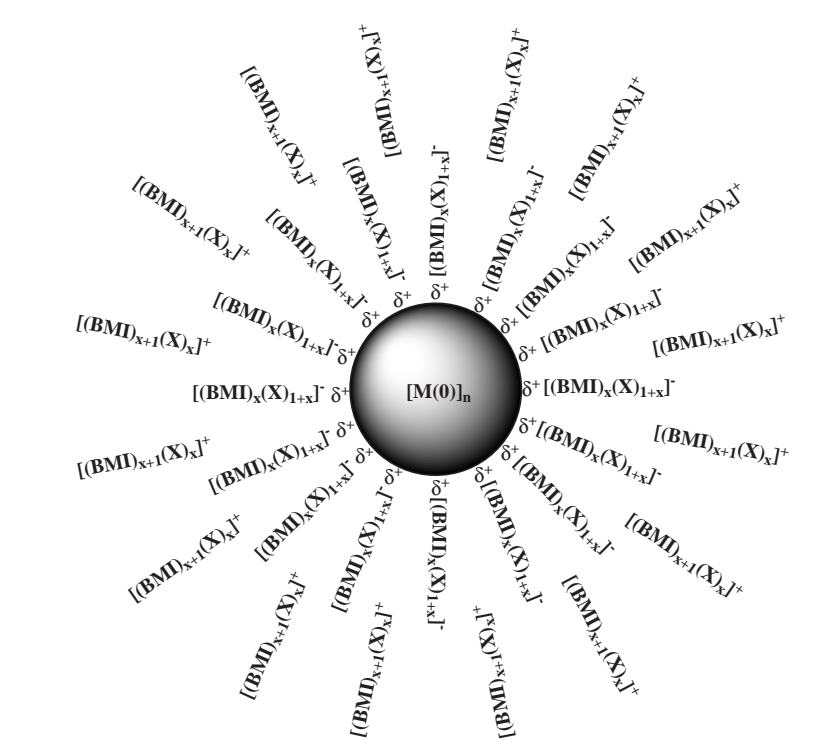


Figura 10. Modelo de estabilização de nanopartículas metálicas por LI.

3.4 Síntese de Nanopartículas

Nanopartículas de metais de transição podem ser sintetizadas por diversos métodos, formando diferentes tipos de partículas com distribuições de tamanho, morfologia e atividades catalíticas variadas. O grande desafio enfrentado pelos grupos de pesquisa, que atuam nessa área, está relacionado à reprodutibilidade de métodos que possibilitem o controle da distribuição do tamanho, estrutura, forma¹⁰⁴ e composição¹⁰⁵ das partículas.

Existem vários métodos, físicos e químicos, para síntese de nanopartículas. Dentre os métodos físicos destaca-se o método por degradação (redução de tamanho por moagem), e o método por deposição de vapor. Dentre os métodos químicos de preparação, cabe destacar: (i) redução de sais de metais de transição, (ii) decomposição térmica e fotoquímica, (iii) redução de ligantes em compostos organometálicos, (iv) síntese através de vapor metálico, (v) síntese eletroquímica e (vi) coprecipitação.

É importante relatar algumas metodologias de grupos considerados pioneiros em estudos mais aprofundados que procuram entender as propriedades físico-químicas das nanopartículas.

- Günter Schmid e colaboradores (Alemanha), em 1981, sintetizaram o nanocluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ¹⁰⁶ (14 Å), que segue a ordem dos números mágicos M_{55} com 1,4 nm de diâmetro. Esta molécula foi sintetizada através da passagem de diborano (B_2H_6), a 50-60 °C, por uma solução de PPh_3AuCl em benzeno. O diborano reduziu o Au(I) para Au(0) e complexou o excesso de fosfina. Um sólido negro foi isolado, o qual continha uma fórmula analítica de $[\text{Au}_{9,2}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_n$; através de medidas de sedimentação por peso molecular eles obtiveram a fórmula molecular aproximada de $\text{Au}_{\sim 55}(\text{PPh}_3)_{\sim 12}\text{Cl}_{\sim 6}$. (Figura 11)

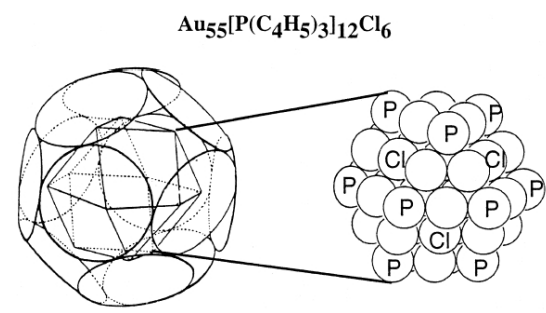


Figura 11. Proposta feita por Schmid para o modelo estrutural de nanopartículas de $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$. A estrutura da esquerda contém o núcleo metálico (cubo-octaédrico) cercado pelos ligantes (fosfinas, indicados pelos círculos) e a direita o núcleo metálico com estrutura fcc (cúbico de face centrada) contendo os ligantes fosfinas e cloretos ligados aos respectivos átomos de ouro. Extraída da referência ¹⁰⁶.

- Ilya Moiseev e seu grupo da *Academy of Sciences*, em Moscou, desenvolveu o cluster metálico com paládio de fórmula aproximada $\text{Pd}_{\sim 561}\text{L}_{\sim 60}(\text{OAc})_{\sim 180}$ e $\text{Pd}_{\sim 561}\text{L}_{\sim 60}\text{O}_{\sim 60}(\text{PF}_6)_{\sim 60}$ (L= 1,10 fenantrolina). Foi um dos primeiros exemplos de nanocluster isolados e redispersos em solução¹⁰⁷. (Figura 12)

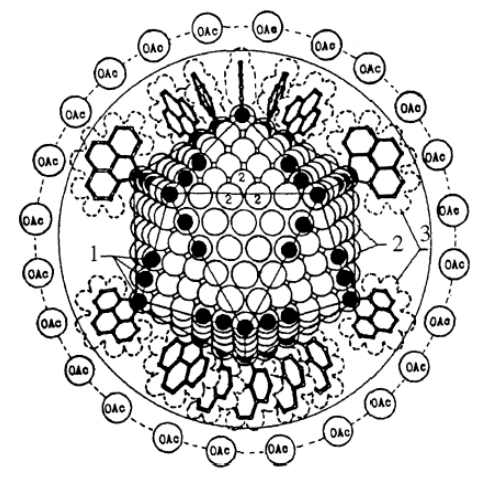


Figura 12. Modelo idealizado por Moiseev para o cluster $\text{Pd}_{\sim 560}\text{fen}_{\sim 60}(\text{OAc})_{\sim 180}$. 1: Os átomos de Paládio estão coordenados aos ligantes fenantrolina; 2: átomos de Pd estão acessíveis para a coordenação com os ânions OAc^- ou moléculas de substrato ou solvente; 3: Superfície formada pelas interações de van der Waals ou ligantes fenantrolina coordenados. Figura extraída da referência ¹⁰⁷.

- Helmut Bönnemann *et al* do *Max Planck Institut*, em *Mulheim*, desenvolveram rotas genéricas para a obtenção de grandes quantidades (alguns gramas) de nanopartículas na faixa de 1-10 nm através da redução de sais metálicos dissolvidos

em THF por hidrotriorganoboratos de tetraalquilamônio. Esta rota pode ser aplicada para a maioria dos metais dos grupos 6 ao 11^{31, 108}.

Uma das vantagens na rota de preparação de nanopartículas proposta por Bönnemann é que o agente estabilizante (NR_4^-) pode ser combinado com o agente redutor, não necessitando a adição de excesso de agente estabilizante ou redutor. Uma vez que o THF é removido, através de pressão reduzida, o metal coloidal é redissolvido e, então, precipitado através da adição de pentano, éter etílico ou etanol, permitindo a obtenção das nanopartículas sob a forma de pó.

Porém, essas nanopartículas isoladas sob a forma de pó não demonstraram nenhuma atividade catalítica como catalisador em solução. Contudo, uma vez imobilizadas em um suporte sólido, como carbono ativado, as nanopartículas tornam-se ativas e com um alto tempo de vida útil. (Figura 13).

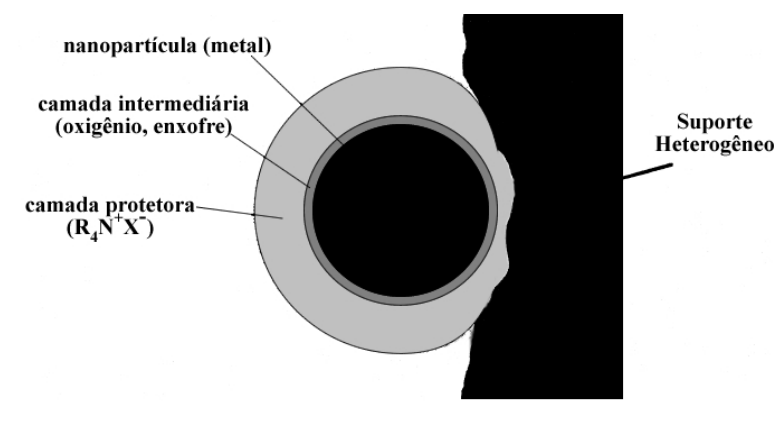


Figura 13. Representação idealizada por Bönnemann para o catalisador heterogêneo formado pela adsorção de nanopartículas em um suporte sólido. Figura extraída e traduzida da referência¹⁰⁹.

Bönnemann publicou também a síntese de nanopartículas de metais de transição que são estabilizadas somente por solventes¹¹⁰. A redução de $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ com $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ em THF, rendeu partículas muito pequenas ($<1 \text{ nm}$) e extremamente oxofílicas. Estas partículas são estabilizadas pelas moléculas de éter presentes na solução (Figura 14).

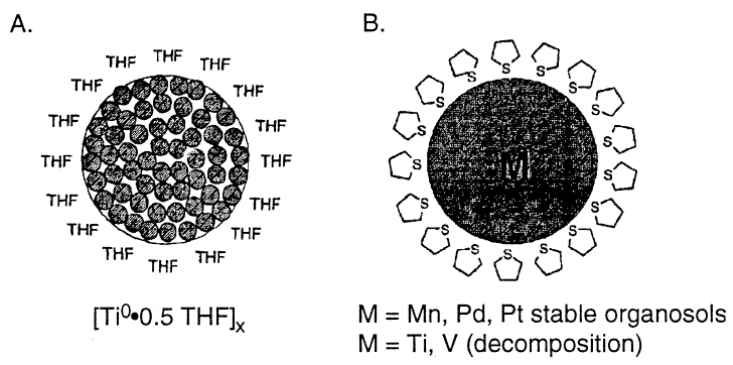


Figura 14. (A) Representação esquemática das nanopartículas solúveis em éter $[\text{Ti}^{0.0.5} \text{THF}]$ sintetizadas por Bönnemann. (B) Representação de nanopartículas de Mn, Pd ou Pt estabilizadas por tetrahidrotiofeno. Estas representações foram extraídas diretamente da referência ².

- Manfred Reetz e seu grupo do *Max Planck Institut*, em *Mülheim*, desenvolveram um eficiente método para a preparação de nanopartículas de metais de transição, com tamanho controlado, baseado em métodos eletroquímicos. Para isso foi utilizada uma célula eletroquímica na qual um ânodo de sacrifício foi usado como fonte de metal e um eletrólito suporte atuando como agente estabilizante de nanopartículas, Reetz publicou em 1994, a síntese de nanopartículas de Pd com diâmetros variando entre 1,4 - 4,8 nm, estabilizadas por $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ e dispersas em uma mistura acetonitrila/THF¹¹¹.
- Richard G. Finke e seu grupo, da *Colorado State University*, realizaram estudos cinéticos e mecanísticos sobre a formação e aglomeração de nanopartículas¹¹².

Finke e seu grupo propõem a estabilização de nanopartículas de Rh (0) e Ir(0) através de polioxoânions e Bu_4N^+ (Figura 16)¹¹³.

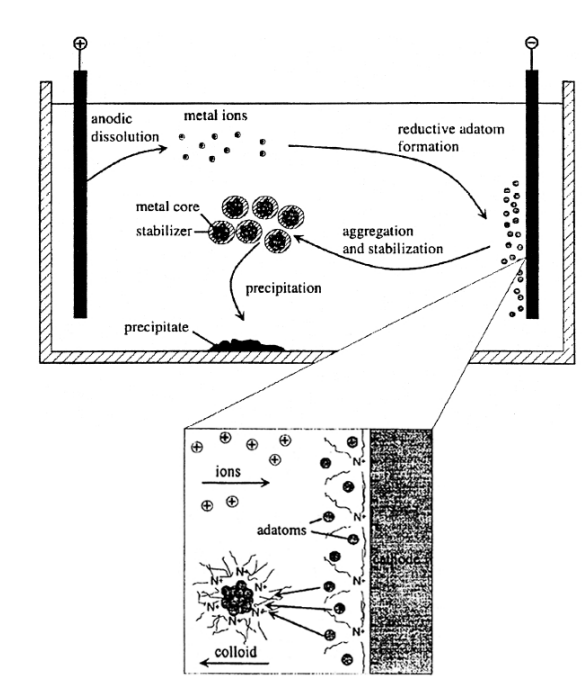


Figura 15. Mecanismo postulado por Reetz et al para a formação de suas nanopartículas sintetizadas pela rota eletroquímica e estabilizadas por sais de amônio quaternário. Figura extraída da referência ².

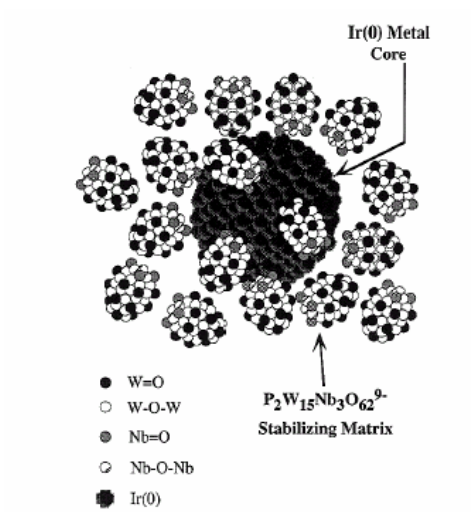


Figura 16. Modelo idealizado da estabilização de nanopartículas de Ir(0) pelo polioxoânion e Bu_4N^+ . Figura extraída da referência ¹¹⁴.

O grupo de pesquisa do laboratório de catálise molecular (LAMOCA) foi pioneiro no uso de líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio na síntese de nanopartículas, com pequenos tamanhos e faixas de distribuição estreitas (Figura

17), para vários metais como: Ir³³, Pt³⁴, Pd³⁵, Ru³⁷, Rh³⁸. Estas partículas imobilizadas em LI apresentam alta atividade catalítica em reações realizadas em sistemas multifásicos.

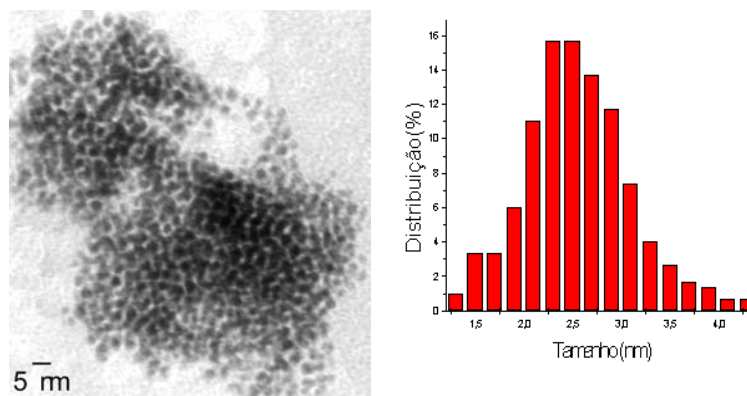


Figura 17. Fotomicrografia das nanopartículas de Rh(0) (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.BF₄ a partir do precursor [Rh(cod)Cl]₂. Figura adaptada da referência ³⁸.

3.5 Nanopartículas de cobalto

3.5.1 Cobalto

O cobalto é um metal duro, ferromagnético, de coloração branca azulada, encontrado em temperatura ambiente no estado sólido.

O nome do metal tem origem das lendas germânicas, **kobalt** (duende ou gnomo), em alemão significa espírito maligno ou demônio das minas. Mineiros da época o chamavam assim pela sua toxicidade e problemas que o mesmo ocasionava: poluía o ambiente e contaminava outros elementos, como prata. Na realidade, os problemas eram provocados por arsênio e enxofre, que são associados ao metal nos minérios.

Segundo as fontes históricas, a data da descoberta do metal é incerta, variando entre 1730 e 1737, quando foi isolado pela primeira vez pelo sueco Georg Brant, embora o metal tenha sido detectado em jóias e peças de cerâmica egípcias, persas e chinesas que remontam ao terceiro milênio a.C.

O cobalto pode ser detectado no sol, em outras estrelas e em meteoritos de ferro, juntamente com o níquel. Constitui apenas 0,001% da crosta terrestre, pode também ser encontrado juntamente com níquel, cobre, ferro e, principalmente, em minérios contendo arsênio, como a cobaltita (AsSCo), a eritrina ((AsO₄)₂Co₃.8H₂O), e a esmaltita (As₂Co). Está presente também no solo e na água do mar e faz parte de moléculas importantes para o metabolismo animal, como a vitamina B₁₂ (cianocobalamina).

Na natureza, é encontrado somente o isótopo de peso atômico 59, mas pode-se obter o isótopo Co⁶⁰ que é radioativo e que constitui a base das bombas de cobalto utilizadas na terapia de câncer.

São conhecidas duas formas alotrópicas do metal, uma com estrutura cristalina hexagonal compacta, estável até 417 °C, e a outra, cúbica de face centrada, estável a temperaturas superiores, sendo que a temperatura de transição entre ambas é de 450 °C. Este apresenta estados de oxidação baixos (+2 e +3), os compostos nos quais o cobalto possui um estado de oxidação de +4 são pouco comuns. Também existem complexos com o cobalto apresentando estado de oxidação -1, [Co(CO)₄]⁻ e +1 [Co(CNR)₅]⁺.

Devido a sua elevada permeabilidade magnética, o cobalto, mesmo em altas temperaturas (temperatura de Curie é de 1388 K), é especialmente empregado na produção de ligas magnéticas, utilização que consome cerca de um quarto da produção mundial. Ele também é utilizado para a produção de superligas usadas em turbinas de gás de aviões, ligas resistentes à corrosão, aços de corte rápido, resistentes a altas temperaturas, matéria-prima na indústria de cerâmica entre outros.

Na indústria química, o cobalto é principalmente utilizado como catalisadores, por exemplo: reações de hidroformilação, reações de ciloadição com inserção de CO (Pauson Khand) e processos Fischer Tropsch para obtenção de hidrocarbonetos.

Na nanotecnologia, além de catalisadores, o cobalto possui várias aplicações: sensores, armazenamentos de dados, baterias, ferrofluidos, biomedicina entre outros.

3.5.2 Síntese de nanopartículas de cobalto

Nanopartículas magnéticas de cobalto, isoladas e livres de óxido, são de difícil obtenção, independentemente do método de síntese, pois o cobalto apresenta

alta reatividade com o oxigênio. Além desta instabilidade ao ar, sua propriedade magnética se torna mais um empecilho para síntese de nanopartículas, pois a atração magnética entre as mesmas acaba formando grandes aglomerados, sendo necessário utilizar estabilizantes para impedir esta atração²³.

Para reações como Fischer Tropsch, por exemplo, o cobalto deve se apresentar na sua forma reduzida para possuir atividade como nanocatalisadores.

No entanto, para obter nanopartículas de cobalto na sua forma reduzida, é necessário realizar a redução do metal *in situ* ou a utilização de surfactantes para impedir sua oxidação.

Nanopartículas de óxido de cobalto ou até mesmo nanopartículas de cobalto revestidas por uma camada de óxido do metal, ou vice-versa, formando estruturas do tipo core-shell, também despertam o interesse na área tecnológica. Devido à estabilidade química e às propriedades magnéticas, as nanopartículas com óxido possuem uma gama de aplicações como: armazenamento de dados, materiais para baterias, catálise, sensores e ferrofluídos.

Segundo a literatura¹¹⁵, nanopartículas de cobalto podem ser obtidas por diversas técnicas: i) redução de sais de cobalto, ii) decomposição térmica, iii) redução de ligantes em compostos organometálicos, iv) através de vapor metálico e v) eletroquímica. Se destacam dentre essas:

- **Redução de sais de cobalto:** A redução pode ser realizada de duas formas: 1) adição de hidretos à soluções de sais de cobalto contendo agentes estabilizantes. 2) passagem de hidrogênio molecular por suportes impregnados com sais de cobalto no estado de oxidação Co^{+2} . A energia necessária para redução do cobalto é relativamente alta, pois seu potencial padrão de redução é de $-0,282\text{ V}$. Sendo assim pode-se inferir que a obtenção de nanopartículas do metal reduzido só é possível em temperaturas elevadas, na maioria dos casos acima dos $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- **Decomposição Térmica:** Este método é considerado o mais fácil para síntese de nanopartículas de cobalto. Essas são obtidas pela simples decomposição de compostos carbonilados de cobalto, como: octacarbonil dicobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) ou dodecarbonil tetracobalto ($\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$), via aquecimento em meios contendo estabilizantes como trioctil-fosfinas e ácido oleico.
- **Redução de ligantes em compostos organometálicos:** A redução de complexos de cobalto do tipo: $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ ou $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ por hidretos

ou hidrogênio molecular, em presença de um meio estabilizante, também resulta em nanopartículas do metal. Porém, na maioria das vezes, os complexos metálicos utilizados são instáveis ao ar, dificultando o processo.

Li e colaboradores prepararam nanopartículas de Co pela redução de CoCl_2 com superhidreto (LiEt_3BH), na presença de trifenilfosfina e ácido oléico a 210°C . As nanopartículas preparadas apresentaram tamanhos médios de 6,5 a 9,5 nm. A variação de tamanho foi obtida pela proporção de fosfina no meio estabilizante. Para nanopartículas com 6,5 nm foi utilizada uma relação de $\text{TPP/AO} = 3:1$, para nanopartículas com 8 nm foi obtida com uma relação de $\text{TPP/AO} = 5:1$ e quando utilizada uma relação de $\text{TPP/AO} = 7:1$ as nanopartículas apresentaram um tamanho médio de 9,5 nm¹¹⁶.

Murray e co-autores também sintetizaram nanopartículas de cobalto com diferentes estruturas pela redução de sais de cobalto a altas temperaturas. A adição de superhidreto (LiEt_3BH) sobre uma solução a 200°C de cloreto de cobalto em dioctil-éter na presença de ácido oléico e trialquil-fosfina resultou na formação de nanopartículas de $\epsilon\text{-Co}$ de 2 a 11 nm^{4, 117, 118}.

O controle do tamanho das nanopartículas foi obtido pela troca da fosfina utilizada. Quando foram utilizadas fosfinas com cadeias longas, obteve-se nanopartículas menores. No entanto, a utilização de fosfinas com cadeias curtas, favoreceu o crescimento das nanopartículas. (Figura 18)

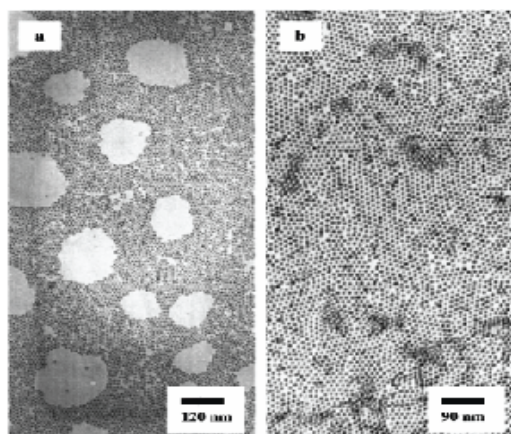


Figura 18. Nanopartículas de Co sintetizadas pela adição de superhidreto (LiEt_3BH) sobre uma solução, de cloreto de cobalto, em dioctil-éter na presença de ácido oléico e trialquil-fosfina a 200°C . Figura extraída da referência ⁴.

Quando aquecidas a 300 °C, sob vácuo, a estrutura das nanopartículas mudou de ϵ -Co para hexagonal (hcp). (Figura 19)

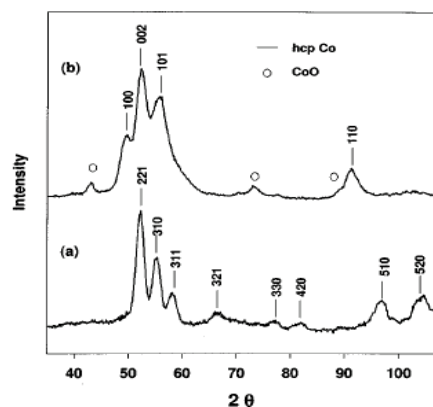


Figura 19. Nanopartículas de cobalto antes (a) e depois (b) de serem aquecidas a 300 °C. Figura extraída da referência ⁴.

Zhao e colaboradores, utilizaram este mesmo método para sintetizar nanopartículas de Co. Porém, o hidreto foi adicionado a uma solução de CoCl_2 em etanol e óleo mineral, dispensando o uso do sal quaternário de amônio, formando nanopartículas com ~ 5 nm de diâmetro¹¹⁹. A figura 20 mostra a imagem de microscopia eletrônica e o histograma destas nanopartículas.

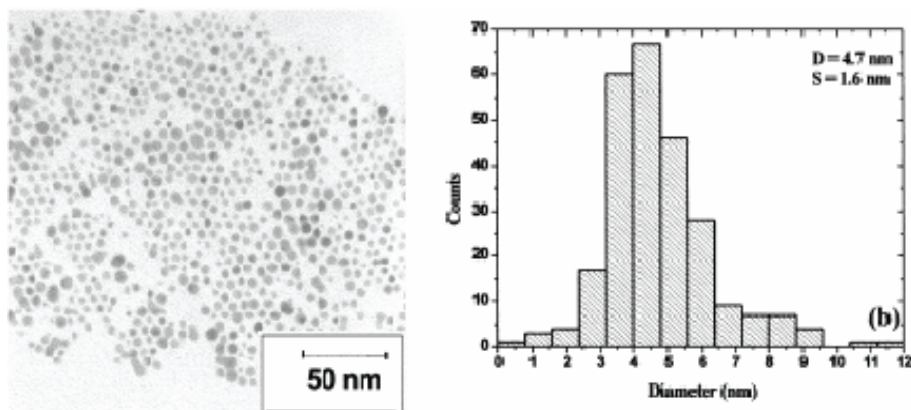


Figura 20. Nanopartículas sintetizadas pela redução de CoCl_2 solubilizado em etanol, em meio a óleo mineral, utilizando NaBH_4 . Figura extraída da referência ¹¹⁹.

Chaudret e colaboradores sintetizaram nanopartículas de cobalto pela hidrogenação de complexos organometálicos, $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ ou $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ via hidrogênio molecular ou hidreto¹²⁰⁻¹²⁵.

Em um dos estudos do autor, o complexo $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ foi dissolvido em THF e submetido a 3 bar de H_2 na presença de polivinilpirrolidina (PVP). Após 10h, a solução foi filtrada e redispersa novamente em THF ou CH_2Cl_2 . As nanopartículas obtidas apresentaram um tamanho médio de 1,5 nm e estrutura fcc. (Figura 21)

O mesmo método foi utilizado trocando o polímero por polifeniloxido (PPO). Neste caso, as partículas estabilizadas por PPO se mostraram aglomeradas, apresentando um tamanho médio de 4,2 nm. (Figura 22)

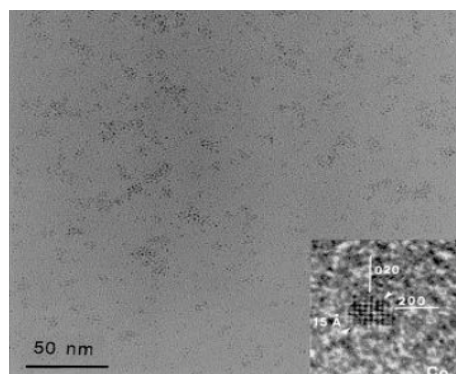


Figura 21. Nanopartículas de Co com diâmetro médio de 1,5 nm, preparadas pela hidrogenação (3 bar H_2) do complexo $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$, na presença de PVP. Figura extraída da referência¹²⁶.

Chaudret também realizou estudos com o mesmo complexo organometálico dispersado em filmes de polímeros (poliestireno ou poli-metilmacrilato). Para a dispersão, os polímeros e o complexo foram solubilizados em solvente (THF ou tolueno), após isso o solvente foi evaporado. A reação de hidrogenação foi realizada a temperatura ambiente com 3 bar de pressão de H_2 , durante dois dias.

A figura 23 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas dispersas no polímero.

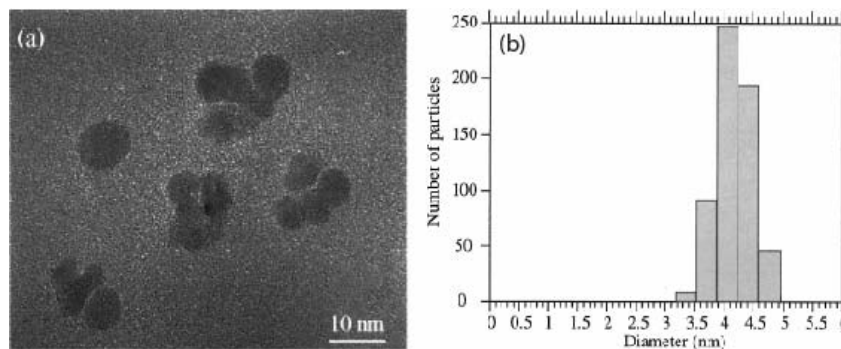


Figura 22. Nanopartículas de Co com diâmetro médio de 4,5 nm, preparadas pela hidrogenação (3 bar H_2) do complexo $Co(\eta^3C_8H_{13})(\eta^4C_8H_{12})$, na presença de PPO. Figura extraída da referência ¹²².

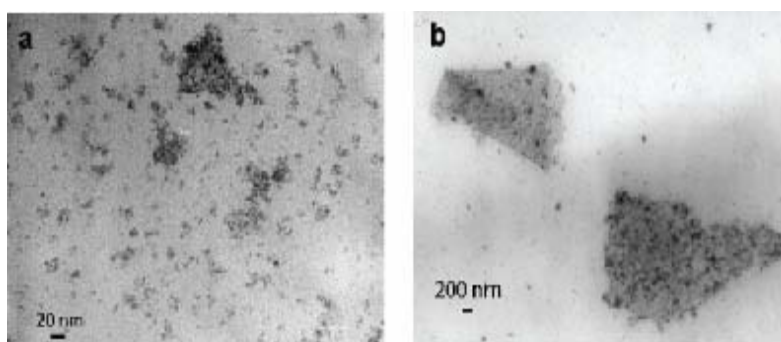


Figura 23. Nanopartículas de Co dispersas em poli-metilmetacrilato. Figura extraída da referência ¹²⁴.

A hidrogenação a 150 °C, do precursor $Co(\eta^3C_8H_{13})(\eta^4C_8H_{12})$ dissolvidos em anisol, na presença de ácido oléico, também é apresentada pelo autor que utilizou o ácido oléico como estabilizante e obteve nanopartículas com diâmetro médio de 2,5 nm e 5 nm. (Figura 24 e 25)

Na obtenção de nanopartículas com 2,5 nm de diâmetro, as partículas foram isoladas somente pela evaporação do solvente. Quando as nanopartículas foram lavadas com pentano, para retirar o excesso de ácido oléico, apresentaram tamanho médio de 5 nm.

O material que foi lavado com pentano apresentou 48,8% de cobalto, enquanto o outro apresentou apenas 10,4% de cobalto.

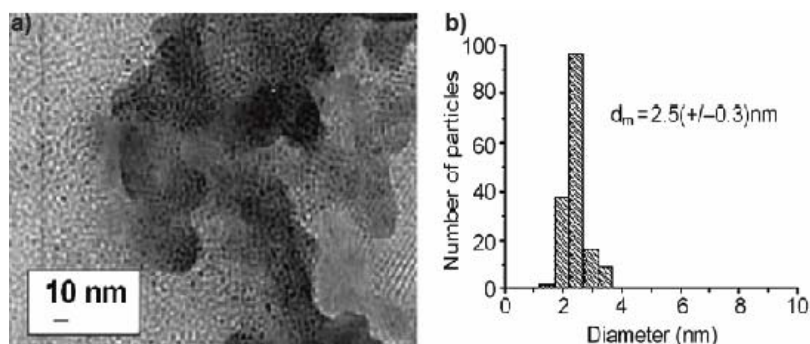


Figura 24. a) nanopartículas de Co preparadas pela hidrogenação do precursor $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ na presença de ácido oléico. b) histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas. Nanopartículas isoladas somente pela evaporação do solvente. Figura extraída da referência ¹²⁵

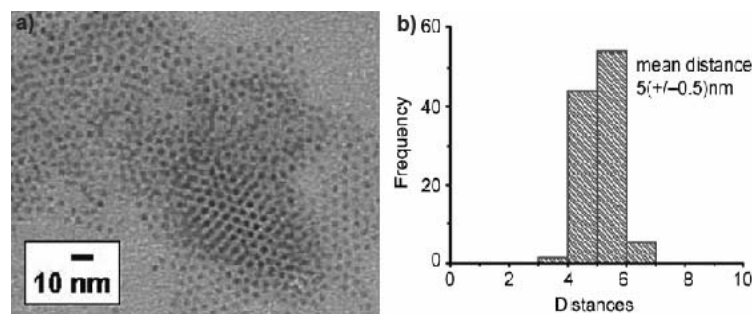


Figura 25. a) nanopartículas de Co preparadas pela hidrogenação do precursor $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ na presença de ácido oléico. b) histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas. Nanopartículas lavadas com pentano. Figura extraída da referência ¹²⁵

Continuando os estudos, Choudret realizou estudos de síntese de nanopartículas de Co pela adição de hidreto de di-isobutil alumínio (DiBAH), sobre os complexos $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ e $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ¹²⁰.

Na figura 26 está representada a imagem de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma das nanopartículas preparadas pela adição de hidretos sobre os complexos.

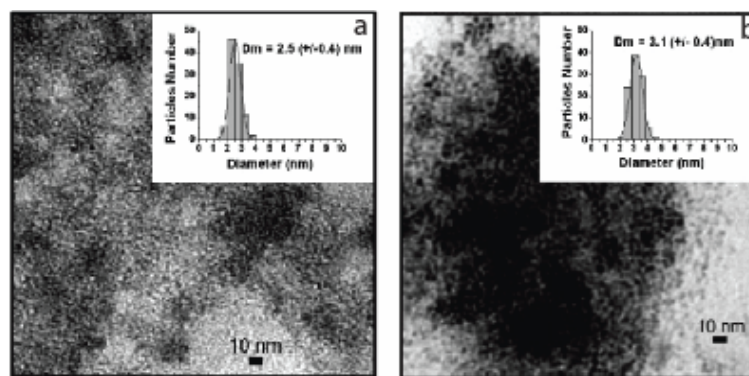


Figura 26. Nanopartículas de Co preparadas pela adição de DiBAH sobre: a) $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ e b) $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Figura extraída da referência¹²⁰

Quando foi utilizado o complexo $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$, as nanopartículas foram obtidas pela adição de um equivalente de DiBAH sobre uma solução do precursor metálico em tolueno e, posteriormente, foi submetido a 3 bar de H_2 por 48h a temperatura ambiente. As partículas obtidas apresentaram um diâmetro médio de $2,5 (\pm 0,4)$ nm.

A adição de dois equivalentes de DiBAH sobre uma solução do complexo $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ em tolueno, a -50 °C, resultou em nanopartículas com diâmetro médio de $3,1 (\pm 0,4)$ nm.

Métodos que utilizam altas temperaturas são constantemente citados na literatura por produzirem nanopartículas com alta dispersão. Isto ocorre porque a nucleação, em altas temperaturas, ocorre de modo praticamente instantâneo. Com isso, os estágios de crescimento e nucleação da partícula ficam bem definidos e separados¹¹⁵.

A decomposição térmica de complexos de cobalto carbonila, é freqüentemente citada na literatura como sendo um dos métodos mais fáceis e acessíveis financeiramente para obtenção de nanopartículas de cobalto. Thomas R. J. sintetizou nanopartículas de cobalto pela decomposição térmica do precursor dicobalto octacarbonila ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) dissolvido em tolueno, na presença de uma mistura de polímeros, metilmetacrilato-etilacrilato-vinil pirrolidina, com relação molar de 33:66:1 e 3% de metil isobutil cetona¹²⁷. A mistura foi refluxada até a formação das partículas. As nanopartículas obtidas apresentaram estrutura do tipo *fcc* com tamanho médio de 20 nm (Figura 27).

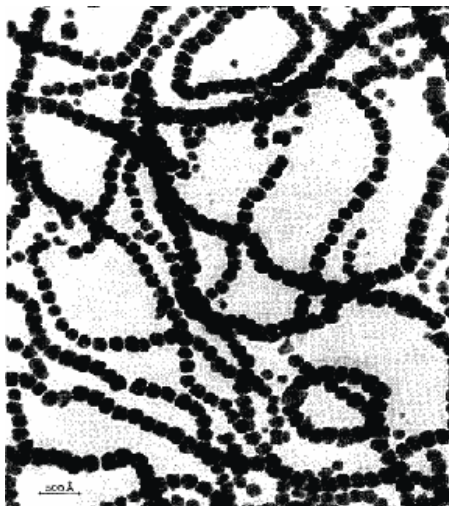


Figura 27. Nanopartículas de Co com tamanho médio de 20 nm. Sintetizadas pela decomposição térmica do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na presença dos polímeros metilmetacrilato-etilacrilato-vinil pirrolidina (33:66:1) e 3% de metil isobutil cetona. Figura extraída da referência ¹²⁷.

Dinega et al. prepararam nanopartículas de cobalto por meio do mesmo método, porém, utilizaram trioctilfosfina (TOPO) como surfactante¹²⁸. As partículas obtidas apresentaram tamanho médio de 20 nm, mas também foi observada a formação de poliedros maiores que 0,1 μm (Figura 28). A estrutura encontrada para as partículas corresponde a ϵ -Co (figura 29).

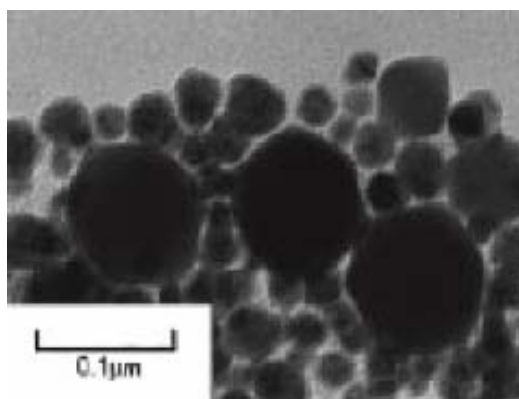


Figura 28. Nanopartículas de Co com tamanho médio de 20 nm. Sintetizadas pela decomposição térmica do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na presença de trioctilfosfina. Figura extraída da referência¹²⁸.

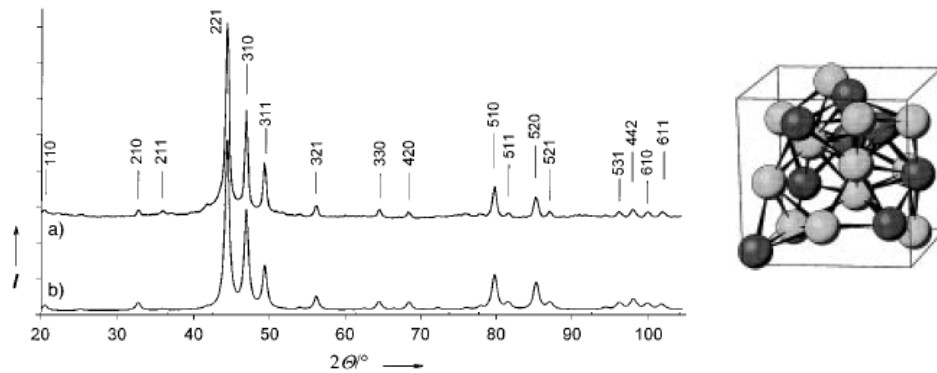


Figura 29. Esquerda: difração de raio-x correspondente a ϵ -Co, a) experimental e b) calculado; Direita: célula unitária para ϵ -Co. Figura extraída da referência¹²⁸.

Alivisatos et al. descreveram a síntese de nanodiscos de cobalto utilizando TOPO e ácido oléico como surfactantes. As nanopartículas são preparadas pela adição de uma solução de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em o-diclorobenzeno sobre uma solução de TOPO e ácido oléico em o-diclorobenzeno a 182 °C. O estudo demonstra a possibilidade de controlar o tamanho das nanopartículas através da relação entre substrato e surfactantes utilizados no processo^{22, 129}.

Além do controle do tamanho, o autor mostra que a estrutura das nanopartículas depende do equilíbrio da reação durante a decomposição do precursor de cobalto carbonila. A figura 30 representa a evolução das estruturas durante o tempo de reação.

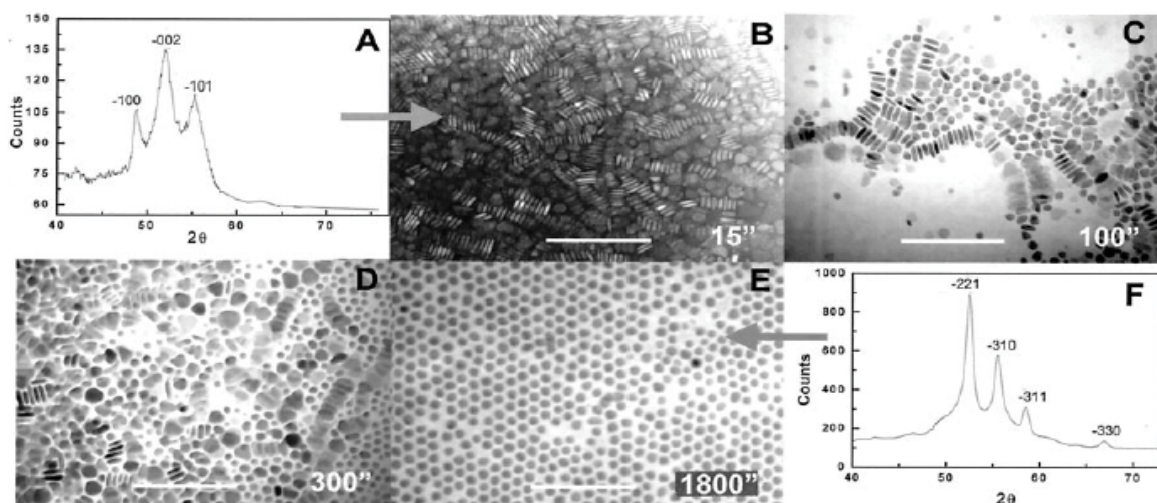


Figura 30. Evolução estrutural, das nanopartículas de Co, durante o tempo reacional. A) DRX de nanodiscos, com estrutura hcp, formados nos 15s de reação; B) MET destes nanodiscos; C) MET com 100s de reação, mistura de nanoesferas e nanodiscos; D) MET com 300s reação; E) MET com 1800s de reação, apresentando somente nanoesferas; F) DRX das nanoesferas da figura (E), confirmando a estrutura ϵ -Co. A barra de referência corresponde a 100nm. Figura extraída da referência²².

Nos primeiros quinze segundos de reação, as nanopartículas estão com estruturas do tipo hcp com morfologia de nanodiscos (Figura 30A). Quando o tempo de reação está nos cem segundos, há uma mistura de nanodiscos com estrutura hcp e nanoesferas com estrutura epsilon (Figura 30C). Somente após 1800s as nanopartículas se apresentam todas esféricas com estrutura epsilon (Figura 30E).

O controle do tamanho das nanopartículas foi possível variando a relação entre o precursor de cobalto e os surfactantes, TOPO e ácido oléico. A figura 31 apresenta as imagens de microscopia eletrônica do estudo realizado utilizando uma quantidade fixa de TOPO e ácido oléico de 0,1g e 0,2 mL, respectivamente, e variando somente a quantidade de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

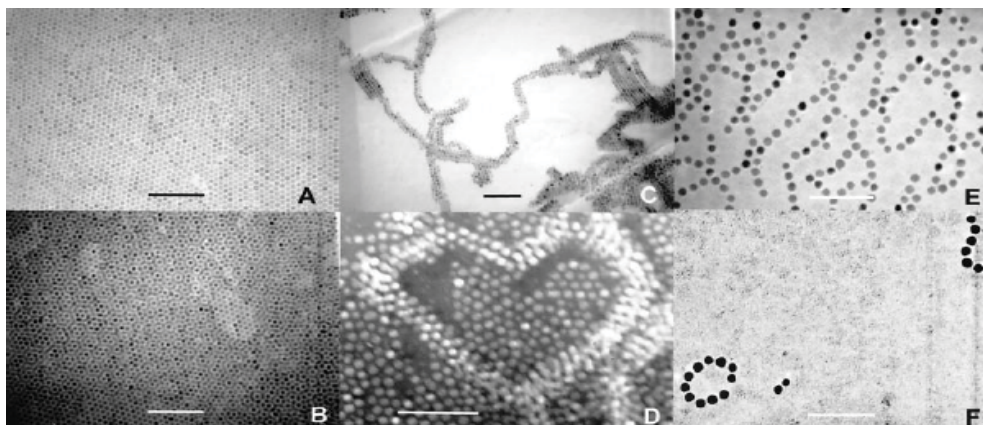


Figura 31. Tamanho das nanopartículas de Co; A) e B) 10nm utilizando 0,45g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; C) e D) 12 nm utilizando 0,54g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; E) e F) utilizando 0,64g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. A barra de referência corresponde a 100nm. Figura extraída da referência²².

Bönnemann et al. utilizaram o método de decomposição térmica de precursores de cobalto carbonila para sintetizar nanopartículas estáveis ao ar. Para isso, utilizaram triálquil alumínio como surfactante, dissolvido em tolueno. O estudo mostra que o tamanho da cadeia alquílica do surfactante influencia no tamanho das nanopartículas¹³⁰. Na figura 32 estão representados a imagem de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de distribuição do diâmetro das nanopartículas, apresentando um tamanho médio de 10nm ($\pm 0,1$), utilizando o $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ como surfactante em uma proporção de 1:10 (Al:Co).

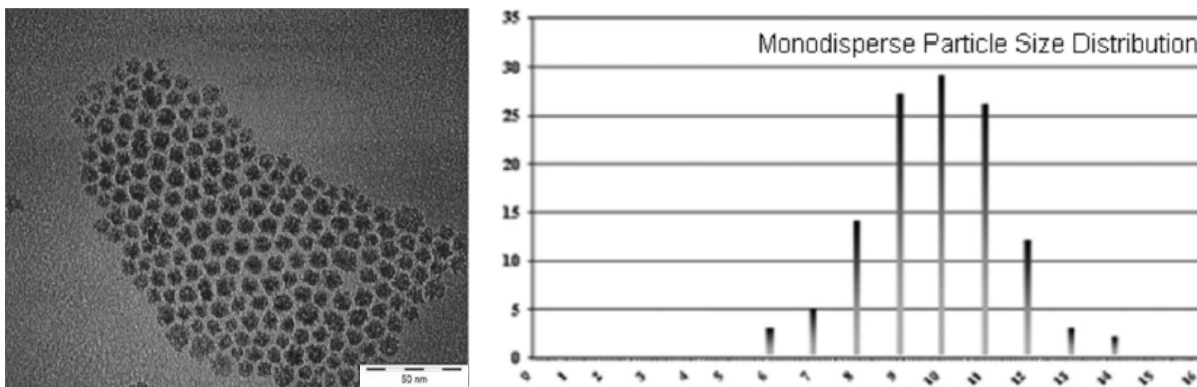


Figura 32. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 18h, utilizando o $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ como surfactante em uma proporção de 1:10 (Al:Co). Figura extraída da referência ¹³⁰.

A tabela 4 mostra que quanto maior a cadeia alquílica do surfactante, maior será a nanopartícula.

Tabela 4. Dependência do tamanho da nanopartícula com o surfactante utilizado

AlR_3	d (nm)
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	3 – 4,5
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	6,5 – 8,5
$\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$	8,5 – 10,5

Em suma, foram apresentados métodos de síntese e caracterização de nanopartículas de cobalto dos principais artigos desenvolvidos até o momento.

3.6 Magnetismo

Os momentos magnéticos dos átomos se originam dos momentos angulares orbital e de spin dos elétrons que, somados, resultam na magnetização do material. Os materiais podem ser classificados em três grupos principais: diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, dependendo do comportamento da magnetização resultante em resposta à ação de um campo magnético.

Diamagnetismo: comportamento característico de determinados tipos de materiais que se caracterizam pelo fato de serem ligeiramente repelidos por campos magnéticos fortes. Este comportamento justifica-se pelo fato dos elétrons

apresentarem uma tendência a se agruparem em pares com spins orientados em direções opostas, sabendo que cada par tem um spin total nulo; conseqüentemente, a maior parte dos átomos com número par de elétrons possui um spin total nulo, fazendo com que o campo de indução magnética induzido seja oposto ao campo externo, resultando em uma repulsão do campo externo.

Paramagnetismo: Materiais paramagnéticos caracterizam-se por apresentarem elétrons desemparelhados e ordenados aleatoriamente. São fracamente atraídos por ímãs e alinham-se paralelamente quando aplicados a um campo externo.

Ferromagnetismo: Materiais ferromagnéticos possuem elétrons desemparelhados, e geralmente, apresentam magnetização nula, pois os domínios são orientados aleatoriamente. Porém, ao aplicar um campo magnético nesse material, os domínios se orientam no mesmo sentido e a amostra passa a ter uma magnetização não nula. Mesmo que o campo externo seja retirado, a amostra, ainda assim, apresentará uma magnetização não nula.

3.6.1 Nanomagnetismo

O nanomagnetismo é a área de pesquisa em Física que trata das propriedades magnéticas dos objetos na escala nanoscópica e mesoscópica. O nanomagnetismo engloba o estudo das propriedades e aplicações do magnetismo de nanopartículas isoladas, nanofios, filmes finos e multicamadas e amostras magnéticas volumosas que incorporam partículas nanoscópicas. Materiais que contêm partículas, filmes e outras estruturas em escala nanoscópica são freqüentemente classificados como materiais nanoestruturados.

Atualmente, grande atenção tem sido dada a sistemas magnéticos nanoestruturados, pois comportamentos magnéticos distintos podem ser observados com a variação da morfologia das nanopartículas ou ainda com o tipo de material utilizado para estabilizar as mesmas. Os estudos sobre nanomagnetismo despertaram grande interesse tanto na ciência básica quanto na aplicação tecnológica desses materiais como por exemplo, sistemas magnéticos de gravação, leitura e armazenamento de informação. Recentemente essas nanoestruturas magnéticas têm sido utilizadas em larga escala na biomedicina, para liberação controlada de drogas, separação de proteínas, tratamento de tumores com hipertemia ou ainda em imagens por ressonância magnética^{9-12, 131}.

A propriedade magnética de nanopartículas está associada não só ao tamanho das partículas, mas também ao sistema cristalino e às interações em sua superfície.

Nanopartículas com diâmetro muito pequeno, geralmente menor que 20nm, não possuem distinção de domínios magnéticos e tendem a se ordenar magneticamente; quando isso ocorre, as partículas são conhecidas como monodomínios. No interior dessas partículas, o material magnético permanece espontaneamente magnetizado em uma só direção. Nesse caso, o momento magnético total pode ser representado por apenas um vetor (a soma de todos os momentos atômicos).

Se as partículas monodomínios tiverem um volume menor do que um dado volume crítico V_c , a energia térmica (KT) será maior do que a energia potencial E_B , necessária para inverter o campo magnético. Neste caso, as partículas irão se comportar como superparamagnetos, a orientação dos seus momentos magnéticos não será estável e o seu comportamento magnético será descrito pela função de Langevin¹³².

As partículas com volumes muito maiores do que V_c (mas ainda monodomínios) terão uma magnetização com orientação estável ou estacionária e sua curva de magnetização será descrita pelo modelo Stoner-Wohlfarth¹³³. No regime Stoner-Wohlfarth, os momentos atômicos individuais giram de forma homogênea ou coerente, sob a ação do campo aplicado H de tal modo que os momentos locais permanecem paralelos durante a rotação. Essa rotação normal da magnetização é chamada *rotação de Néel*. Por outro lado, em pequenas partículas que têm liberdade para girar como um todo, podemos observar rotações mecânicas, que são freqüentemente chamada de rotação de Brown. Este último fenômeno torna-se significativo, por exemplo, em sistemas de partículas magnéticas em suspensão (*ferrofluidos*).

As partículas maiores, por sua vez, são multidomínios e mudam sua magnetização rearranjando sua estrutura de domínios; em outras palavras, a magnetização varia devido ao movimento das paredes de domínios, ou às mudanças na topologia dos domínios.

Uma grandeza importante no magnetismo e que varia com o tamanho das partículas é o campo coercivo H_c que pode ser utilizado para caracterizar os diferentes regimes magnéticos. Isto está mostrado esquematicamente na figura 33,

na qual H_c está representado em função do diâmetro da partícula. Campo coercivo e coercividade são sinônimos e também se emprega a expressão força coerciva para a medida que se obtém quando se tenta medir o campo coercivo a partir de uma curva de magnetização na qual não se atinge a saturação. O campo coercivo é usualmente definido como o campo na direção oposta à magnetização, para o qual $M = 0$. Em uma definição mais precisa, seria o campo magnético para o qual a maioria das partículas invertem a sua magnetização.

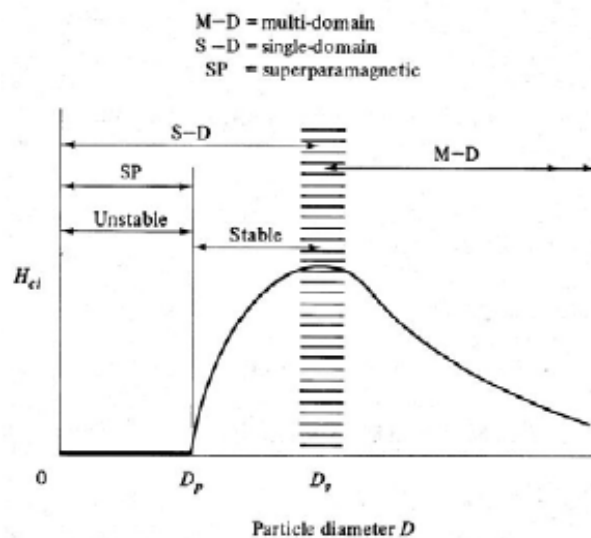


Figura 33. Dependência do campo coercivo com o tamanho da partícula. Figura extraída da referência¹³⁴.

Sendo assim, o campo coercivo, pode variar em função do tamanho das partículas magnéticas. Esta dependência está mostrada de forma esquemática na Fig. 33. Três regiões podem ser identificadas no gráfico: 1) para diâmetros muito pequenos, o momento magnético não é estável, e portanto $H_c = 0$ (tipicamente abaixo de $D_c \approx 3$ nm); 2) para um diâmetro intermediário (tipicamente para $3 \text{ nm} < D < 10$ nm), o momento é estável e a coercividade cresce com D , e finalmente, 3) para diâmetros maiores, (tipicamente acima de vários μm), o regime é de multidomínio e a coercividade cai com o aumento de D .

3.6.2 Superparamagnetismo

O termo superparamagnetismo foi primeiramente utilizado para descrever sistemas de grãos ferromagnéticos em 1959, por Bean e Livingston. Uma partícula,

a uma dada temperatura, é superparamagnética se o seu tempo de relaxação (τ) é menor que o tempo de medida experimental (t_m). A temperatura onde $\tau = t_m$ é chamada de temperatura de bloqueio (T_B) e depende da técnica utilizada (tempo de medida) e então para $T > T_B$ o comportamento superparamagnético é observado.

O tempo de relaxação τ_0 é usualmente tomado como igual a 10^{-9} s. A frequência de inversão da magnetização (ou chaveamento) é dada por:

$$\nu = \tau_0^{-1} e^{-(KV/k_B T)} \quad \text{Eq. 2}$$

onde K corresponde à constante de anisotropia magnética, V ao volume da partícula e k_B é a constante de Boltzmann.

O tempo de relaxação é dado por uma equação da forma

$$\tau = \tau_0 e^{(E_B/k_B T)} \quad \text{Eq. 3}$$

conhecida como Lei de Néel-Arrhenius¹³⁵.

No caso em discussão, $E_B = KV$; é possível notar que τ depende exponencialmente tanto de V como de T . O comportamento magnético observado de uma partícula magnética depende da escala de tempo da medida. Para técnicas espectroscópicas o tempo de medida é tomado como $t_m = 100$ s. Se o tempo de relaxação τ for mais curto do que t_m , a magnetização medida é zero, e diz-se que a partícula está no regime superparamagnético. Se o oposto acontece (isto é, $\tau > t_m$), a partícula está em um regime bloqueado, e uma magnetização não-nula é observada. Portanto, dependendo da relação entre o tempo de relaxação τ e o tempo de medida t_m temos:

Para $\tau < t_m$ → regime superparamagnético

Para $\tau > t_m$ → regime bloqueado (ferromagnético)

Ou seja, para medidas a altas temperaturas ou partículas com volumes pequenos, $k_B T \gg \Delta E$, diz-se que a partícula se encontra no estado superparamagnético. Por outro lado, se $k_B T \ll \Delta E$, τ é maior que o tempo de medida, a magnetização da partícula permanece no mesmo estado de mínimo local de energia, e esta partícula é dita bloqueada.

Partindo da Lei de Néel-Arrhenius, obtemos a equação:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + KV/k_B T \quad \text{Eq. 4}$$

Partindo desta equação podemos obter o volume crítico V_c para uma temperatura T , usando $t_m = 100$ s e $\tau_0 = 10^{-9}$ s:

$$V_c \approx 25k_B T/K \quad \text{Eq. 5}$$

Ou o diâmetro crítico,

$$D_c = (6\pi/V_c)^{1/3} \quad \text{Eq. 6}$$

O volume crítico V_c representa o volume abaixo do qual, a uma dada temperatura, um experimento detecta a amostra em regime superparamagnético.

A temperatura de bloqueio é dada por

$$TB \approx KV/25k_B \quad \text{Eq. 7}$$

A relação entre o tamanho da partícula e o tempo de relaxação pode ser melhor visualizada na tabela 5, onde pode-se observar a grande variação de t para uma mudança de menos de 50% de diâmetro da partícula.

Tabela 5. Relação entre diâmetro de nanopartículas e tempos de relaxação

D_c (nm)	τ (s) ^a
6,8	10^{-1}
9,0	$3,2 \times 10^9$ (100 anos)

^a τ a temperatura ambiente

3.6.3 EXCHANGE BIAS

Dispositivos magnéticos são amplamente aplicados em sistemas de leitura, na armazenagem de informação dentre os quais destacam-se os que utilizam grãos magnéticos. Sendo que, para isso, a redução de tamanho das partículas para ordem de nanômetros teve um grande impacto, aumentando a capacidade de armazenagem de informação.

Porém, a constante busca pelo aumento da densidade de armazenamento esbarra na dificuldade de superar o limite superparamagnético. Acima deste limite, a estabilidade da orientação da magnetização das partículas, que determina os “bites” de armazenamento, é perdida. Este fenômeno ocorre pelo fato de que a redução de tamanho das partículas implica uma menor quantidade de energia (E_B) para ativá-las termicamente. Esta instabilidade presente na região superparamagnética determina o volume mínimo de uma partícula, onde nenhuma informação permanece armazenada de forma estável no interior da partícula. Assim, a densidade de

armazenamento fica restrita ao tamanho mínimo das partículas cujo limite superparamagnético permanece acima da temperatura ambiente.

Para postergar tal limite uma das possíveis alternativas é manter as partículas bloqueadas, ancorando a magnetização das mesmas. Isto pode ser obtido acoplando-se materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, formando uma energia de polarização de troca adicional na interface, conhecida como “Exchange bias”.

Este fenômeno foi presenciado primeiramente por Meiklejohn e Bean, em 1956 no estudo de um sistema de partículas de cobalto recobertas por CoO de aproximadamente 20 nm¹³⁶. A anisotropia magnética obtida nestas partículas foi atribuída à interação entre o núcleo ferromagnético (Co) com os momentos antiferromagnéticos (CoO) da superfície da partícula. (Figura 34)

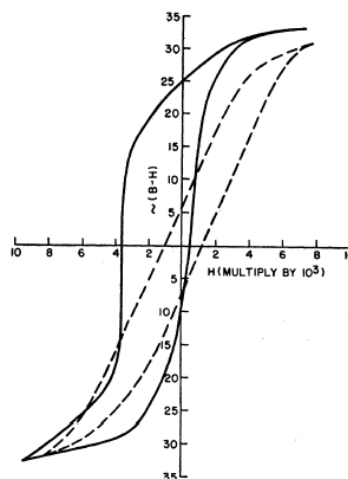


Figura 34. Magnetização realizada à 77 K em nanopartículas Co recobertas com CoO (linha tracejada) – sem Exchange Bias; (linha contínua) – com Exchange Bias. Figura extraída da referência¹³⁶.

Nogués et al. realizaram estudos em nanopartículas de cobalto com diâmetro médio de 4,7 nm (Figuras 35 e 36), sendo que a camada de óxido de cobalto é ~ 1 nm¹³⁷. Os autores descrevem o fenômeno de Exchange Bias e relatam que conseguiram manter o estado magnético “aprisionado” até a temperatura de transição do óxido de cobalto (temperatura de Néel = 290 K).

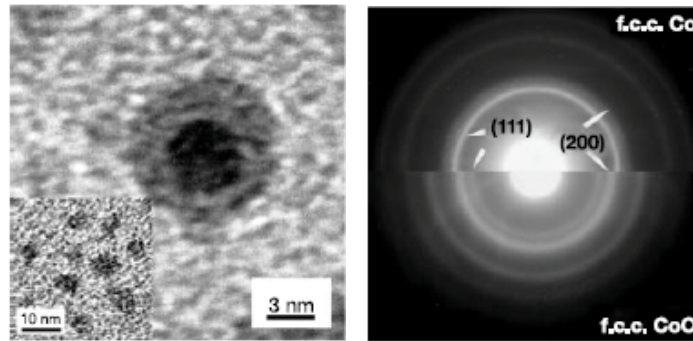


Figura 35. Esquerda, MET de uma única nanopartícula de Co recobertas com CoO; direita, difração de elétrons comprovando ambas as estruturas. Figura extraída da referência¹³⁷.

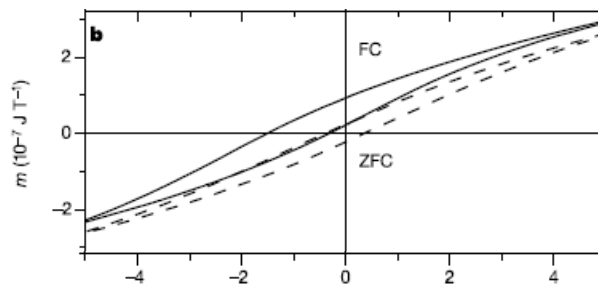


Figura 36. Magnetização realizada à 4,2 K das nanopartículas de Co recobertas com CoO, mostrando a troca Exchange bias. Figura extraída da referência¹³⁷.

3.7 Processo Fischer-Tropsch

A reação entre o monóxido de carbono e hidrogênio molecular para gerar hidrocarbonetos e compostos oxigenados, também conhecida como processo Fischer-Tropsch (FT), começou a ser estudada há aproximadamente 80 anos.

Esse processo foi desenvolvido na Alemanha por Franz Fischer e Hans Tropsch, no *Kaiser Wilhelm Institute*. O processo consiste na reação do gás de síntese, que pode ser obtido através do carvão, do gás natural ou até mesmo de biomassa, para a produção de uma gama de produtos com valores comerciais: eteno, propeno, α -olefinas, parafinas, cetonas, álcoois, aldeídos e ceras (Figura 37).

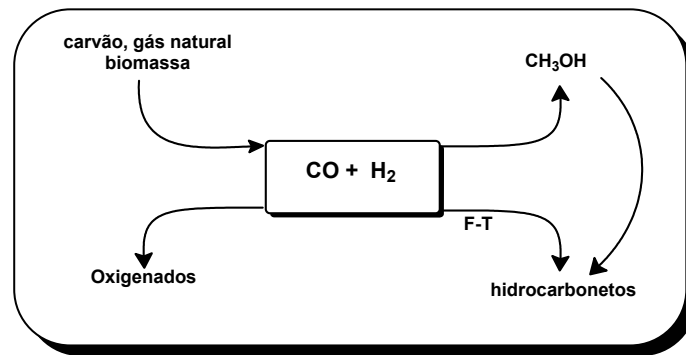


Figura 37. Esquema demonstrando o Processo GTL (*Gás-To-Liquid*).

O processo FT foi muito utilizado pela Alemanha e pelo Japão, durante a Segunda Guerra Mundial para produzir combustível e hidrocarbonetos em geral. Nesse período, a produção de combustível sintético anual da Alemanha alcançou mais de 124.000 barris por dia, sendo realizada em 25 plantas, atingindo aproximadamente 6,5 milhões de toneladas em 1944[†].

Atualmente, a converção de gás de síntese em hidrocarbonetos, conhecida como GTL (*Gás-To-Liquid*) tem se destacado na área petroquímica, pois essa fonte de energia sintética caracteriza-se pela possibilidade de produzir combustível isento de enxofre, o que possibilita minimizar o impacto ambiental e uma resposta às previsões de escassez de petróleo no mundo, tornando-se uma fonte alternativa de energia. Esse processo já é utilizado para produzir combustível em países nos quais a reserva de petróleo é escassa¹⁷.

[†] Internet: <http://www.fischer-tropsch.org> (24/07/2006)

Inicialmente a reação de hidrogenação do monóxido de carbono foi proposta usando catalisadores de ferro e cobalto, porém estudos mostram que vários metais de transição podem ser utilizados como catalisadores: cobalto, ferro, rutênio, níquel, irídio, platina e paládio. Estudos realizados por Vanice e colaboradores mostram que o peso molecular médio dos hidrocarbonetos, produzidos por processo FT, decresce conforme o catalisador utilizado no processo, na seguinte ordem: Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd. Porém, somente Ru, Fe, Co e Ni possuem características catalíticas para serem utilizados comercialmente¹³⁸. Entretanto, quando catalisadores de níquel são utilizados, a produção de metano aumenta substancialmente. Catalisadores de rutênio são muito caros, além disso, suas reservas mundiais não são suficientes para utilização comercial. Sendo assim, ferro e cobalto, continuam sendo utilizados como catalisadores de processo FT para síntese de hidrocarbonetos.

Catalisadores de cobalto são mais caros que os de ferro, porém são mais resistentes à desativação. Em temperaturas relativamente baixas (200 – 250 °C), a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, que será especificada a seguir (**seção 3.7.2.1**), é de 0,94 para cobalto e de 0,95 para ferro¹³⁹⁻¹⁴¹. A reação gás – água ocorre de modo mais significativo em processos utilizando catalisadores de ferro; além disso, o ferro é mais sensível à água do que o cobalto. Catalisadores de ferro produzem mais olefinas e podem ser utilizados a diferentes pressões, temperaturas (acima de 340 °C) e relações H₂/CO (0,5 – 2,5) e, por conseguir operar a baixas relações de H₂/CO, catalisadores de ferro são considerados ideais para processos FT que utilizam biomassa como fonte de gás de síntese.

Catalisadores de cobalto, por sua vez, não são tão flexíveis a pressões e temperaturas; quando utilizados a altas temperaturas acabam produzindo muito metano. Na tabela 6 pode-se observar algumas características de ambos catalisadores, onde são apresentadas as vantagens e desvantagens de cada metal.

Catalisadores de ferro são utilizados em processo FT a altas temperaturas (HTFT – high temperature FT – 300 - 340°C)¹⁴² para produzir hidrocarbonetos na faixa de C₁ a C₁₅. Este processo é utilizado principalmente para produzir combustíveis leves e também vários produtos como: α-olefinas, álcoois, ácido acético, e cetonas (dimetil-cetona, metil-etil-cetona e metil-isobutil-cetona).

Tabela 6. Comparação de catalisadores de Fe e Co para processo FT¹⁴³

Parâmetros	Cobalto	Ferro
Custo	Mais caro	Barato
Tempo útil	Resistente a desativação	Baixa resistência (coque, depósito de carbono, carbetos)
Probabilidade de crescimento da cadeia	Máx. 0,94	Máx. 0,95
Reação gás-água	Não é significativa	Significante
Tolerância a enxofre	<0,1 ppm	<0,2 ppm
Flexibilidade (Temperatura e pressão)	Pouco flexível. Influência na seletividade	Flexível, baixa formação de CH ₄ a temperaturas altas
Resistência ao atrito	Resistente	Baixa resistência
Relação H ₂ /CO	~2	0,5 – 2,5

Para processo FT realizado a baixas temperaturas (LTFT – low temperature FT – 200 - 240°C), tanto o ferro quanto o cobalto podem ser utilizados como catalisadores¹³⁹⁻¹⁴¹. O processo LTFT visa a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia longa obtendo como principais produtos combustíveis como: diesel equerosene, sendo ambos livres de enxofre e α -olefinas. Também são obtidos lubrificantes e ceras, pois neste processo os produtos podem atingir cadeias carbônicas de até 100 carbonos (C₁ - C₁₀₀).

O espectro de produtos do processo FT apresenta uma complexa mistura de produtos, contendo hidrocarbonetos lineares e ramificados além de oxigenados. (tabela 7)

Tabela 7. Produtos formados no Processo FT

Reações principais	
1. Parafinas	$(2n + 1)H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
2. Olefinas	$2nH_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
3. Reação gás - água	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
Reações Paralelas	
4. Álcoois	$2nH_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+2}O + (n - 1)H_2O$
5. Reação de Boudouard	$2CO \longrightarrow C + CO_2$
Modificação do catalisador	
6. Oxidação/redução	a) $M_xO_y + yH_2 \rightleftharpoons yH_2O + xM$ b) $M_xO_y + yCO \rightleftharpoons yCO_2 + xM$
7. Formação de coque	$yC + xM \rightleftharpoons M_xC_y$

3.7.1 Mecanismos da reação do processo FT

Embora o processo FT seja conhecido há 80 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido e, por isso, é tema de estudos em diferentes grupos de pesquisa do mundo¹⁴³⁻¹⁵³. Dentre os mecanismos encontrados na literatura, existem três que são citados mais frequentemente: mecanismo via carbênio, via hidroxicarbênio e via inserção de monóxido de carbono. A reação do processo FT pode ser considerada como uma reação de polimerização e os mecanismos citados acima obedecem aos mesmos passos reacionais: 1. adsorção; 2. iniciação da cadeia; 3. crescimento da cadeia; 4. terminação da cadeia; 5. desorção do produto; 6. readsorção para prosseguir a reação.

Várias espécies intermediárias, resultantes da adsorção de reagentes, são propostas para descrever a iniciação e o crescimento da cadeia¹⁵⁴. A figura 38 apresenta espécies observadas na superfície do catalisador durante a reação do processo FT: reagentes adsorvidos (1, 2, 3, 4, 5); intermediários contendo oxigenados (6, 7, 8) e/ou contendo hidrocarbonetos (9, 10, 11, 12).

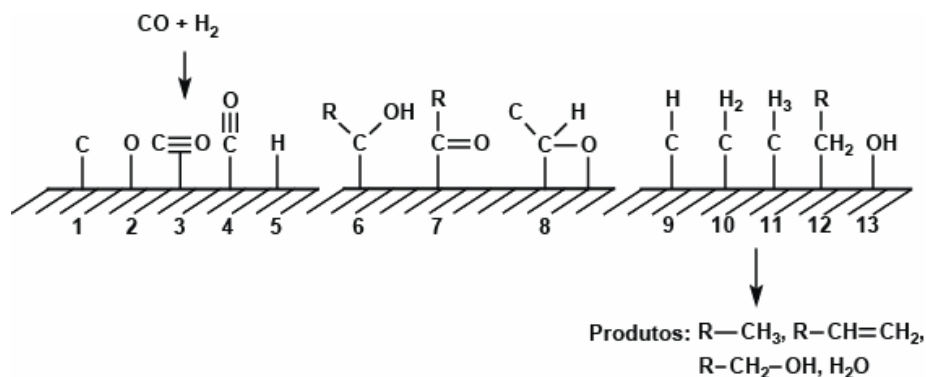


Figura 38. Espécies quimisorvidas na superfície do catalisador durante a reação FT. Adaptada da referência ¹⁵⁴.

3.7.1.1 Mecanismo via hidroxicarbeno

Este mecanismo sustenta a idéia de que o crescimento da cadeia carbônica começa com a formação de hidróxicarbeno¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ (CHOH). Os hidroxicarbenos podem ser formados pela hidrogenação parcial do CO adsorvido na superfície do catalisador. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos por dessorção e de hidrocarbonatos por eliminação do grupo OH pelo hidrogênio.

Estudos mostram que a adição de álcoois durante a reação FT, conduz à participação destes no crescimento da cadeia¹⁵⁸. Entretanto, a adsorção desses álcoois e a participação dos intermediários resultantes do processo de crescimento da cadeia não evidenciam que espécies contendo oxigênio são responsáveis pelo crescimento da mesma, na superfície do catalisador. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbenos eletrofilicas não é evidente.

3.7.1.2 Mecanismo via inserção de CO

Este mecanismo foi primeiramente proposto por Picheler e Schulz em 1970¹⁵⁹. Com base em complexos organometálicos, o mecanismo adota a idéia que o crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonílico na ligação metal-alquila¹⁶⁰.

Admitindo que a superfície ativa, durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a reação FT.

Estudos comprovam que a inserção de CO em complexos metal-alquila ocorre em complexos de Fe e complexos de Ru. Porém, a inserção de metileno, de acordo com o mecanismo via carbeno, que será discutida a seguir, também é reportada para sistemas organometálicos¹⁶¹. Ainda não há evidência experimental para que a inserção de CO possa ser considerada como mecanismo fundamental para formação de hidrocarbonatos durante a reação FT.

3.7.1.3 Mecanismo via carbeno

Este mecanismo sustenta a idéia de que espécies como: CH (9), CH₂ (10) e CH₃ (11) são formadas pela hidrogenação do carbono após a dissociação do CO adsorvido¹⁶²⁻¹⁶⁴. O crescimento da cadeia ocorre pela inserção desses monômeros, na ligação metal-carbono (12). A terminação da cadeia ocorre pela abstração de um hidrogênio para dar origem a olefinas ou pela inserção de um CH₃, ou hidrogênio, formando parafinas.

A presença de metileno na superfície dos catalisadores de Ru/SiO₂¹⁶⁵, Co¹⁶⁶, Ni/SiO₂, Ru/Al₂O₃^{167, 168} e Fé/Al₂O₃¹⁶⁹ foi evidenciada por técnicas utilizando marcadores isotópicos. Muitos autores mencionam esse mecanismo no qual a formação de metileno é obtida pela hidrogenação do CO dissociado^{16, 162, 170}. Porém, como citado anteriormente, o metileno pode ser formado pela dissociação de espécies enólicas (CHOH) que, por sua vez, são provenientes da hidrogenação do CO não dissociado.

O mecanismo via carbeno CH₂ é considerado o mais plausível^{167, 171-173} para explicar a formação de hidrocarbonetos na reação FT. Na tabela 8, encontram-se as reações elementares propostas para a formação de hidrocarbonetos lineares^{157, 162, 174-176}.

As olefinas formadas durante a reação podem ser readsorvidas na superfície do catalisador e reagir novamente. Após readsorvidas, as olefinas podem sofrer novas inserções de grupamentos alquilas, dando continuidade ao crescimento da cadeia, hidrogenação para formação de parafinas ou serem isomerizadas, formando ligações duplas internas^{177, 178}. A figura 39 apresenta os mecanismos propostos por Shultz et al¹⁷⁹.

Tabela 8. Mecanismos propostos no processo FT^{157, 162, 174-176}

Adsorção	
1	$\text{CO} + \text{s} \rightleftharpoons \text{COs}$
2	$\text{COs} + \text{s} \rightleftharpoons \text{Cs} + \text{Os}$
3	$\text{H}_2 + 2\text{s} \rightleftharpoons 2\text{Hs}$
Reações na superfície do catalisador	
<i>Formação de água</i>	
4	$\text{Os} + \text{Hs} \longrightarrow \text{HOs} + \text{s}$
5	$\text{HOs} + \text{Hs} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{s}$
ou	$\text{Os} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{s}$
<i>Começo da cadeia</i>	
6	$\text{Cs} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CHs} + \text{s}$
7	$\text{CHs} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s} + \text{s}$
8	$\text{CH}_2\text{s} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{s} + \text{s}$
ou	$\text{COs} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CHOHs}$
	$\text{CHOHs} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s} + \text{H}_2\text{O}$
<i>Metanação</i>	
9	$\text{CH}_3\text{s} + \text{Hs} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{s}$
<i>Crescimento da cadeia</i>	
10	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{s} + \text{CH}_2\text{s} \longrightarrow \text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3}\text{s} + \text{s}$
<i>Hidrogenação – parafinas</i>	
11	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{s} + \text{Hs} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{s} + 2\text{s}$
<i>β-dehidrogenação – olefinas</i>	
12	$\text{C}_n\text{H}_{2m+1}\text{s} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Hs}$

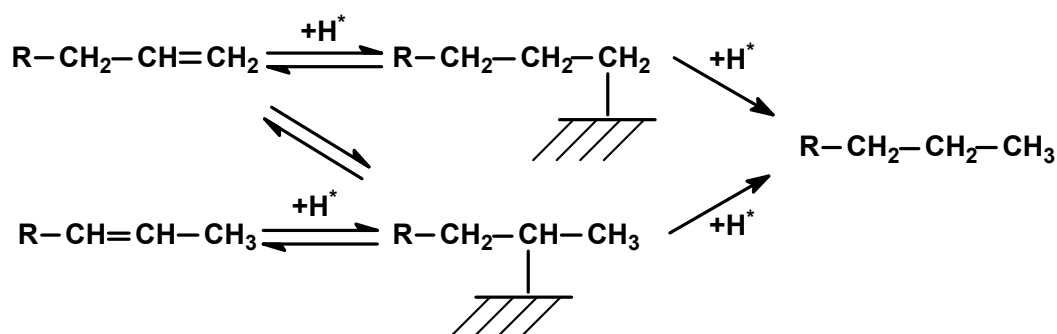


Figura 39. Mecanismos propostos para reações de readsorção e isomerização de olefinas. Figura extraída da referência ¹⁷⁹.

3.7.1.4 Reação gás – água

Existem vários mecanismos propostos para explicar a reação gás – água. Um dos mecanismos sugere a formação de derivados do ácido fórmico^{180, 181} ($:\text{CO}_2\text{H}$), que pode ser formado pela reação entre água ou hidróxidos, formados pela decomposição da água, com CO adsorvido ou até mesmo na fase gasosa (Figura

40). Outro mecanismo, mais plausível sugere a oxidação do CO a CO₂^{154, 157, 181}. A oxidação direta do CO ocorre quando há óxido na superfície do catalisador. Esse óxido pode ser formado pela ação da água, a qual reage com o catalisador, formando o óxido do metal e H₂. Em seguida o CO reduz a superfície do catalisador formando CO₂ (Figura 41).

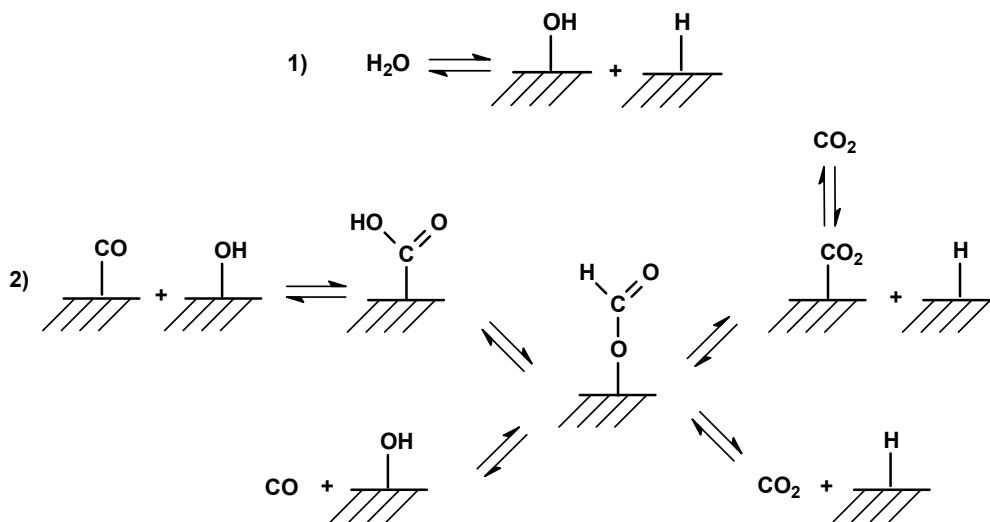


Figura 40. Mecanismos propostos para reação gás – água via formação de ácido fórmico¹⁵⁷.

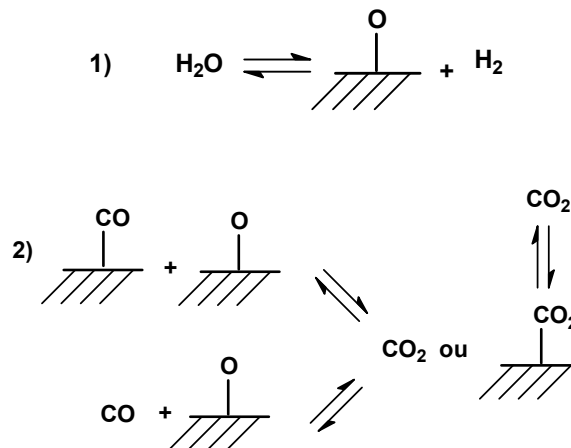


Figura 41. Redução do catalisador pelo CO¹⁵⁷.

3.7.2 Seletividade de produtos

O mecanismo aceito para a reação do processo FT¹⁸² consiste na polimerização simples de monômeros, derivados do CO e H₂, adsorvidos na superfície do catalisador, conduzindo a uma distribuição de produtos com peso moleculares diferentes. Essa distribuição é formada por uma mistura complexa de

compostos que podem conter um ou até mais de cem carbonos em suas estruturas. Essa mistura de compostos contém, principalmente, parafinas e α - olefinas. Porém, produtos oxigenados (álcoois e aldeídos), hidrocarbonetos ramificados e β – olefinas também podem ser formados durante o processo.

3.7.2.1 Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)

Herington observou que a fração dos produtos formados pelo processo FT, decaía de forma exponencial, conforme aumentava o número de carbonos na cadeia¹⁸³. Este comportamento indica um tipo de polimerização cinética, na qual espécies de monômeros do tipo C_1 (com apenas um carbono) são adicionadas uma a uma na cadeia crescente. Então, o modelo matemático de distribuição, que já havia sido formulado por Schulz e Flory¹⁸⁴, para polimerização em processos homogêneos, foi utilizado para prever a distribuição de produtos no processo FT. Este modelo sugere uma probabilidade de crescimento da cadeia " α " onde ($\alpha < 1$) e presuppõe que haja uma reação de terminação ou de desorção desta cadeia. (Figura 42).

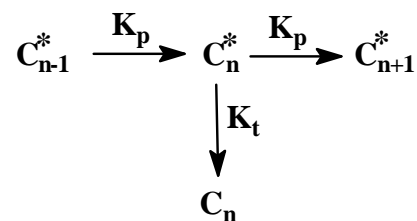


Figura 42. Propagação da cadeia carbônica no processo de polimerização.

A probabilidade α pode ser calculada como (equação 8):

$$\alpha = V_p / (V_p + V_t) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde V_p é a velocidade de propagação, ou de crescimento da cadeia, e V_t é a velocidade de terminação, ou de desorção da cadeia.

Anderson e colaboradores aperfeiçoaram o modelo de polimerização para processo FT, realizando estudos sobre o mecanismo de crescimento da cadeia,

considerando os casos em que ocorrem ramificações na mesma durante a polimerização¹⁸⁵.

O modelo matemático apresentado por Anderson é derivado do modelo Schulz-Flory (equação 9).

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} ; \frac{w_n}{n} = \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \alpha^n \quad \text{Eq. 9}$$

A equação 9 pode ser reorganizada como:

$$\log(Wn/n) = \log (\ln^2 \alpha) + n (\log \alpha) \quad \text{Eq. 10}$$

Onde Wn é a fração mássica, n é o número de carbono e α é a probabilidade de crescimento da cadeia que independe de n .

Ainda podemos reescrever a equação 10 em termos de seletividade.

$$\log(Cn/n) = \log (\ln^2 \alpha) + n (\log \alpha) \quad \text{Eq. 11}$$

Onde Cn é a seletividade de cada produto e n o número de carbono.

Este modelo matemático ficou conhecido como distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF) e é empregado em processos FT para determinar a distribuição de produtos formados no processo (Figura 43).

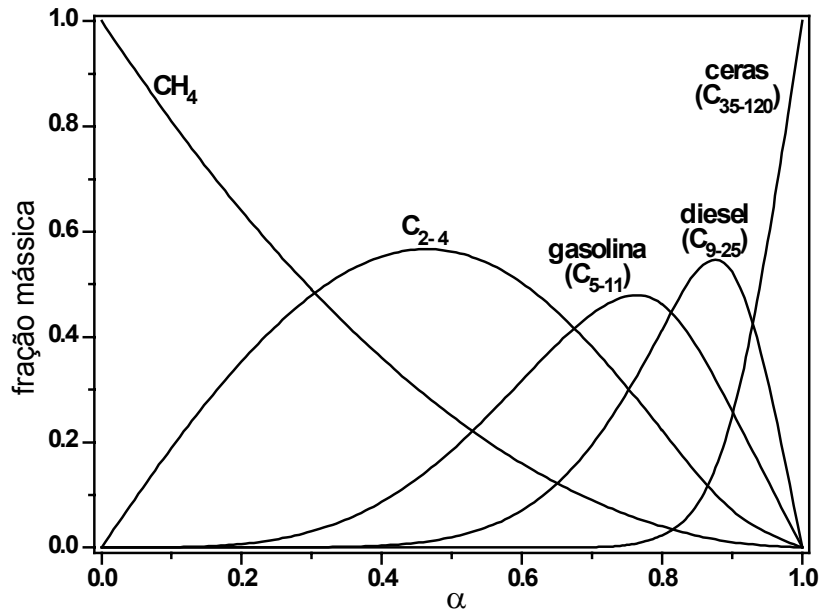


Figura 43. Distribuição de produtos em função da probabilidade de crescimento da cadeia (α), calculado pela equação 9.

Torna-se importante salientar que o modelo que descreve a distribuição ASF consegue definir a seletividade conforme o número de carbonos dos produtos, porém não permite definir entre os diferentes tipos de produtos, como: parafinas, olefinas e oxigenados¹⁸⁶ (Figura 44).

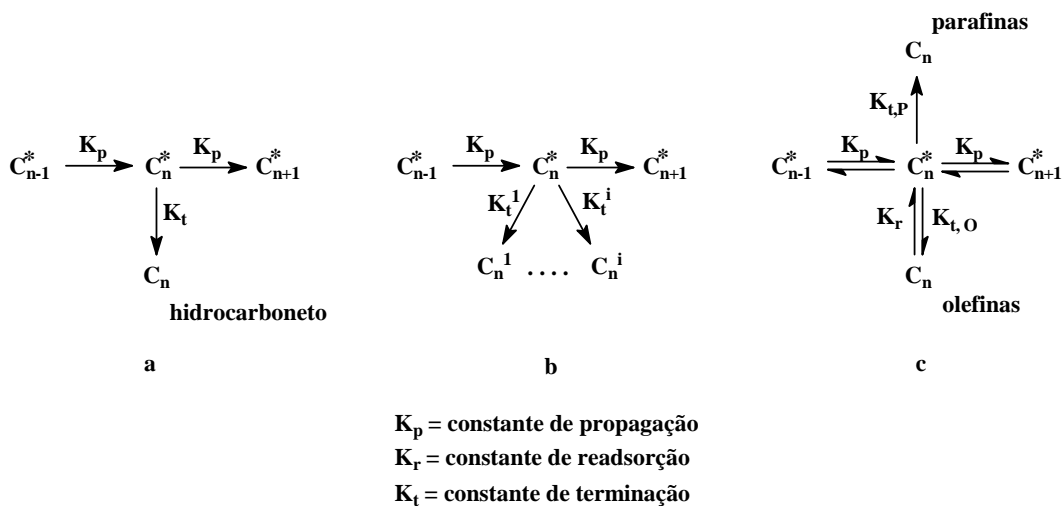


Figura 44. Esquema para reações de crescimento da cadeia. a) Modelo clássico ASF; b) várias probabilidades de terminação da cadeia; c) terminação para parafinas e olefinas, com a possibilidade de readsorção das olefinas¹⁸⁶.

O fator α independe de n , porém é dependente das condições reacionais (pressão, temperatura e relação H_2/CO), da natureza do catalisador e do suporte que está sendo utilizado no processo.

A figura 45 mostra o efeito da temperatura sobre o fator α , que decresce com o aumento da temperatura. Grandes variações no fator α também são observadas para temperaturas acima de 280 °C.

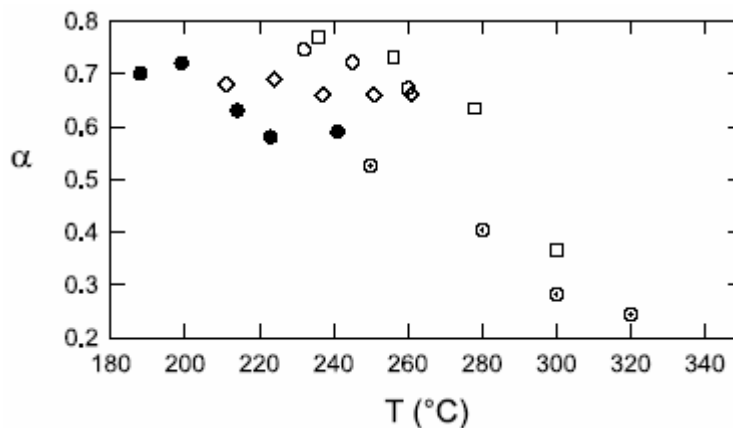


Figura 45. Dependência do fator α em função da temperatura. ○: Fe/Cu/K, catalisador comercial Ruhrchemie, “gas-slurry system”, $H_2/CO = 0.7$, 2.72 MPa, $0.33 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹⁸⁷; ●: Fe₂O₃, “gas-solid system”, $H_2/CO = 3$, 0.8 MPa¹⁷²; ◇: Fe₂O₃/K, “gas-solid system”, $H_2/CO = 3$, 0.8 MPa¹⁷²; □: catalisador de Ru, “gas-solid system”, $H_2/CO = 3$, 0.8 MPa^{188, 189}; ⊙: Fe/Cu/K catalisador comercial Ruhrchemie, “gas-solid system”, $H_2/CO = 3$, 2.0 MPa¹⁷⁵.

Bezemer G.L. e colaboradores estudaram a relação da distribuição dos produtos e da atividade do catalisador com o tamanho das partículas de cobalto utilizadas no processo Fischer-Tropsch¹⁹⁰ e observaram que o grau de probabilidade de crescimento da cadeia também está intimamente relacionado ao tamanho da partícula do catalisador. Nanopartículas de cobalto menores que 4nm e maiores que 9nm apresentam baixa atividade. Além disso, as nanopartículas menores que 4nm apresentam um baixo grau de probabilidade de crescimento da cadeia, o que representa uma alta seletividade para metano. Para nanopartículas maiores que 6nm, o fator α permanece constante. Portanto, o tamanho apropriado para catalisadores de cobalto para processo Fischer-Tropsch se encontra entre 4 e 8nm (Figura 46).

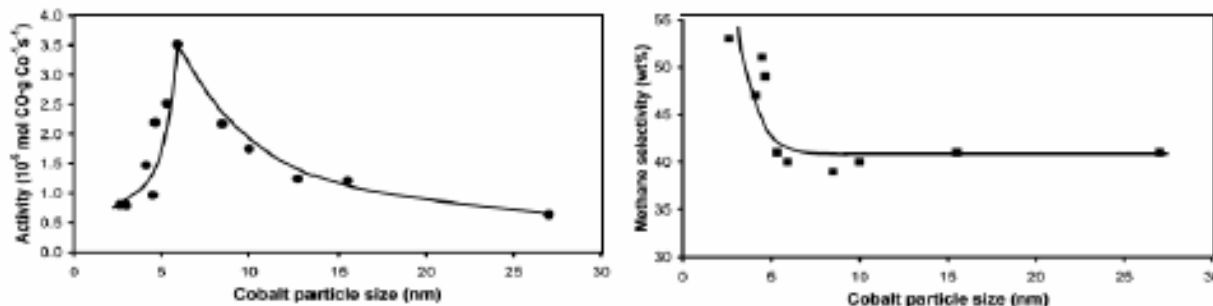


Figura 46. Influência do tamanho das nanopartículas de Co^0 na reação Fischer-Tropsch. Figura extraída da referência ¹⁹⁰.

A probabilidade de crescimento da cadeia, ou fator α , pode ser calculado pela derivação da equação 9 que resulta em um gráfico de $\text{Log}(C_n/n)$ versus n , obtendo uma reta. Uma vez que a equação 11 está representada na forma de uma equação do tipo $y = Ax + B$, o fator α pode ser encontrado calculando o coeficiente angular da reta y (Figura 47).

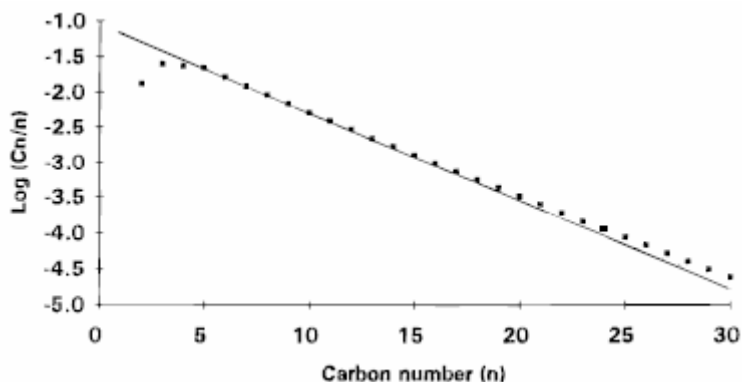


Figura 47. Gráfico da equação 11 para calcular o fator α . Figura extraída da referência ¹⁹⁰.

CAPÍTULO 4

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Métodos gerais

Os precursores de cobalto, octacarbonila-dicobalto(0) ($[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$) e dodecarbonila-tetracobalto(0) ($[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$) foram adquiridos da Strem Chemicals.

Os solventes e os substratos foram tratados, quando foi necessário, com agentes secantes adequados e/ou destilados sob argônio antes de serem usados¹⁹¹.

Os líquidos iônicos derivados do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio, foram sintetizados seguindo os procedimentos descritos na literatura.¹⁹²

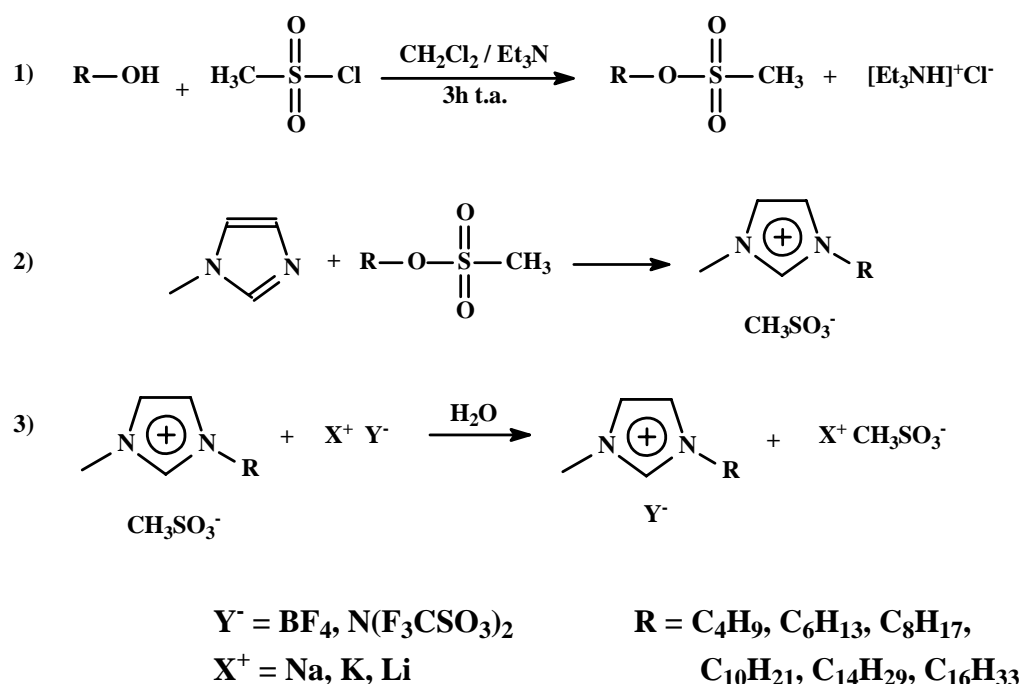


Figura 48. Síntese dos líquidos iônicos¹⁹².

4.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um aparelho SIEMENS D500 utilizando uma geometria Bragg-Brentano no Instituto de Física da UFRGS. A radiação usada foi cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418\text{\AA}$). O monocromador utilizado foi um cristal de grafite. O equipamento foi operado utilizando uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 25 mA em uma faixa de 10° a 100° . As amostras sólidas foram dispersas em uma camada sobre o suporte de vidro e presas com uma fita *kapton*. As análises

foram obtidas após a subtração do espectro de pó da medida do vidro com a fita *kaptan*, obtendo-se assim, somente o difratograma de pó do material analisado.

4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas utilizando o microscópio EM 208S-Philips operando a 100 kV, com resolução: -0,45 nm ponto a ponto e 0,34 nm linha a linha. Estas análises foram realizadas com pequenas alíquotas retiradas diretamente do meio reacional de nanopartículas de cobalto preparadas em líquidos iônicos. As suspensões das nanopartículas foram diluídas no respectivo líquido iônico (1/10) e a nova solução foi colocada sob uma grade de cobre (300 mesh) recoberto com carbono de forma que uma fina película desta solução, da ordem de 100 nm, se aderisse sobre o filme de carbono possibilitando uma melhor visualização no microscópio. Para os líquidos iônicos que se apresentam como sólidos em temperatura ambiente, foi necessário adicionar álcool iso-propílico, para solubilizar a suspensão de nanopartículas, com o intuito de conseguir preparar as amostras para serem analisadas no microscópio eletrônico.

A distribuição de tamanho das nanopartículas foi determinada pelo negativo original, digitalizado e expandido para 470 pixel/cm para uma resolução e medida mais precisas. O histograma de distribuição de tamanho foi obtido através da contagem de aproximadamente 300 partículas. O diâmetro das partículas nas micrografias foi medido usando o *software* Sigma Scan Pro 5.

Esse *software* permite analisar o objeto fornecendo informações tanto da contagem das partículas, quanto da distribuição de tamanho desse material. A calibração das medidas foi realizada através do desempenho na tela do programa de um segmento de reta com tamanho conhecido. O tamanho conhecido é derivado de uma barra de escala da própria micrografia. Todas as dimensões dos objetos das imagens são determinadas a partir da dimensão de calibração.

4.4 Medidas de magnetização

As medidas de magnetização se deram utilizando um magnetômetro de gradiente de campo, AGM, para nanopartículas isoladas do líquido iônico e um magnetômetro SQUID Quantum Design para nanopartículas embebidas em líquido iônico.

4.5 Análises de infravermelho

As análises de infravermelho foram medidas em um aparelho **Bomem FTLA 2000** com uma resolução de 8 cm^{-1} e 80 scans. Foi utilizado o método de análise em placas de KBr para análises de líquidos iônicos, assim como para as análises dos precursores metálicos e nanopartículas dispersas nos líquidos iônicos.

Para as medidas realizadas *in situ*, foi utilizada uma célula de DRIFT (Harrick high temperature reaction chamber), contendo janelas de seleneto de zinco.

4.6 Síntese de nanopartículas de cobalto

O sistema utilizado para sintetizar as nanopartículas de cobalto foi um sistema de vidro tipo Schlenk com agitação mecânica (Figura 49).

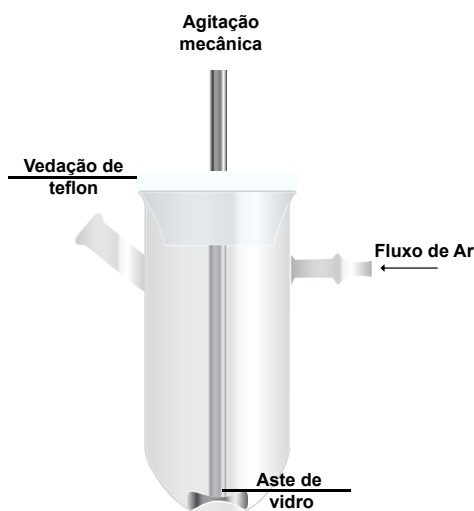


Figura 49. Representação do sistema para preparação de nanopartículas.

As nanopartículas foram sintetizadas partindo de dois complexos organometálicos, octacarbonil dicobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) ou dodecarbonil tetracobalto ($\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$).

O método utilizado para a síntese foi o de decomposição térmica dos complexos de cobalto carbonila em líquido iônico.

Os solventes utilizados, tanto para a dissolver o complexo, quanto para lavar as nanopartículas, foram previamente desaerados com ultrassom e borbulhamento de argônio para remover o oxigênio.

Durante a reação de decomposição, foram retiradas alíquotas do meio reacional para realizar análises de infravermelho. Com as análises de infravermelho, pôde-se monitorar a decomposição dos precursores de cobalto pelo decréscimo das bandas referentes às carbonilas do precursor (Figura 50).

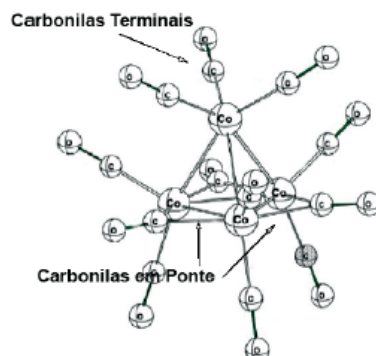


Figura 50. Estrutura do complexo de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, destacando as carbonilas terminais e carbonilas em ponte.

4.6.1 Nanopartículas de cobalto via decomposição do complexo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Uma solução do complexo de cobalto $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, (34 mg, 0.1 mmol) dissolvido em 10 mL de *n*-pentano, foi adicionada a 1 mL do líquido iônico, previamente aquecido a 150 °C, sob agitação mecânica e fluxo de argônio. Após a adição, o sistema foi mantido com agitação (250 rpm) e com temperatura de 150 °C até a total decomposição do precursor de cobalto.

Para isolar as nanopartículas, a solução escura em meio ao líquido iônico foi lavada (3 x 10 mL) com diclorometano isento de O_2 . Ao final de cada lavagem, a suspensão foi centrifugada durante 3 min a 2500 rpm e o pó escuro magnético foi isolado e seco sob vácuo por 1 h.

4.6.2 Nanopartículas de cobalto via decomposição do complexo $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

Uma solução do complexo de cobalto $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (57 mg, 0.1 mmol) dissolvido em 30 mL de *n*-pentano, foi adicionada a 1 mL do líquido iônico previamente aquecido a 150 °C, sob agitação mecânica e fluxo de argônio. Após a adição, o sistema foi mantido com agitação (250 rpm) e com temperatura de 150 °C até a total decomposição do precursor de cobalto.

Para isolar as nanopartículas, a solução escura em meio ao líquido iônico foi

lavada (3 x 10 mL) com diclorometano isento de O₂. Ao final de cada lavagem, a suspensão foi centrifugada durante 3 min a 2500 rpm e o pó escuro magnético foi isolado e seco sob vácuo por 1 h.

4.7 Teste catalítico

Os testes catalíticos para reações de Fischer-Tropsch foram realizados em uma célula de DRIFT (Harrick high temperature reaction chamber) como reator batelada, com monitoração da temperatura, pressão constante de 20 bar de uma mistura padrão de hidrogênio e monóxido de carbono (H₂/CO = 2) e 25 mg de nanopartículas de Co⁰, em forma de pó, como catalisador. As reações foram monitoradas por infravermelho *in situ*, em um espectrômetro **Bomem FTLA 2000** com uma resolução de 8 cm⁻¹ (Figura 51).

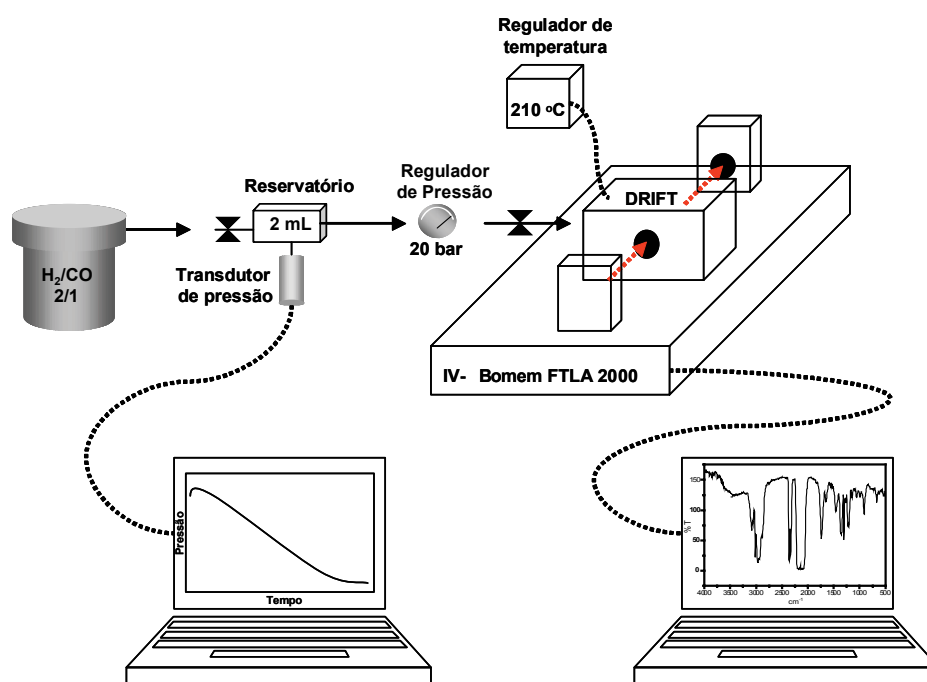


Figura 51. Esquema representando o sistema utilizado para os as análises de adsorção de CO e acompanhamento dos testes catalíticos para FT.

Para as reações FT a mistura gasosa (H₂/CO) foi adicionada sobre as nanopartículas pré-aquecidas a temperatura estipulada para reação. Foi considerado o início da reação o exato instante que a válvula, entre o regulador de

pressão e o DRIFT, foi aberta (Figura 51). Ao mesmo tempo em que esta válvula foi aberta os dados para as análises de IV começaram ser adquiridos.

As análises de IV *in situ* foram obtidas nas primeiras 2h de reação. Cada análise contém um total de 100 espectros com intervalo de 5 segundos entre cada um. As leituras foram realizadas com 80 scans e uma resolução de 8 cm^{-1} (72 scans / min).

4.8 Cromatografia em fase gasosa (CG)

A determinação quantitativa dos produtos obtidos nas reações de hidrogenações foi realizada pelo método de cromatografia em fase gasosa. A área observada em cromatografia gasosa é proporcional à massa dos produtos volatilizados. As análises quantitativas foram empregadas utilizando o método de comparação de áreas obtidas como resposta da integração dos picos do cromatograma.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo Agilent 6820. A fase gasosa foi analisada com um detector tipo FID e com uma coluna HP5 de 30 m com fase estacionária contendo 5% de fenil-metilpolisiloxano. As condições operacionais foram ajustadas conforme a necessidade da análise.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos líquidos iônicos

5.1.1 Síntese de metanosulfonato de 1-alkil-3-metilimidazólio

5.1.1.1 Metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI. CH₃SO₃)

5.1.1.1.1 Síntese do metanosulfonato de *n*-butila

Em um balão de 2 L munido de funil de adição, foram misturados 91,4 mL de butanol (74g; 1 mol), 138,6 mL de trietilamina (101 g; 1 mol) e 1 L de diclorometano. A mistura foi colocada em banho de gelo e, com o auxílio do funil de adição, adicionou-se lentamente 77,4 mL de cloreto de metanosulfonila (114,5 g; 1 mol) sob agitação. Ao término da adição, a reação foi colocada à temperatura ambiente e mantida por mais 3h sob agitação. Depois de transcorrido este tempo, a mistura foi lavada três vezes com porções de 100mL de água. Após separar a fase aquosa, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro. O diclorometano foi evaporado no evaporador rotatório, obtendo-se um líquido levemente amarelado que, posteriormente, foi destilado sob vácuo (81-83 °C/4 mmHg), resultando no metanosulfonato de *n*-butila como um líquido incolor (227 g, 93 % de rendimento).

5.1.1.1.2 Síntese do metanosulfonato do 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI. CH₃SO₃)

Metanosulfonato de *n*-butila (136 g; 0,9 mol) foi misturado com 72 mL de 1-metilimidazol (74 g; 0.9 mol), a mistura reacional foi mantida em repouso a temperatura ambiente obtendo-se um sólido cristalino após 72 horas. Após este período de tempo dissolveu-se a massa cristalina bruta em acetona (350 mL; a temperatura de refluxo) e um cristal de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, destinado a induzir a cristalização do produto, foi adicionado mantendo a mistura sob baixa temperatura por aproximadamente 12h. A solução amarelada sobrenadante foi decantada dos cristais quase incolores e o processo de cristalização foi repetido novamente. Após secagem sob vácuo, obtiveram-se cristais

incolors e higroscópicos de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (225 g; 96 % de rendimento)

$^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,79 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,20 (2H, sex J = 7,3), 1,72 (2H, qui, J = 7,3), 2,59 (3H, s), 3,89 (3H, s), 4,11 (2H, t, J = 7,2 Hz), 7,36 (1H, s), 7,47 (1H, s), 9,67 (1H, s).

5.1.1.2 Metanosulfonato do 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI. CH_3SO_3)

5.1.1.2.1 Síntese do metanosulfonato de *n*-decila

Em um balão de 250 mL, munido de funil de adição, foram misturados 17,6 mL de decanol (25,32 g; 160 mmol), 22,1 mL de trietilamina (16,16 g; 160 mmol) e 150 mL de CH_2Cl_2 . A mistura foi colocada em banho de gelo e, com o auxílio do funil de adição, adicionou-se lentamente 18,32 g de cloreto de metanosulfonila (160 mmol; 12,4 mL) sob agitação. Ao término da adição, a reação foi colocada à temperatura ambiente e mantida sob agitação por 3h. Depois de transcorrido este tempo, a mistura foi lavada duas vezes com H_2O e a fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. O diclorometano foi evaporado no evaporador rotatório e o éster resultante foi usado na sua forma bruta (36,2 g; 96 % de rendimento).

5.1.1.2.2 Síntese do metanosulfonato do 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI. CH_3SO_3)

Em um balão, foram misturados 35,4 g do metanosulfonato de decila (150 mmol) e 11,9 mL de metilimidazol (12,3 g; 150 mmol). A reação mantida sob agitação à 60°C por 5 dias. O sólido obtido foi recristalizado com acetona e éter (1:1) a 0 °C. Em seguida, o sólido foi filtrado e o solvente removido sob vácuo, obtendo um sólido branco em forma de pó. (43 g; 90% rendimento)

$^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,87 (3H, t, J = 7,4 Hz), 1,25 – 1,50 (14H, m), 1,89 – 2,0 (2H, m), 2,80 (3H, s), 4,06 (3H, s), 4,26 (2H, t, J = 7,4 Hz), 7,30 (1H, s), 7,44 (1H, s), 9,97 (1H, s).

5.1.1.3 Metanosulfonato do 1-*n*-tetradecil-3-metilimidazólio (TDMI. CH₃SO₃)

5.1.1.3.1 Síntese do metanosulfonato de *n*-tetradecila

Em um balão de 500 mL, munido de funil de adição, foram misturados 42,9 g de tetradecanol (200 mmol), 27,6 mL de trietilamina (20,2 g; 200 mmol) e 250 mL de CH₂Cl₂. A mistura foi colocada em banho de gelo e, com o auxílio de um funil de adição, adicionou-se lentamente 15,5 mL (22,9 g; 200 mmol) de cloreto de metanosulfonila sob agitação. Ao término da adição a reação foi colocada à temperatura ambiente e mantida sob agitação durante 5h. Depois de transcorrido este tempo, a mistura foi lavada duas vezes com H₂O e a fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro. O diclorometano foi evaporado no evaporador rotatório e o éster resultante foi usado na sua forma bruta (56,7 g; 97 % de rendimento).

5.1.1.3.2 Síntese do metanosulfonato do 1-*n*-tetradecil-3-metilimidazólio (TDMI. CH₃SO₃)

Em um balão foram misturados 55,5 g de metanosulfonato de tetradecila (190 mmol) e 15,5 mL de metilimidazol (15,96 g; 190 mmol). A mistura foi mantida sob agitação a 75 °C por 1 semana. Depois de resfriado a temperatura ambiente obteve-se um sólido de coloração amarela.

¹H RMN (200 MHz CDCl₃) δ(ppm): 0,85 – 0,90 (3H, m), 1,25 – 1,50 (22H, m), 1,89 – 2,0 (2H, m), 2,78 (3H, s), 4,07 (3H, s), 4,23 – 4,50 (2H, m), 7,38 (1H, s), 7,56 (1H, s), 9,86 (1H, s).

5.1.2 Tetrafluoroborato de 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio

5.1.2.1 Síntese de tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)

Uma solução de 42,5 g (387 mmol) de tetrafluoroborato de sódio (NaBF₄) em 60 mL de água destilada foi adicionada a uma solução de 82,0 g (350 mmol) de BMI.CH₃SO₃ em 15 mL de água destilada. Este sistema foi agitado por 30 minutos, sendo o líquido iônico formado expulso da fase aquosa por efeito *salting-out*. Após este tempo o LI foi extraído com duas alíquotas de 200 mL de CH₂Cl₂. A fase orgânica foi seca com carbonato de sódio (Na₂CO₃) e filtrada através de uma coluna com alumina básica (3 cm). Após remover o solvente sob vácuo, O BMI.BF₄ obtido

apresentou aspecto de um líquido viscoso e incolor que foi armazenado sob atmosfera de argônio (76 g; 96% de rendimento).

$^1\text{H RMN}$ (200 MHz, acetona D_6) δ (ppm): 0,93 (3H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,37 (2H, sex $J = 7,4$), 1,91 (2H, qui, $J = 7,4$), 4,04 (3H, s), 4,35 (2H, t, $J = 7,3$ Hz), 7,70 (1H, s), 7,75 (1H, s), 9,0 (1H, s).

5.1.2.2 Síntese de tetrafluoroborato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI.BF_4)

Uma solução de 11,28 g (130 mmol) de tetrafluoroborato de sódio (NaBF_4) em 10 mL de água destilada foi adicionada a uma solução de g (120 mmol) de $\text{DMI.CH}_3\text{SO}_3$ em 100 mL de água destilada. O sistema foi agitado por 30 minutos, após este tempo o LI foi extraído com duas alíquotas de 50 mL de CH_2Cl_2 . A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e filtrada em uma coluna com celite e alumina. O solvente foi evaporado em evaporador rotatório e removido totalmente sob vácuo a 45 °C. O DMI.BF_4 obtido apresentou aspecto de um líquido viscoso amarelado, o qual tornou-se sólido quando deixado em repouso a temperatura ambiente (35.3g; 95% de rendimento).

$^1\text{H RMN}$ (200 MHz, acetona D_6) δ (ppm): 0,91 – 1,05 (3H, m), 1,38 – 1,57 (14H, m), 2,15 – 2,17 (2H, m), 4,14 (3H, s), 4,45 (2H, t, $J = 7,3$ Hz), 7,80 (1H, s), 7,86 (1H, s), 9,10 (1H, s).

5.1.3 Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

5.1.3.1 Síntese de bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ($\text{BMI.N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$)

Em um érlenmeyer, 38.6 g de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (165 mmol) foram dissolvidos em 65 mL de água destilada e a essa solução foram adicionados 50,0 g de *N*-trifluorometanosulfonimidato de lítio (174 mmol) dissolvidos em 25 mL de água destilada. A mistura foi agitada vigorosamente por 45 minutos, havendo a formação de duas fases, após este tempo o LI foi extraído com diclorometano (200 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e filtrada em uma coluna de celite e alumina. O solvente foi evaporado no evaporador rotatório e removido totalmente sob vácuo a 45 °C, obtendo-se um líquido incolor (67,6 g; 98 % rendimento).

¹H RMN (200 MHz, acetona D₆) δ(ppm): 0,94 (3H, t, J = 7,4 Hz), 1,38 (2H, sex, J = 7,4), 1,93 (2H, qui, J = 7,4), 4,06 (3H, s), 4,36 (2H, t, J = 7,4 Hz), 7,70 (1H, s), 7,76 (1H, s), 9,01 (1H, s).

5.1.3.2 Síntese de bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI.N(CF₃SO₃)₂)

Em um erlenmeyer 15,9 g de DMI.CH₃SO₃ (50 mmol) foram dissolvidos em 30 mL de H₂O e a essa solução foram adicionados 15,25 g de LiN(Tf)₂ (53 mmol) dissolvidos em 8 mL de água. A mistura foi agitada vigorosamente por 45 min, havendo a formação de duas fases, após este tempo o LI foi extraído com 60 mL de CH₂Cl₂. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro e filtrada em uma coluna de celite e alumina. O solvente foi evaporado em evaporador rotatório e removido totalmente sob vácuo a 50 °C, obtendo-se um líquido viscoso, levemente amarelado, que foi armazenado sob atmosfera de argônio (24g; 96% de rendimento).

¹H RMN (200MHz, acetona D₆) δ(ppm): 0,83 – 0,99 (3H, m), 1,17 – 1,51 (14H, m), 1,28 – 2,02 (2H, m), 4,05 (3H, s), 4,36 (2H, t, J = 7,3 Hz), 7,70 (1H, s), 7,76 (1H, s), 9,01 (1H, s).

5.1.3.3 Síntese de bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-tetradecil-3-metilimidazólio (TDMI.N(CF₃SO₃)₂)

Em erlenmeyer foram dissolvidos 18,7 g de TDMI. CH₃SO₃ (50 mmol) em 300mL de H₂O, e a essa solução foram adicionados 14,63 g de LiN(Tf)₂ (51 mmol). A mistura foi agitada vigorosamente por 45 min, havendo a formação de duas fases. A fase orgânica foi extraída com 50 mL de CH₂Cl₂, seca com MgSO₄ anidro e filtrada em uma coluna de celite e alumina. O solvente foi evaporado em evaporador rotatório e removido totalmente sob vácuo a 50 °C. O TDMI.N(Tf)₂ obtido, apresentou aspecto de um líquido viscoso amarelado, o qual tornou-se sólido quando deixado em repouso a temperatura ambiente (26,8 g; 96% de rendimento).

¹H RMN (200MHz, acetona D₆) δ(ppm): 0,87 (3H, t, J = 6,6), 1,27 – 1,48 (22H, m), 1,89 – 2,04 (2H, m), 4,07 (3H, s), 4,38 – 4.50 (2H, t, J = 7,2 Hz), 7,73 (1H, s), 7,90 (1H, s), 9,06 (1H, s).

5.2 Estudo de decomposição dos precursores de cobalto em líquido iônico por IV

As análises foram realizadas com alíquotas retiradas com intervalos de 5 min, diretamente do meio reacional durante o processo de decomposição térmica, e analisadas em forma de filme com pastilhas de KBr.

Durante o acompanhamento da decomposição dos precursores de cobalto em líquido iônico, consegue-se observar distinção no comportamento da reação de decomposição para os diferentes líquidos iônicos testados.

As figuras 50 e 51 mostram a decomposição térmica dos precursores de cobalto carbonila nos LIs BMI.BF₄ e BMI.N(Tf)₂. As figuras 52-A e 53-A mostram que as carbonilas terminais, tanto do [Co₂(CO)₈] (1984 cm⁻¹) quanto do [Co₄(CO)₁₂] (1983 cm⁻¹) são mais facilmente liberadas durante a reação do que as carbonilas em ponte. No entanto, o espectro da figura 52B mostra que para o Co₂(CO)₈ em BMI.N(Tf)₂, as carbonilas em ponte são as primeiras a se decompor. Este dado pode comprovar a formação do complexo aniônico tetracarbonil-cobalto [Co(CO)₄]⁻ em 2055-2065 cm⁻¹, formado pela quebra do dímero [Co₂(CO)₈]¹⁹³. O espectro da figura 53B mostra que a reação de decomposição do Co₄(CO)₁₂ não passa por este intermediário.

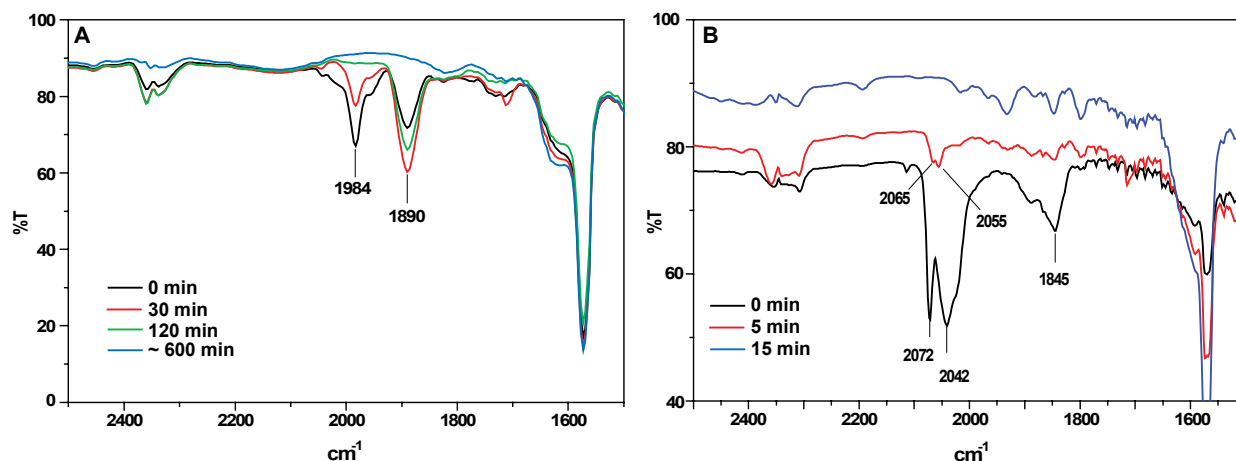


Figura 52. Espectro de IV do acompanhamento da decomposição do [Co₂(CO)₈] em BMI.BF₄ (A) e BMI.N(Tf)₂ (B).

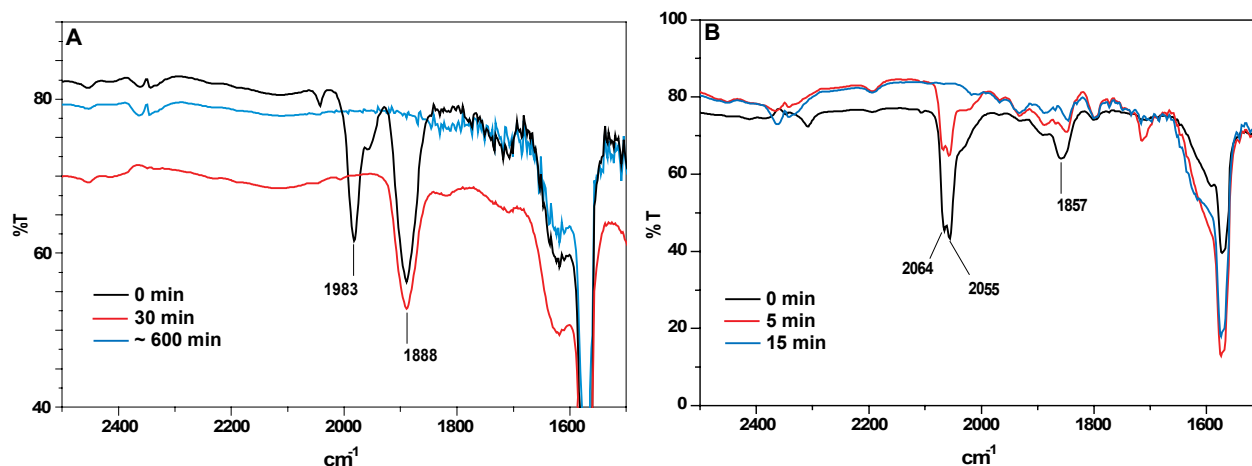


Figura 53. Espectro de IV do acompanhamento da decomposição do $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ em BMI.BF_4 (A) e $\text{BMI.N}(\text{Tf})_2$ (B).

A literatura mostra que durante a decomposição do $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, há a formação do intermediário $\text{Co}_4(\text{CO})_6$, com bandas características próximo a 1945 cm^{-1} ¹⁹³, porém essa banda não foi encontrada durante a reação em LI.

Estudos encontrados na literatura comprovam que a velocidade da reação de decomposição de complexos de cobalto carbonila se torna maior com o aumento da viscosidade do meio reacional¹⁹⁴. Este aumento da viscosidade no líquido iônico é obtido, principalmente, com o aumento da cadeia lateral do cátion imidazólio, conseqüentemente, quanto maior a cadeia lateral do líquido iônico, mais rápido se dá a decomposição do cobalto carbonila. As figuras 54 e 55 mostram que a reação de decomposição dos precursores de cobalto carbonila no LI DMI.BF_4 ocorre mais rapidamente do que no LI BMI.BF_4 (tabela 9).

Tabela 9. Tempo de decomposição dos precursores de cobalto carbonila $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ e $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ em líquidos iônicos

<i>Líquido iônico</i>	<i>Tempo (h)</i>
BMI.BF₄	~10
BMI.N(Tf)₂	0,25
DMI.BF₄	0,67
DMI.N(Tf)₂	< 0,08

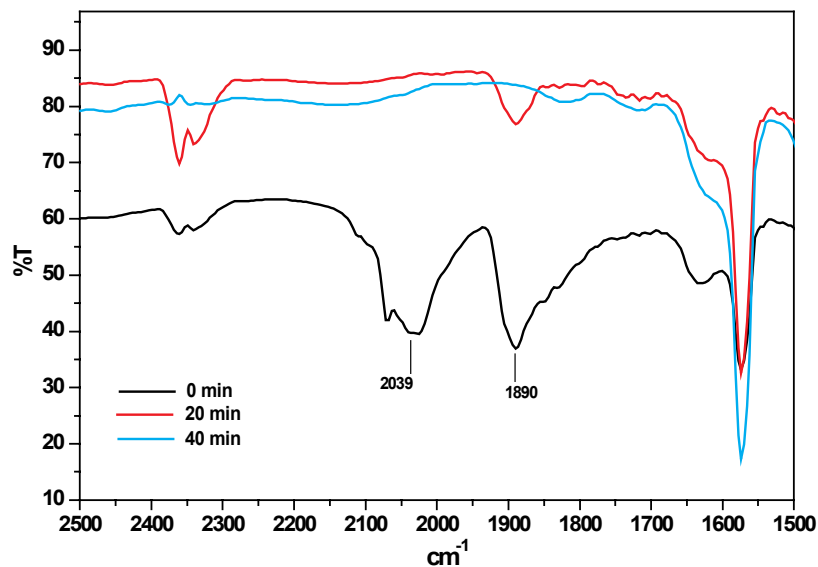


Figura 54. Espectro de IV do acompanhamento da decomposição do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em DMI.BF_4

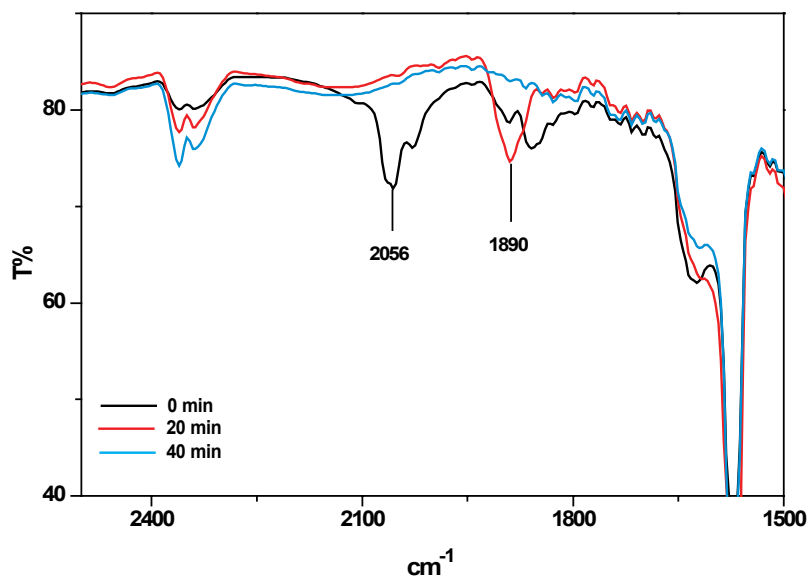


Figura 55. Espectro de IV do acompanhamento da decomposição do $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ em DMI.BF_4

Porém, as análises de infravermelho mostram que o ânion do líquido iônico também promove uma influência significativa na velocidade da reação de decomposição. Quando utilizamos o LI $\text{BMI.N}(\text{Tf})_2$ (69 mPa s), que é menos viscoso que o BMI.BF_4 (180 mPa s)⁹¹, a decomposição completa ocorre em apenas 15 min, sendo mais rápido que o DMI.BF_4 (Tabela 9).

O mesmo comportamento não pôde ser verificado para a reação realizada em DMI.N(Tf)_2 , pois a decomposição do complexo é bastante rápida (Tabela 9).

As diferentes velocidades de reação supõem que há alguma interação entre o LI utilizado com os precursores de cobalto carbonila. Essa interação pode ser observada nos espectros de infravermelho, pelo deslocamento das bandas referentes às carbonilas, terminais e em ponte. (Figuras 56 e 57).

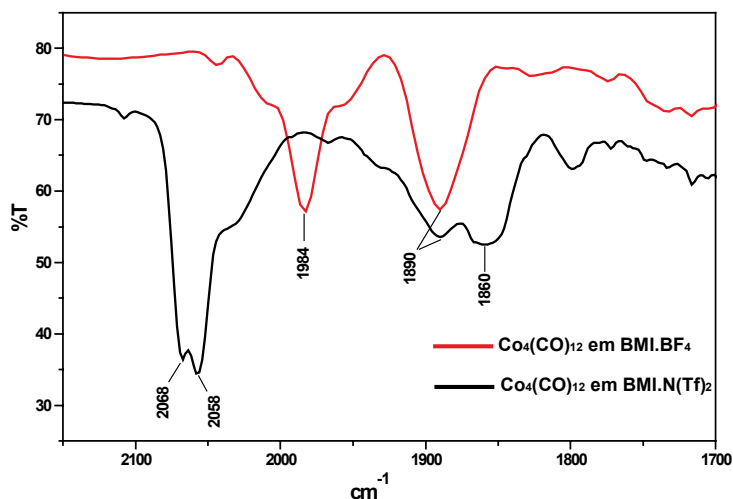


Figura 56. Espectro de IV do precursor $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ em BMI.BF_4 e BMI.N(Tf)_2 destacando o deslocamento das bandas referentes às carbonilas.

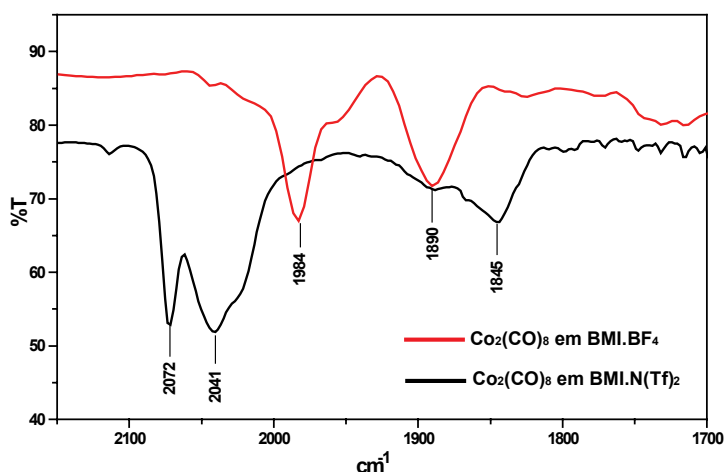


Figura 57. Espectro de IV do precursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em BMI.BF_4 e BMI.N(Tf)_2 destacando o deslocamento das bandas referentes às carbonilas.

A tabela 10 mostra o deslocamento sofrido pelas bandas das carbonilas conforme o LI utilizado.

Tabela 10. Influência do ânion do líquido iônico nas carbonilas dos precursores de cobalto.

Meio	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (cm^{-1})		$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (cm^{-1})	
	CO	CO	CO	CO
	Terminal	Ponte	Terminal	Ponte
Tolueno ^a	2020-2070	1858	2020-2070	1867
BMI.BF ₄	1984	1890	1984	1890
BMI.N(Tf) ₂	2041-2072	1845	2058 - 2068	1860-1890

a) valores retirados da referência ¹⁹⁴.

Shriver et al. realizaram estudos adicionando ácidos de Lewis a complexos de metal carbonila^{195, 196}. O autor observou, através de análises de infravermelho, que, ao adicionar ácido de Lewis (AlBr₃) a complexos de cobalto carbonila (Co₂(CO)₈), há a formação de um sistema polinuclear entre a carbonila que está coordenada em ponte com os átomos de cobalto e o ácido de Lewis (Figura 58).

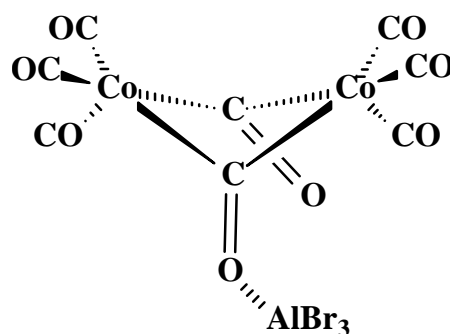


Figura 58. Estrutura proposta por Shriver do complexo formado pela adição de AlBr₃ a Co₂(CO)₈. Figura adaptada da referência ¹⁹⁵

O espectro de infravermelho deste complexo mostrou que as bandas referentes às carbonilas em ponte aumentaram 15 cm⁻¹ em relação ao complexo antes de ser adicionado o ácido de Lewis, enquanto que as bandas referentes às carbonilas terminais não apresentaram mudanças significativas. Segundo a proposta

de Shriver, quando ocorre a interação do ácido de Lewis, com o oxigênio da carbonila em ponte, há um deslocamento na nuvem eletrônica da ligação C=O, resultando em uma diminuição de energia de ligação nesta carbonila.

A tabela 10 mostra que quando o complexo de cobalto carbonila é solubilizado em LI ocorre deslocamento nas bandas referentes às carbonilas. Apesar do deslocamento do ânion $\text{N}(\text{Tf})_2^-$ ser pouco relevante; para o ânion BF_4^- , esse deslocamento é bem significativo, tanto para carbonilas em ponte, quanto para as carbonilas terminais. Este resultado sugere que, assim como no modelo de Shriver, há uma perturbação na ligação C=O das carbonilas em ponte, ocasionando a diminuição da energia de ligação.

Uma das possibilidades para essa perturbação é resultado da interação dos hidrogênios ácidos do cátion imidazólio com os oxigênios das carbonilas (figura 59).

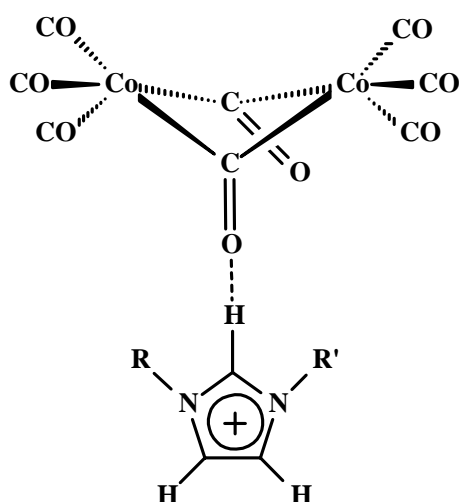


Figura 59. Estrutura proposta para a interação do cátion imidazólio com o complexo de cobalto carbonila.

Porém, o espectro de IV não apresenta modificação nas bandas referentes aos hidrogênios do anel imidazólio (Figura 60 e 61). Assim, outra possibilidade para explicar o deslocamento das bandas do espectro é a interação do ânion do líquido iônico com o carbono eletrofílico das carbonilas (Figura 62).

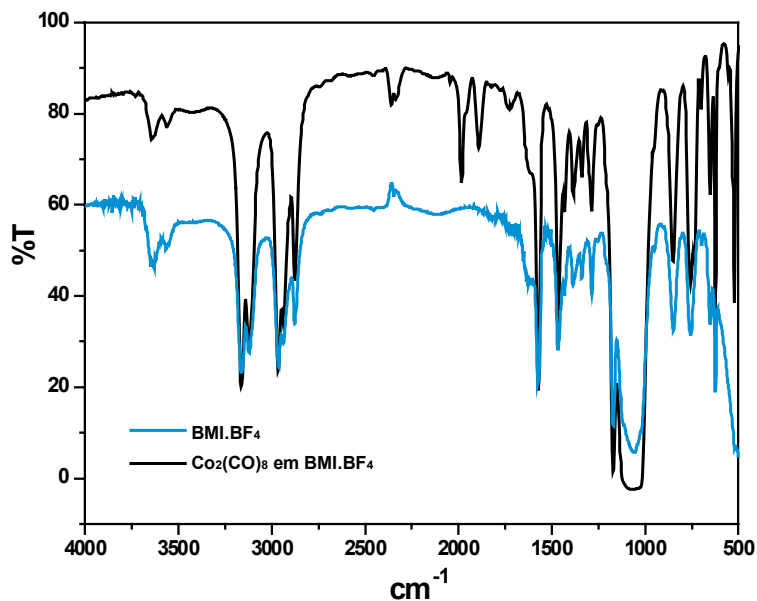


Figura 60. Espectro de IV comparando as bandas do BMI.BF₄ e do Co₂(CO)₈, dissolvido no LI.

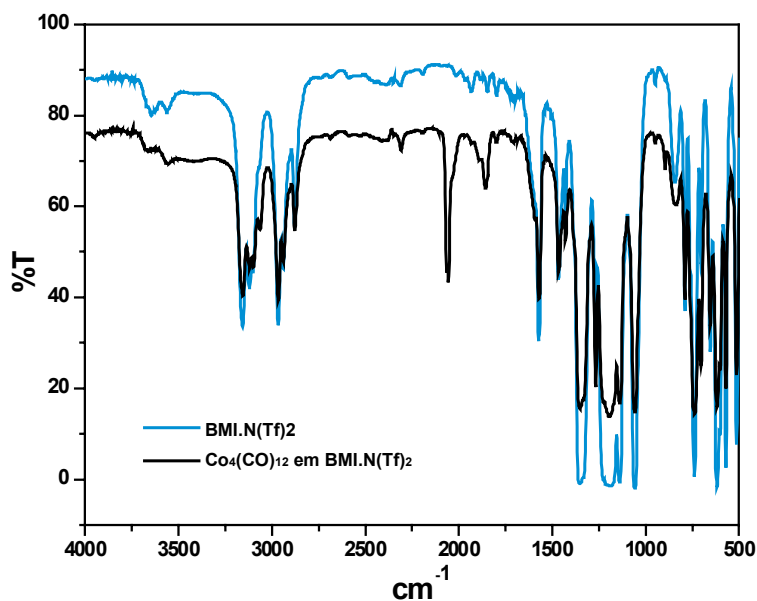


Figura 61. Espectro de IV comparando as bandas do BMI.N(Tf)₂ e do Co₄(CO)₁₂, dissolvido no LI.

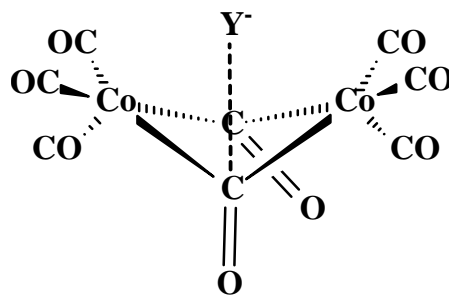


Figura 62. Estrutura proposta para a interação do ânion do LI com o complexo de cobalto carbonila.

A segunda opção parece ser mais aceitável, pois além da força de coordenação do ânion ($\text{BF}_4^- > \text{N}(\text{Tf})_2^-$), o efeito estérico também influencia na interação do ânion com as carbonilas. O ânion $\text{N}(\text{Tf})_2^-$ é mais volumoso do que o ânion BF_4^- , sendo assim, a interação do primeiro com as carbonilas é dificultada pelo seu volume. Porém, o ânion BF_4^- , com menor volume, ocasiona uma maior perturbação tanto nas carbonilas em ponte, quanto nas terminais (Tabela 10).

5.3 Caracterização das nanopartículas de Co(0)

As nanopartículas de Co(0) foram caracterizadas por técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e magnetização. Pelo fato do complexo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ser mais acessível financeiramente e por ser mais solúvel em solventes orgânicos, esse foi o precursor utilizado para sintetizar as nanopartículas em LI.

5.3.1 Difração de raios-X (DRX)

As nanopartículas magnéticas de Co(0) resultantes da decomposição térmica do precursor de cobalto carbonila em líquido iônico foram analisadas na forma de pó.

A figura 63 apresenta o difratograma das nanopartículas preparadas em DMI. BF_4 no qual se pode identificar as reflexões de Bragg características para o cobalto cúbico (cfc).

Como a preparação da amostra foi realizada sob presença de ar atmosférico, o difratograma também apresenta as reflexões de Bragg características para óxido de cobalto (CoO), também cúbico. As reflexões de Bragg foram identificadas pelos padrões de difração nas tabelas JPDF¹⁹⁷.

A figura 64 mostra o difratograma para nanopartículas preparadas nos LIs BMI.N(Tf)₂ e TDMI.N(Tf)₂. Assim como nas partículas preparadas em DMI.BF₄, essas também apresentam estrutura cfc.

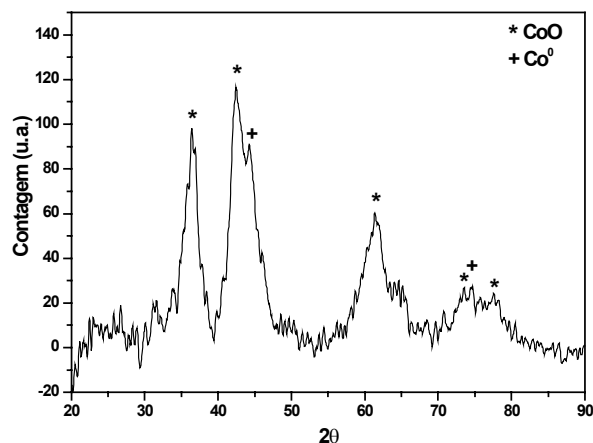


Figura 63. DRX das nanopartículas de Co(0) preparadas em DMI.BF₄, os picos indicados com * se referem a CoO, e os picos com + se referem a Co(0).

O difratograma de raios X da figura 63 apresenta um sistema cúbico de face centrada (cfc) para Co(0), as reflexões de Bragg para CoO, também cfc, observadas são: $2\theta = 36^\circ, 42^\circ, 61^\circ, 73^\circ$ e 77° correspondendo as indexação dos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Para o Co(0) as reflexões de Bragg observadas são: $2\theta = 44^\circ$ e 74° correspondendo as indexações dos planos cristalinos (111) e (220), respectivamente.

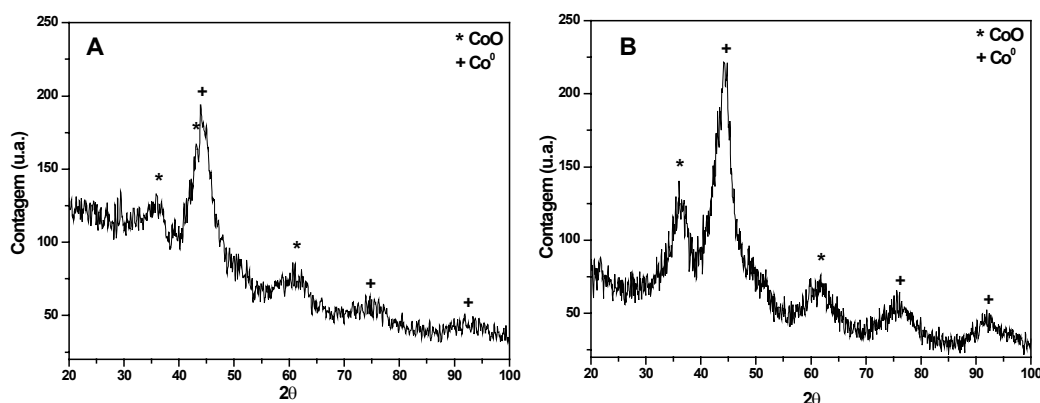


Figura 64. DRX das nanopartículas de Co(0) preparadas em BMI.N(Tf)₂ (A) e TDMI.N(Tf)₂ (B), os picos indicados com * se referem a CoO, e os picos com + se referem a Co(0).

Para ambos os casos acima, as reflexões de Bragg observadas para o Co(0) são: $2\theta = 44^\circ$, 74° e 92° , correspondendo às indexações dos planos cristalinos (111) e (220) e (311), respectivamente.

As nanopartículas sintetizadas nos três LIs apresentaram a mesma estrutura cúbica de face centrada (fcc), porém, para as nanopartículas preparadas em BMI.BF₄, o difratograma apresentou uma segunda estrutura, além da estrutura fcc (Figura 65).

Dinega et al.¹²⁸, obtiveram nanopartículas com esse mesmo tipo de estrutura quando utilizaram o método de decomposição térmica do Co₂(CO)₈ na presença de óxido de trioctilfosfina (TOPO). As nanopartículas obtidas apresentaram estrutura cristalina semelhante à estrutura indexada pra fase β do manganês. A estrutura fase β do manganês é obtida quando o metal é aquecido a altas temperaturas, entre 800 – 1100 °C. A estrutura semelhante, encontrada para o cobalto, é conhecida como ϵ -Co (epsilon). O autor relata que nanopartículas com estrutura epsilon são estáveis a temperatura ambiente, podendo permanecer inalteradas por meses, porém quando submetidas a temperaturas acima de 300 °C a estrutura epsilon é transformada a fcc ou hcp, dependendo das condições.

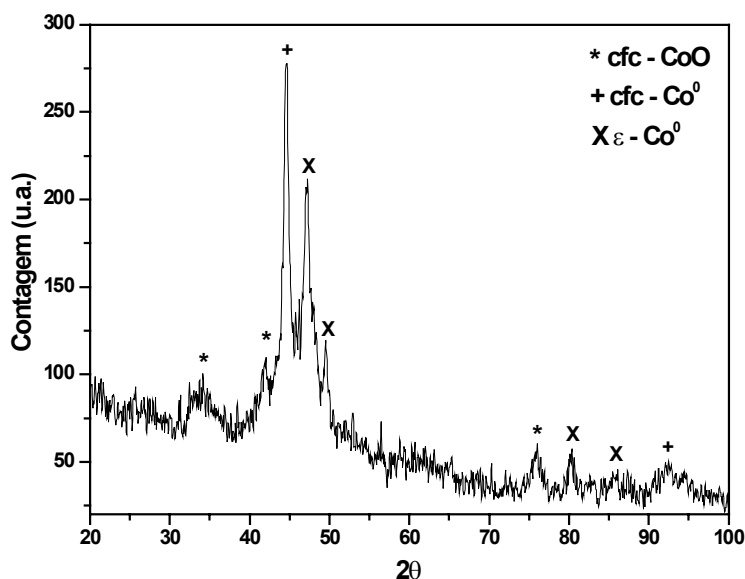


Figura 65. DRX das nanopartículas preparadas em BMI.BF₄, os picos referentes a cfc-CoO estão indicados com *, os picos referentes a cfc-Co⁰ estão indicados com + e os picos referentes a ε-Co⁰ estão indicados com X.

As reflexões de Bragg observadas para ε-Co⁰ são: $2\theta = 47^\circ, 49^\circ, 80^\circ$ e 85° correspondendo às indexações dos planos cristalinos (310), (311), (510) e (520), respectivamente.

5.3.1.1 Diâmetro médio das nanopartículas pela equação de Scherrer

Assumindo que as partículas apresentam formato de esfera, o diâmetro médio pode ser estimado a partir do seu difratograma de raios X através da equação de

Scherrer $L = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$ onde L é o diâmetro médio das nanopartículas, $\beta_{1/2}$ é a

largura do pico de maior intensidade a meia altura, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto $\{h k l\}$ de planos, λ é o comprimento de onda da radiação de CuK_α (1,5406 Å) e $k = 0,893$ é uma constante para partículas esféricas¹⁹⁸. Aplicando-se a equação de Scherrer no difratograma das nanopartículas, obteve-se o diâmetro médio das nanopartículas sintetizadas nos quatro LIs. Os valores dos diâmetros encontrados pela equação de Scherrer estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11. Diâmetros médios estimados pela equação de Sherrer para as nanopartículas de Co(0) preparadas em BMI.BF₄, DMI.BF₄, BMI.(NTf)₂ e TDMI.N(Tf)₂.

<i>Líquido iônico</i>	<i>Diâmetro médio estimado (nm)</i>
BMI.BF₄	2,7 ± 0,02
DMI.BF₄	5,1 ± 0,1
BMI.N(Tf)₂	5,3 ± 0,3
TDMI.N(Tf)₂	4,4 ± 0,1

As análises de DRX mostraram, que o uso do BMI.BF₄ como estabilizante resultou em nanopartículas com estrutura do tipo epsilon, diferente dos demais LI, que favoreceram nanopartículas com estrutura do tipo cfc.

Uma vez que o tempo necessário para a total decomposição do complexo de cobalto carbonila foi maior quando utilizado o BMI.BF₄, a obtenção da estrutura do tipo epsilon, pode ser explicada pelo equilíbrio termodinâmico entre as estruturas²².

5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma excelente ferramenta utilizada para observar os aspectos morfológicos e a distribuição de tamanho do material analisado. Nas figuras 66 e 67 pode-se observar as micrografias e os histogramas de distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de Co(0) dispersas nos líquidos iônicos (BMI.BF₄) e (DMI.BF₄), respectivamente.

As imagens mostram que, em ambos casos, há pouca variação no tamanho das nanopartículas, apresentando uma estreita faixa de distribuição de tamanho com um diâmetro médio de 5 nm.

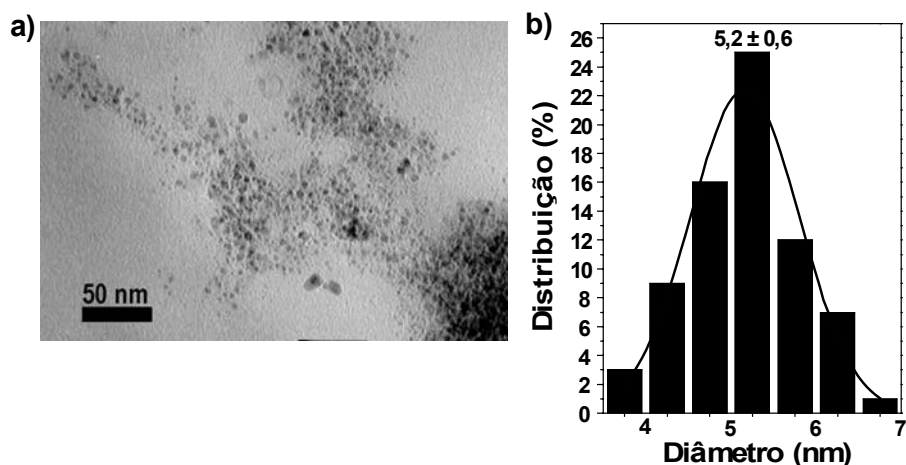


Figura 66. Micrografia de MET das nanopartículas de cobalto dispersas em BMI.BF₄ (a) e respectivo histograma de distribuição de tamanho (b).

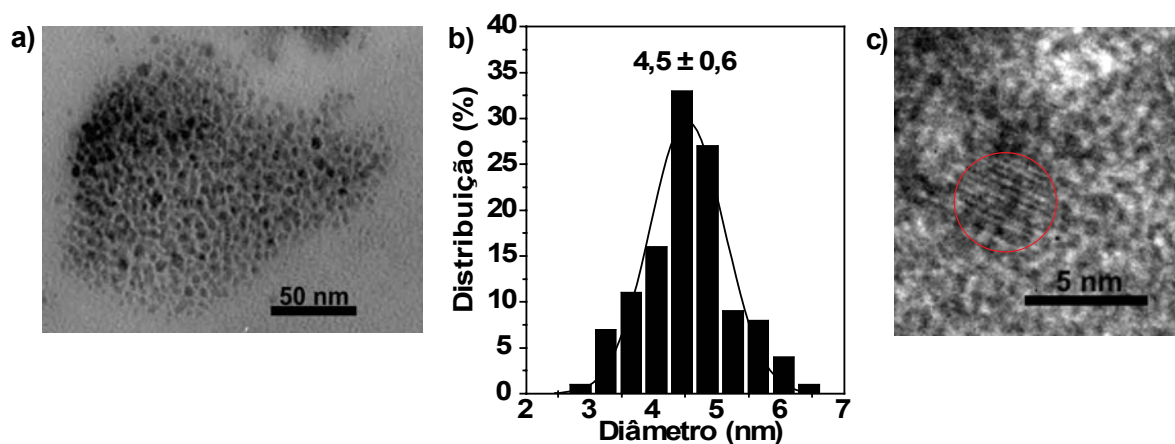


Figura 67. Micrografia de MET das nanopartículas de cobalto dispersas em DMI.BF₄ (a), respectivo histograma de distribuição de tamanho (b) e imagem de alta resolução de uma única nanopartícula (c).

Em ambos os LI não houve variação de tamanho das nanopartículas, isto mostra que o aumento da cadeia carbônica do cátion imidazólio, nos LI com ânion ⁻BF₄, não provoca influência no tamanho das partículas.

A figura 68 mostra a micrografia e o histogramas de distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de Co(0) dispersas nos líquidos iônicos em BMI.N(Tf)₂.

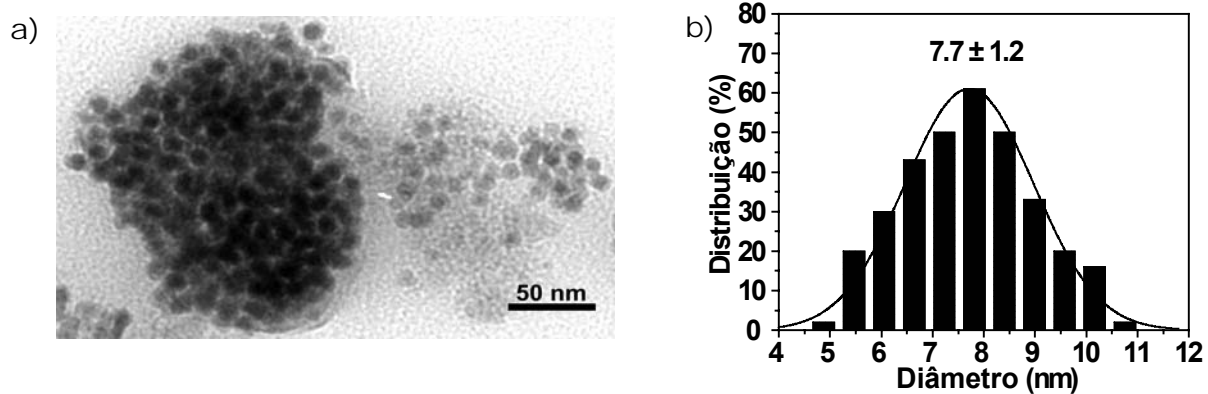


Figura 68. Micrografia de MET das nanopartículas de cobalto dispersas em BMI. $N(Tf)_2$ (a) e respectivo histograma de distribuição de tamanho (b).

Quando comparadas com as nanopartículas sintetizadas em LI contendo o ânion BF_4 , pode-se observar que as nanopartículas da figura 64 obtiveram um aumento de 2 nm em seu diâmetro.

A figura 69 mostra a micrografia das nanopartículas de cobalto, sintetizadas em TDMI. $N(Tf)_2$, e o respectivo histograma de distribuição do diâmetro médio. Nessa micrografia as nanopartículas aparecem com, aproximadamente, o dobro do tamanho das demais (10 nm), não concordando como o valor do diâmetro estimado pela análise de DRX, que foi de 4,4 nm.

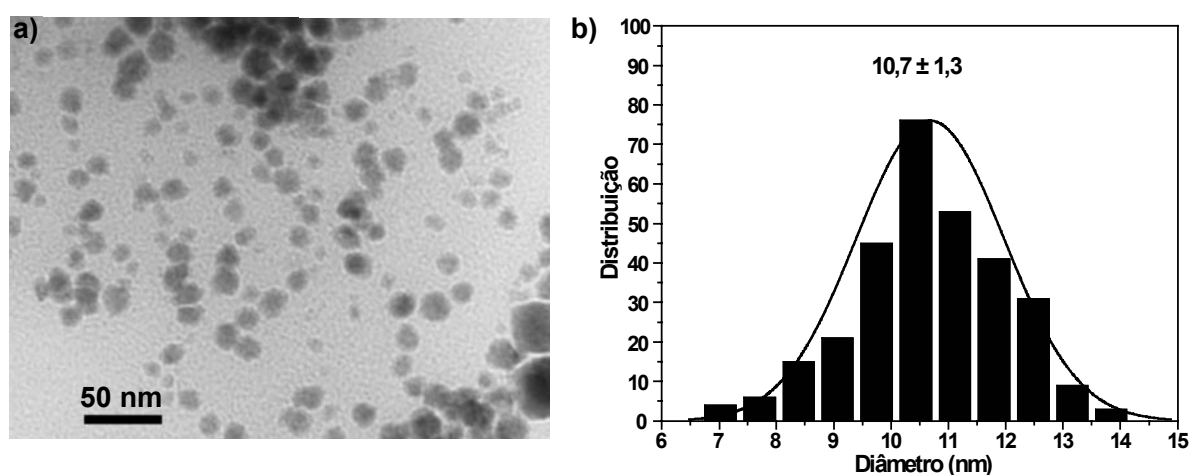


Figura 69. Micrografia de MET das nanopartículas de cobalto dispersas em TDMI. $N(Tf)_2$ (a) e respectivo histograma de distribuição de tamanho (b).

Os valores dos diâmetros médios obtidos por MET para as nanopartículas de cobalto estão apresentados na tabela 12 juntamente com os valores encontrados nas análises de DRX.

Tabela 12. Diâmetros médios das nanopartículas de cobalto analisadas por MET e DRX

<i>Líquido Iônico</i>	<i>Diâmetro médio (nm)</i>	
	DRX	MET
BMI.BF₄	2,7 ± 0,02	5,2 ± 0,6
DMI.BF₄	5,1 ± 0,1	4,5 ± 0,6
BMI.N(Tf)₂	5,3 ± 0,3	7,7 ± 1,2
TDMI.N(Tf)₂	4,4 ± 0,1	10,7 ± 1,3

As análises de microscopia mostraram que as nanopartículas de cobalto sintetizadas em LI contendo o ânion N(Tf)_2 apresentaram um aumento no tamanho médio das partículas, quando comparadas as nanopartículas sintetizadas em BF_4 . Os dados sugerem uma tendência à aglomeração quando Lis com o ânion N(Tf)_2 são utilizados.

5.3.3 Cálculo da estrutura das nanopartículas segundo os números mágicos

A partir dos dados com relação ao diâmetro médio das nanopartículas de cobalto obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X, pode-se calcular o número total de átomos (G_n) e o número de átomos na superfície (S_n)⁵⁵.

Para calcular o volume de uma partícula, assumindo que esta apresenta forma esférica, com diâmetro médio de 5 nm, basta aplicar na formula: $V_{\text{esfera}} = 4/3\pi r^3$, onde r é o raio da esfera. O valor obtido foi de $V_{\text{esfera}} = 65,45 \text{ nm}^3$.

O volume da cela unitária de empacotamento cfc para átomos de cobalto é de $V_{\text{cel}} = 0,044 \text{ nm}^3$. Sabendo-se o valor da cela unitária, é possível calcular quantas celas unitárias cabem em uma nanopartícula de cobalto com um diâmetro médio de 5 nm. Para isso, basta dividir o volume encontrado na partícula de 5 nm pelo volume da cela unitária, ou seja, N° celas na esfera (N) = $V_{\text{esfera}}/V_{\text{cel}}$. O número encontrado de células unitárias que cabem dentro de uma partícula de 5 nm foi de $N = 1486$.

Sabe-se que em uma cela unitária de cobalto contém 4 átomos, portanto,

para a obtenção do número total de átomos na esfera, simplesmente multiplicou-se o número de celas (N) por 4, resultando em um número total de 5944 átomos.

Aplicando-se na equação 1 (seção 3.2.1), a qual descreve o cálculo dos números de átomos totais e superficiais, considerando o número de camadas atômicas em partículas de metais de transição, tem-se:

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1, \quad n \geq 0$$

$$G_n = 1, 13, 55, 147, 309, 561, 923...$$

$$S_n = 10n^2 + 2, \quad n \geq 1$$

$$S_n = 1, 12, 42, 92, 162, 252, 362...$$

Entende-se por G_n o número de átomos totais e S_n o número de átomos presentes na camada mais externa, e n o número de camadas atômicas. Sendo assim, aplica-se a equação, obtendo-se um valor de $G_n = 5944$ átomos, para a obtenção do número de camadas presentes em uma partícula de 5 nm. O número de camadas atômicas foi de 11 (11,6), portanto o valor encontrado para S_n é igual a 1212.

Portanto, em uma nanopartícula de cobalto com diâmetro médio de 5 nm tem-se um número total de átomos de 5944, sendo que destes tem-se 1212 átomos na superfície, ou seja, 20 % dos átomos.

Considerando a estrutura básica de uma nanopartícula de cobalto como um icosaédro, podemos estimar a quantidade de átomos que estão realmente expostos. Sabe-se que a estrutura do icosaedro possui 20 planos e 30 arestas e ocupa um volume total de 60,5461% de uma esfera. Sendo assim, o icosaédro formado por uma nanopartícula com diâmetro de 5 nm e com volume esférico de 65,45 nm³, possui um volume de 39,63 nm³. Uma vez que o volume do polígono é determinado pela fórmula $V_{ico} = (5/12)(3 + \sqrt{5})a^3$, sendo a = aresta do polígono e V_{ico} o volume do mesmo, obteve-se o valor da aresta, $a = 2,63$ nm, equivalente a 11 átomos de cobalto. Multiplicando o número de átomos nas arestas pelo número de arestas chega-se a 315 átomos. O ângulo diedro do icosaédro é de 138° 11' 23'', sendo assim, cada átomo da aresta possui um total de 80% de sua superfície exposta. Os átomos contidos nos planos do polígono possuem 50% da superfície exposta,

somando um total de 703 átomos, uma relação de 12% dos átomos da nanopartícula.

Nanopartículas com diâmetro médio de 7,7 nm o número de camadas é igual a 18 (18,2), resultando em um número total de átomos de 21728 sendo que 3242, aproximadamente 15%, estão na superfície. Com o mesmo raciocínio anterior, a relação de átomos expostos na superfície de uma nanopartícula com 7,7 nm é de 8% do número total de átomos.

5.3.4 Medidas de magnetismo

Seguindo a determinação do volume crítico de uma nanopartícula pela Lei de Néel-Arrhenius ($V_c \approx 25kT/K$), pode-se determinar o diâmetro crítico (D_c) de uma nanopartícula para que essa obtenha propriedades de superparamagnetismo a temperatura ambiente. Sabe-se que a constante de anisotropia magnética para o cobalto é de $0,5 \text{ J/cm}^3$. Assim, o diâmetro máximo para que a nanopartícula obtenha propriedades superparamagnéticas é 7 nm.

Como apresentado acima, nas análises de microscopia eletrônica, as nanopartículas de cobalto sintetizadas em líquidos iônicos, apresentam diâmetro de aproximadamente 5 nm para BMI.BF₄ e DMI.BF₄ e 7,7 nm para BMI.N(Tf)₂, e assim podem ser consideradas como monodomínios.

Análises de magnetismo comprovam que nanopartículas de cobalto, sintetizadas em líquido iônico possuem propriedade de superparamagnetismo.

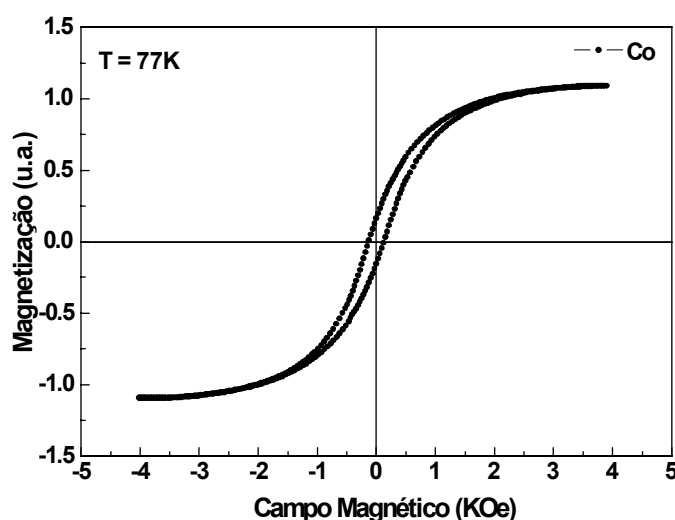


Figura 70. Magnetização a 77K das nanopartículas com 5 nm de diâmetro

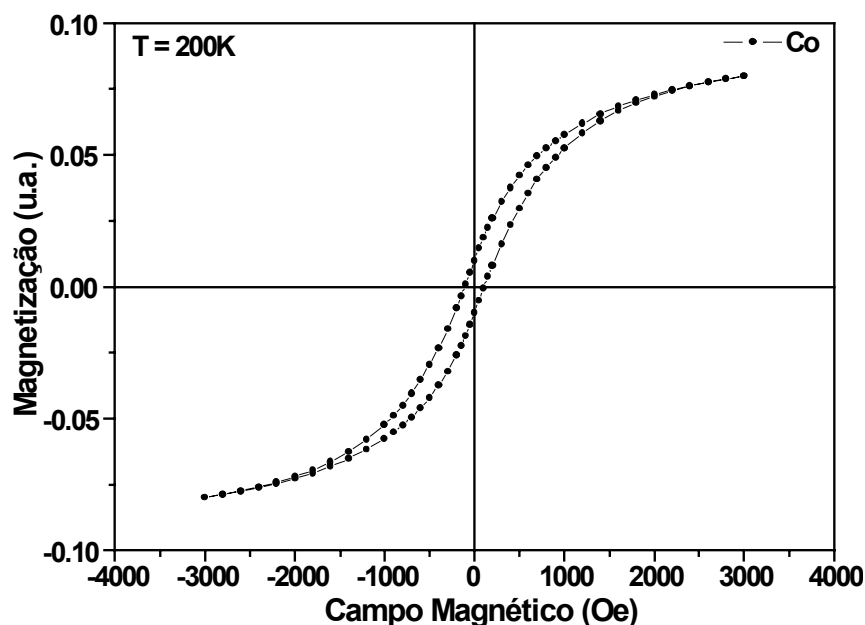


Figura 71. Magnetização a 200K das nanopartículas com 7,7 nm de diâmetro.

A dependência de magnetização (M), no campo magnético (H), para as nanopartículas de Co, (figuras 70 e 71) apresenta uma curva de histerese indicando a existência de uma fase de superparamagnetismo, até mesmo às regiões de campo altas. A pequena, embora notável magnetização remanescente pode ser designada a valores de campo coercitivos a interações magnetostática entre estas partículas de superparamagnetismo.

Para identificar o motivo da magnetização remanescente na curva de histerese, foram realizadas medidas de magnetização a diferentes temperaturas. Pode-se observar que quando a temperatura da análise é maior que a temperatura de Néel do CoO (293 K), o CoO perde a propriedade de antiferromagneto e a remanescência deixa de existir. (Figura 72)

A figura 73 mostra o fenômeno de exchange bias esta histerese é típica de nanopartículas de Co recobertas com CoO¹³⁷, comprovando que a magnetização remanescente na histerese é resultado da interação do óxido de cobalto presente na superfície da nanopartícula.

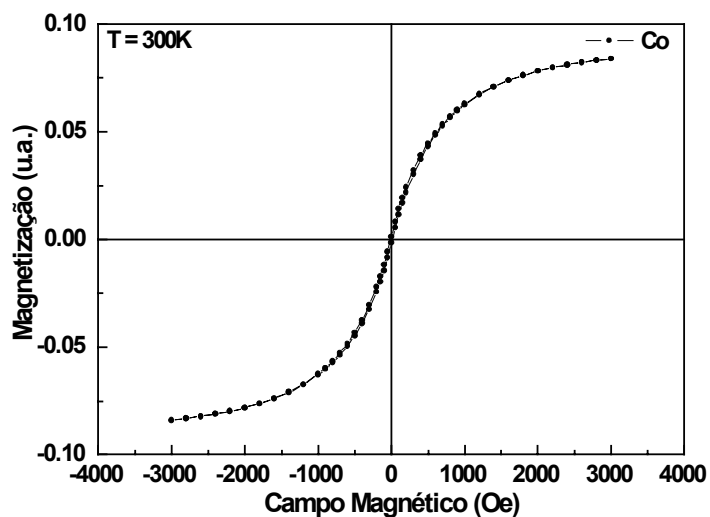


Figura 72. Magnetização a 300K das nanopartículas com diâmetro médio de 7,7 nm.

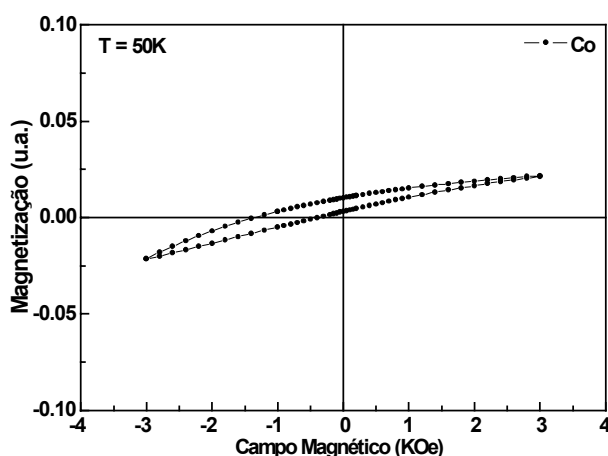


Figura 73. Histerese de magnetização a 50 K, mostrando o fenômeno de exchange bias em nanopartículas de Co recobertas com CoO, com diâmetro médio de 7,7 nm.

As figuras 74 e 75 mostram as curvas de termomagnetização (ZFC-FC) para nanopartículas de Co. Para ambas figuras pode-se observar o aumento de magnetização na curva FC, mesmo para campos baixos (20 Oe), comportamento típico de um ferromagneto, indicando que a capa de óxido de cobalto é pequena.

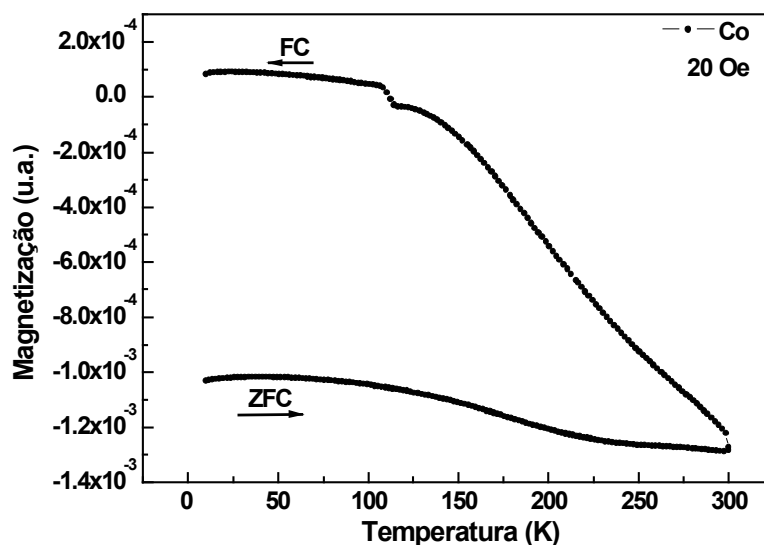


Figura 74. Curva ZFC-FC de nanopartículas de Co recobertas com CoO, com diâmetro médio de 7,7 nm a 20 Oe.

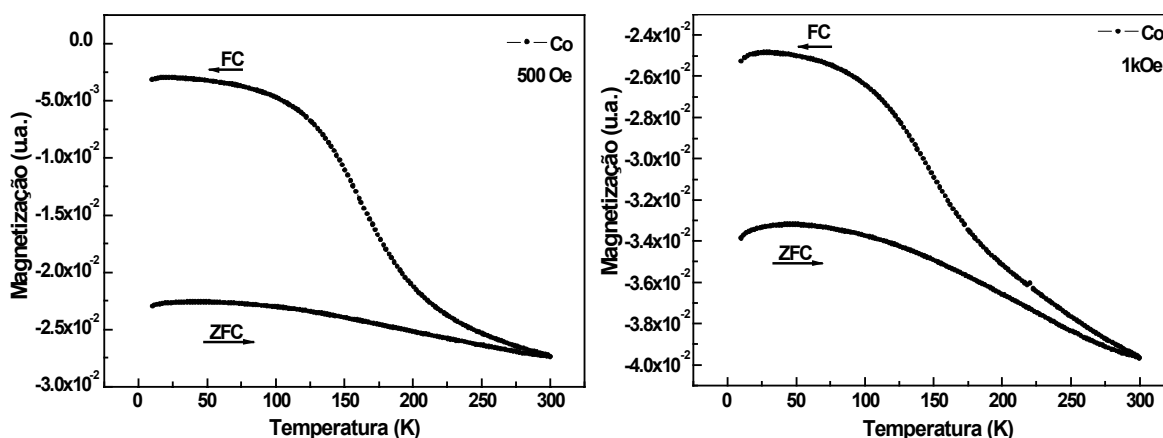


Figura 75. Curva ZFC-FC nanopartículas de Co recobertas com CoO, com diâmetro médio de 7,7 nm a 500 Oe (esquerda) e 1kOe (direita).

A figura 76 mostra o gráfico de termomagnetização (ZFC-FC) para nanopartículas de cobalto em líquido iônico (DMI.BF₄). Pode-se observar um máximo na curva ZFC próximo a temperatura de 106 K, representando a temperatura de bloqueio das nanopartículas. A irreversibilidade na curva FC é devido à fusão do líquido iônico, próximo à temperatura ambiente.

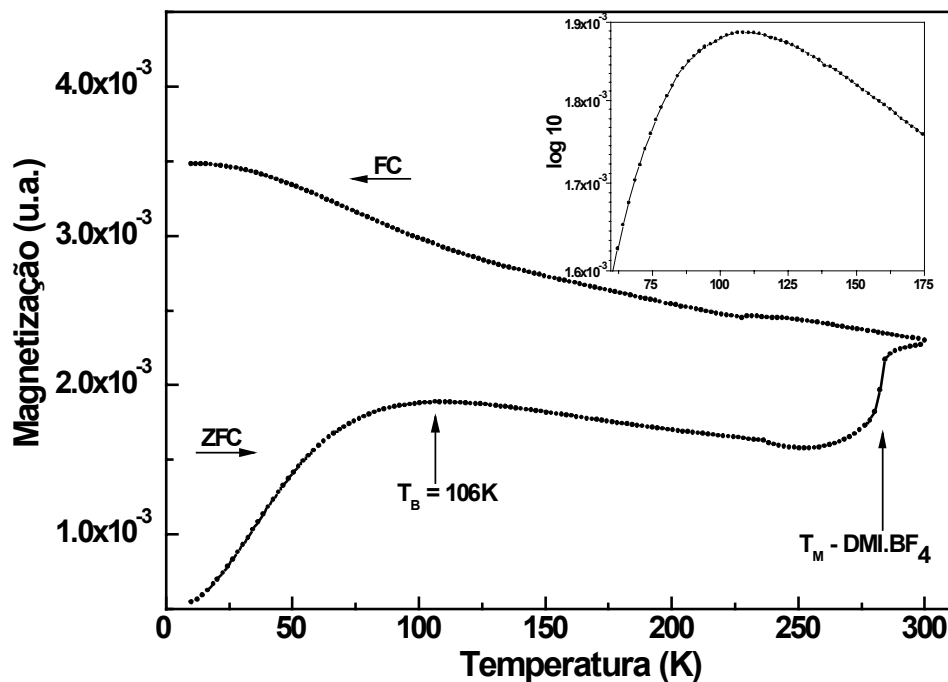


Figura 76. Curva ZFC-FC nanopartículas de Co (0), com diâmetro médio de 5 nm a 50 Oe. Em detalhe o máximo da curva indicando a temperatura de bloqueio.

Da mesma forma que obteve-se o diâmetro crítico para nanopartículas à temperatura ambiente, pode-se utilizar a temperatura de bloqueio para determinar o diâmetro das nanopartículas que estão sendo medidas. No caso da figura 76 o diâmetro encontrado para nanopartículas com $T_B = 106$ K foi de 5 nm, concordando com os resultados de DRX e MET.

As medidas de magnetização comprovam que as nanopartículas magnéticas de cobalto obtidas pela decomposição térmica do precursor de cobalto carbonila em líquido iônico, apresentam propriedades de superparamagnetismo. Sendo que a pequena remanescência observada nas curvas de histerese é o resultado da camada de óxido formada pela manipulação da amostra ao ar livre.

5.4 Adsorção de CO na superfície

As nanopartículas utilizadas para o estudo de adsorção de monóxido de carbono foram sintetizadas em $BMI.N(Tf)_2$, para evitar a sua oxidação as mesmas foram manipuladas sob atmosfera de argônio.

As partículas preparadas neste LI apresentam, segundo a literatura, tamanho ideal para o processo FT¹⁹⁰ (~ 7 nm). A escolha se deve, também, pelo tempo necessário para a reação de decomposição total do precursor de cobalto carbonila em BMI.N(Tf)₂ (~ 15 min), sendo mais rápido que nos LIs contendo o ânion ⁻BF₄ (Tabela 9).

As análises de adsorção de monóxido de carbono na superfície das nanopartículas foram realizadas por infravermelho, em um aparelho **Bomem FTLA 2000** com uma resolução de 8 cm⁻¹, com uma célula de DRIFT (**Harrick high temperature reaction chamber**) na temperatura de 25 °C, usando 20 mg de nanopartículas de cobalto.

A figura 77 mostra o espectro de IV acumulado por durante duas horas com uma pressão de CO de 1 bar. Nela, pode-se observar a evolução das bandas características da adsorção do monóxido de carbono na superfície das nanopartículas.

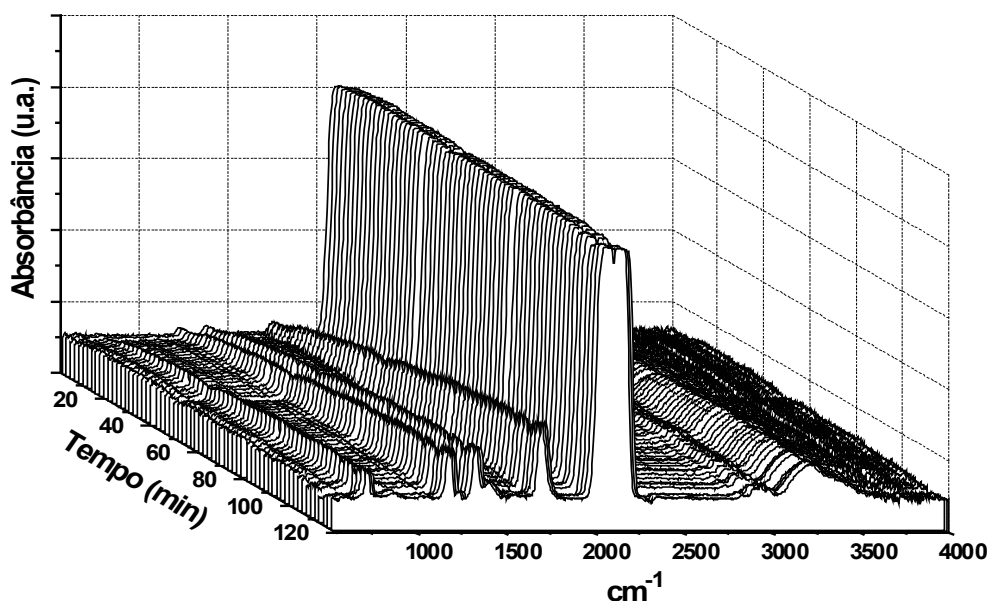


Figura 77. Adsorção de CO sobre nanopartículas de Co(0). Pressão de 1 bar.

A adsorção de monóxido de carbono ocorreu durante 15 horas. A Figura 78 apresenta o espectro de infravermelho após esse tempo de saturação com monóxido de carbono.

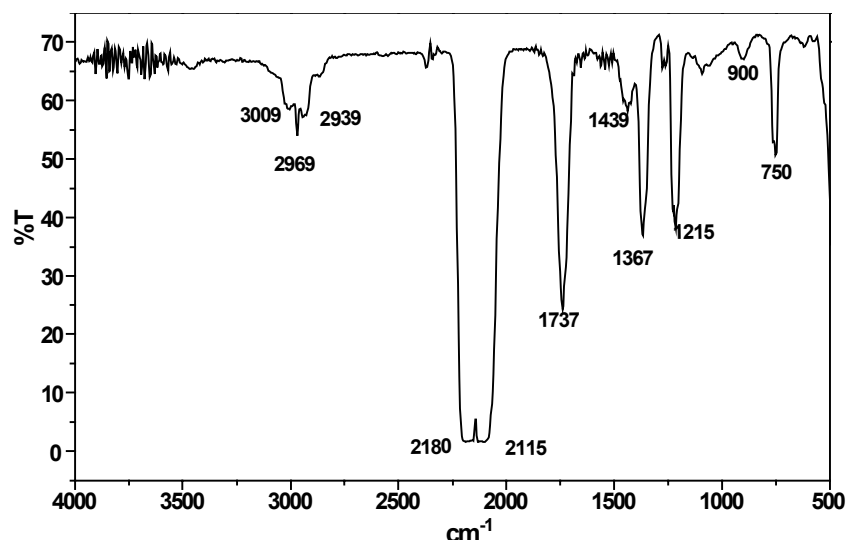


Figura 78. Espectro de IV, adsorção de CO sobre nanopartículas de cobalto a 25°C e 1bar por 15 horas.

Comparando as bandas de adsorção na Figura 78 com os valores da literatura, conclui-se que as bandas do espectro são referentes ao monóxido de carbono adsorvido nos sítios ativos do cobalto e à formação e adsorção de carbonato.

- CO livre – 2170, 2110 cm^{-1} (sobreposição do CO terminal adsorvido na superfície do catalisador entre 2170-2090 cm^{-1})¹⁴³
- CO ponte $\nu(\mu_3\text{-CO})$ – 1740 cm^{-1} ¹⁹⁹
- Carbonato monodentado, $\nu(\text{C-O})_{\text{as}}$ – 1441 cm^{-1} ¹⁹⁹
- Carbonato monodentado, $\nu(\text{C-O})_{\text{s}}$ – 1368 cm^{-1} ¹²⁰⁰
- $\delta(\text{OH})$ de Carbonato – 1218 cm^{-1} ¹²⁰⁰
- Carbonato Bidentado, $\nu(\text{C-O})_{\text{s}}$ – 750 cm^{-1} ¹²⁰⁰

O carbonato observado pode ser originado a partir da reação do oxigênio presente como contaminante e/ou óxido de cobalto presente na superfície das nanopartículas de Co(0).

Com o objetivo de identificar as bandas das carbonilas terminais adsorvidas na superfície do catalisador, que ficaram sobrepostas pelas bandas do CO livre, foram realizadas análises descontando a banda de CO referente ao monóxido de

carbono. A figura 79 mostra o espectro de IV, descontando a banda referente ao CO livre, das nanopartículas de cobalto submetidas a 5 bar de CO a 25 °C por 1h.

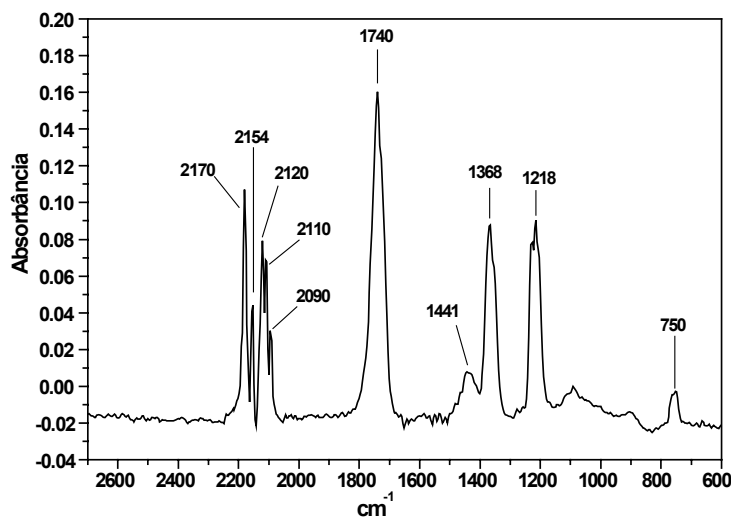


Figura 79. Espectro de IV, adsorção de CO sobre nanopartículas de cobalto a 25°C e 5bar.

As análises de infravermelho mostram que quando submetidas à presença de monóxido de carbono, as nanopartículas de cobalto conseguem adsorver o mesmo independente da pressão. Isto comprova que os sítios ativos das nanopartículas estão limpos, livres de óxido e que as mesmas possuem potencial para atuar como catalisadores em processo Fischer Tropsch.

5.5 Reações Fischer Tropsch (FT)

As nanopartículas utilizadas para as reações FT, assim como as usadas nos estudos de adsorção, foram sintetizadas em BMI.N(Tf)₂.

As condições iniciais estabelecidas para as reações no DRIFT foram iguais a 210 °C e 20 bar de pressão da mistura gasosa de H₂/CO (2/1). As reações de Fischer-Tropsch não puderam ser realizadas na presença de líquido iônico (nanopartículas de Co dispersas no líquido) pois a célula de DRIFT não possibilita a agitação da reação, impedindo uma transferência de massa adequada e necessária

entre a mistura gasosa e o sistema contendo as nanopartículas embebidas no líquido iônico.

A Figura 80 mostra o espectro de IV acumulado durante 2 h de reação. Pode-se observar o aumento das bandas características da adsorção do monóxido de carbono nas nanopartículas, e, principalmente, pode-se observar o aumento das bandas próximo à região de 3000 cm^{-1} , características de estiramento C-H, identificando a formação de hidrocarbonetos durante a reação.

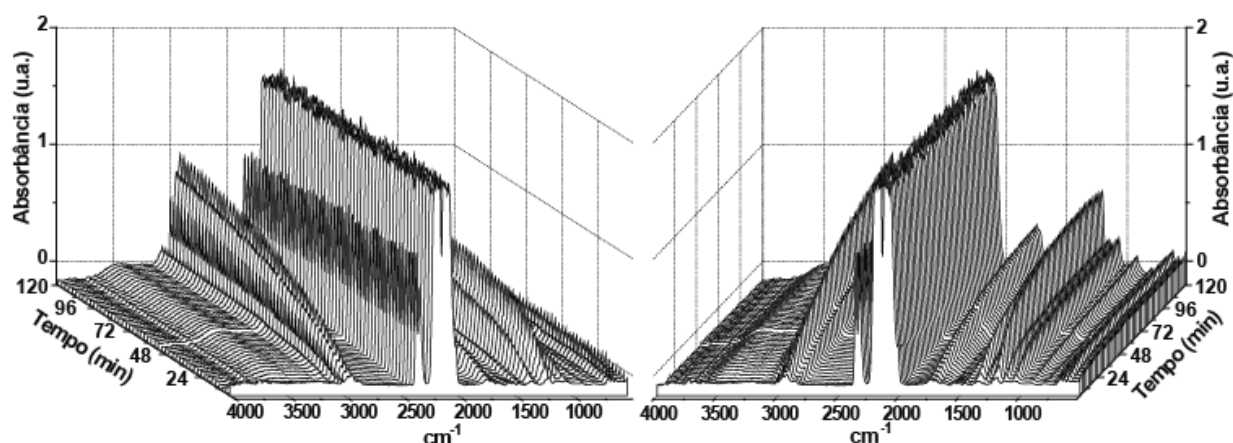


Figura 80. Espectro de IV *in situ* da reação de FT a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$, 20 bar

Pelo acompanhamento da reação, fica evidente também, a formação de água durante o processo (bandas próximo a 3300 cm^{-1}) e a presença de CO_2 (bandas próximo a 2300 cm^{-1}).

O dióxido de carbono pode ser formado durante a reação a partir de duas reações: reação gás – água, a qual o H_2 reage com o CO resultando em CO_2 e água. A segunda é conhecida como Reação de Boudouard, quando uma molécula de CO reage com outra molécula de CO já adsorvida na superfície do metal formando CO_2 e carbono que fica adsorvido no metal¹⁴³, e também pode provir de contaminação do gás utilizado.

Além de CO_2 e água, há outras bandas que dão informações sobre a reação. A figura 81 apresenta o espectro de IV, para reação de 3h (**reação I**), salientando estas regiões.

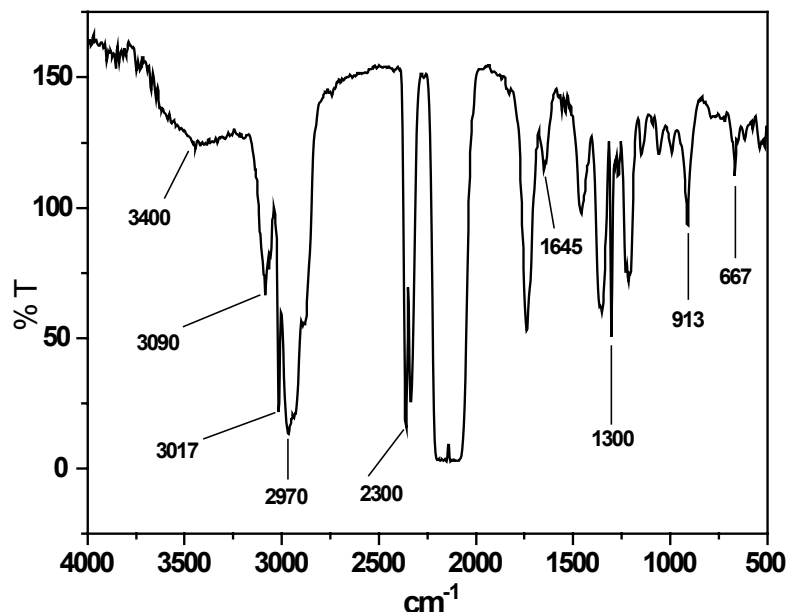


Figura 81. Espectro de IV após 3 h de reação.

- 3400 cm^{-1} – $\nu\text{O} - \text{H}$ da água formada durante a reação
- 3090 cm^{-1} – $\nu =\text{C} - \text{H}$ de α -olefina
- 3017 cm^{-1} – $\nu\text{C} - \text{H}$ característico do metano
- 2970 cm^{-1} – $\nu\text{C} - \text{H}$ de alcanos
- 2300 cm^{-1} – νCO_2
- 1645 cm^{-1} – $\nu\text{C} = \text{C}$
- 1300 cm^{-1} – $\nu\text{MC} = \text{C}$
- 913 cm^{-1} – $\delta\text{C} - \text{H}$ vinílico
- 667 cm^{-1} – $\nu\text{M} - \text{C} - \text{R}^{201}$

Analisando as bandas do espectro acima, pode-se identificar a formação de alcanos, metano e α -olefinas durante a reação. Também é possível observar a banda próxima a 1300 cm^{-1} e 660 cm^{-1} , referente a estiramento $\text{MC}=\text{C}$ e $\text{M}-\text{CR}^{201}$, respectivamente, dando indícios que o mecanismo mais provável da reação é o mecanismo via carbeno.

Depois de transcorrida a reação, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e o interior do DRIFT foi lavado com diclorometano para extrair os produtos formados.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa. A Figura 82 apresenta o cromatograma dos produtos formados durante 3 h de reação.

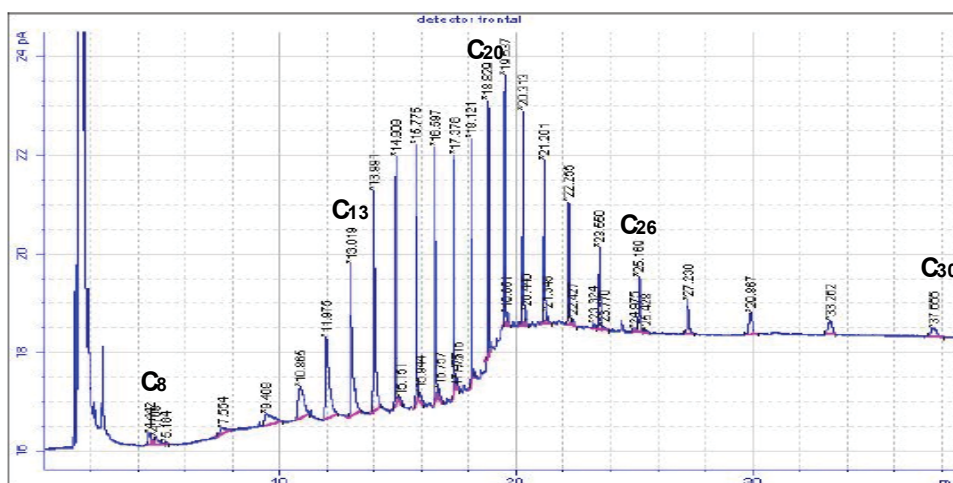


Figura 82. Cromatograma da reação Fischer Tropsch de 3h, produtos C₈ – C₃₀

Os produtos foram comparados com padrões de *n*-parafinas e analisados por CG/EM. As análises mostraram que ocorre, principalmente, a formação de hidrocarbonetos saturados com uma pequena parcela de insaturados e de compostos oxigenados. Conforme a figura 80, ocorre a formação de hidrocarbonetos de 8 até 30 carbonos. Sendo que desses 96% são parafinas, 2% são oxigenados e somente 1% são compostos olefinicos, considerando os produtos de C₇ a C₁₉. Compostos com 20 ou mais carbonos, são considerados como parafínicos ou oxigenados, pois a distinção entre olefina e parafinas só foi possível para produtos com menos de 20 carbonos.

A distribuição dos produtos, conforme o número de carbono, está demonstrada na figura 83, o qual apresenta uma seletividade de 74% para produtos C₁₂-C₂₃, destinados a diesel.

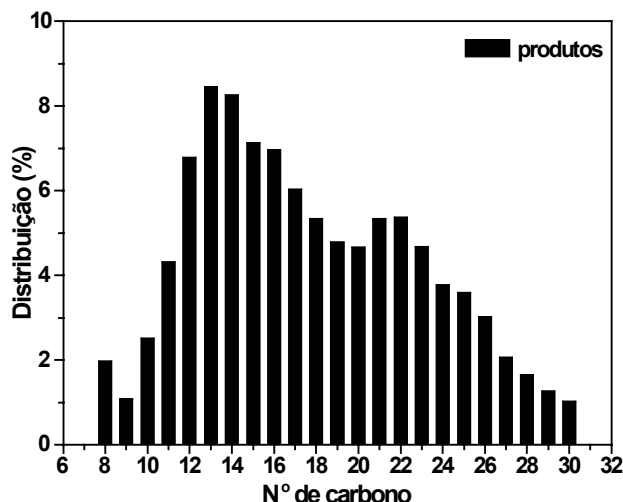


Figura 83. Distribuição de produtos da reação Fischer Tropsch de 3h

A probabilidade de crescimento de cadeia (fator α) foi calculada pela derivação da fórmula de Anderson-Schulz-Flory ($\log(C_n/n) = \log(\ln^2\alpha) + n \log \alpha$) (equação 11), onde (C_n) é a seletividade dos produto e (n) é o número de carbonos. A figura 84 mostra o gráfico resultante da equação 11, no qual o fator α encontrado é igual a 0,86 para produtos de de C_{12} a C_{30} .

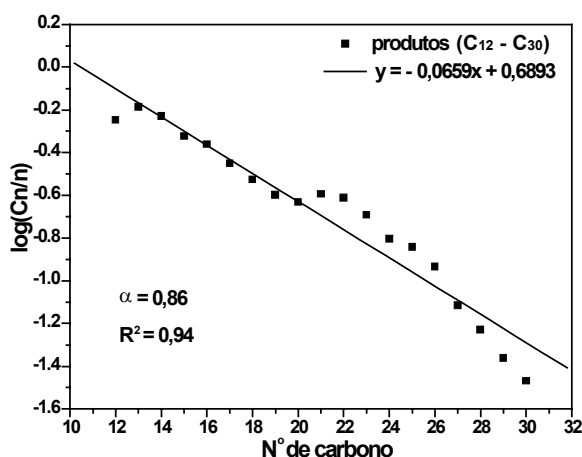


Figura 84. Gráfico da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos C_{12} - C_{30} , formados na reação I.

A fim de verificar a influência do tempo reacional na seletividade dos produtos, foi realizado um segundo experimento, no qual manteve-se a temperatura e a pressão, utilizadas anteriormente (210 °C e 20 bar da mistura H₂/CO = 2/1), e o tempo reacional foi expandido para 21 h (**reação II**). Após isto, observou-se a formação de hidrocarbonetos na faixa de 7 a 30 carbonos (C₇ a C₃₀), com uma seletividade de compostos de 13% para olefina, 79% para parafinas e 8% para oxigenados (Figura 85).

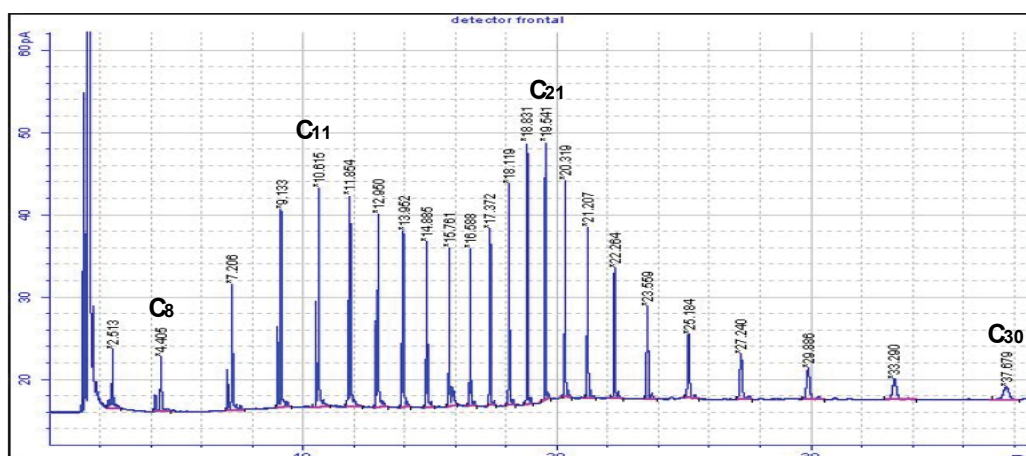


Figura 85. Cromatograma da reação Fischer Tropsch realizada por 21h

A figura 86 mostra que a reação II possui seletividade de 51% para produtos C₁₂-C₂₃, sendo que desses 14% são olefinas, 80% são parafinas e 6% oxigenados.

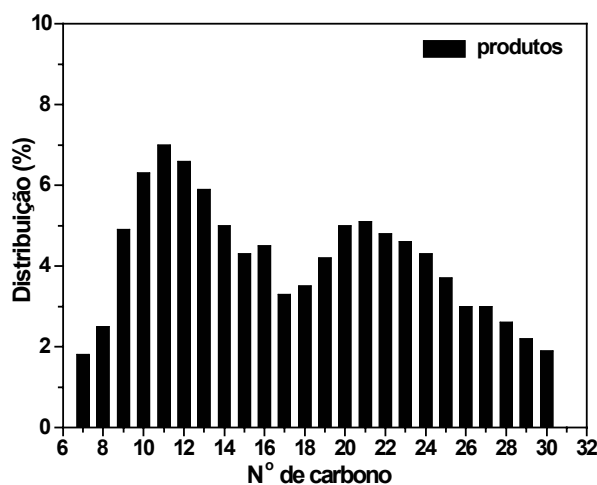


Figura 86. Distribuição de produtos da reação Fischer Tropsch de 21h

A probabilidade de crescimento da cadeia para a reação II, calculada para compostos de C₉ a C₃₀, apresentou um fator de $\alpha = 0,9$ (Figura 87), coincidindo com valores encontrados na literatura¹⁴³.

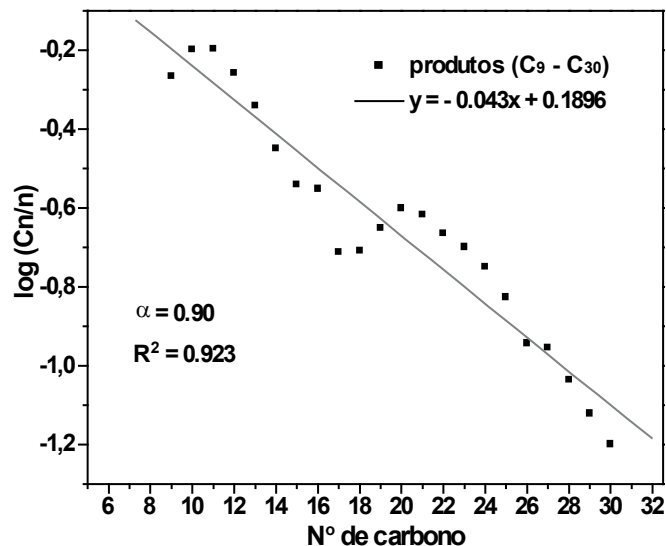


Figura 87. Gráfico da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos C₉-C₃₀, formados na reação II

Quando as reações I e II são comparadas, observa-se uma aparente diferença na seletividade dos produtos em relação ao número de carbono. Para reação II, a quantidade de produtos leves (C₇ – C₁₁) é maior do que na reação I (com duração de 3 h) (Figura 88).

Uma possível explicação para tal comportamento pode estar no fato de que na reação I a quantidade de produtos formados é baixa (tempo de reação curto), dificultando a extração e ocorrendo, também, perdas dos produtos mais voláteis (C₇-C₁₁) durante a despressurização do sistema, o que também explica a maior seletividade para produtos na faixa de 12 a 23 carbonos para a reação I.

Sendo assim, a comparação com a reação I não se torna confiável, pois a quantidade de produto isolado é pequena e não apresenta dados confiáveis para este tipo de comparação.

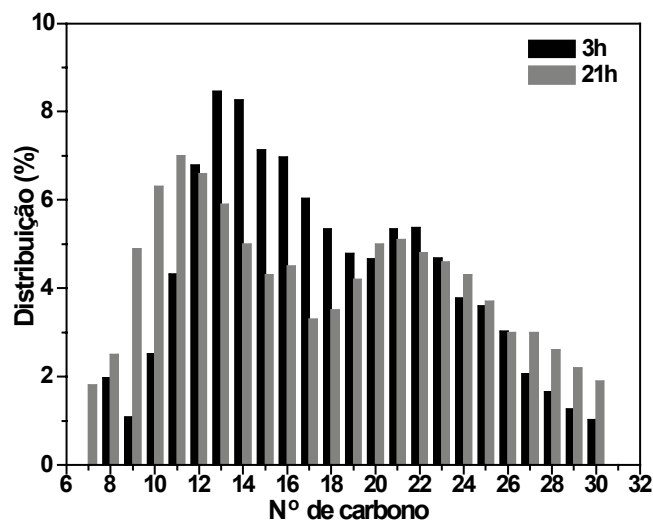


Figura 88. Comparação da distribuição de produtos, em função do número de carbonos, nos tempos reacionais de 3 e 21h.

Ao dar continuidade aos estudos com relação aos tempos reacionais, foi realizada uma terceira reação, visando obter uma comparação mais confiável entre os tempos e os produtos das reações. Para esta reação manteve-se a temperatura e a pressão (210 °C e 20 bar da mistura H₂/CO = 2/1) e o tempo reacional foi estendido para 40h (**reação III**). Observa-se novamente que os produtos se encontram em uma faixa de 7 a 30 carbonos (Figura 89), com uma relação de 28% de olefinas, 64% de parafinas e 8% de oxigenados.

A distribuição de produtos, conforme o número de carbonos, apresenta uma seletividade de 60% para compostos de 12 a 23 carbonos (Figura 90), sendo que desses 68% são parafinas, 27% olefinas e 5% oxigenados.

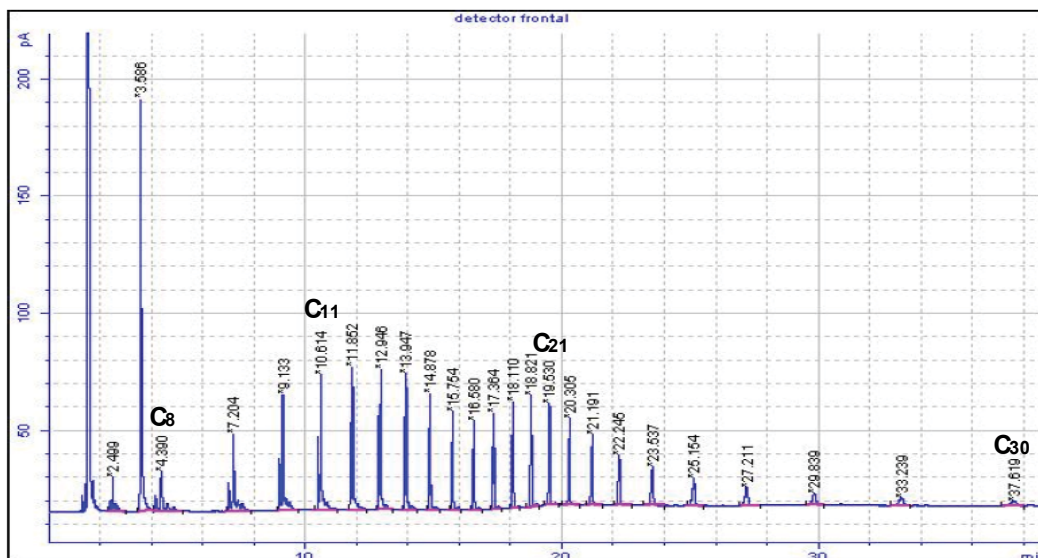


Figura 89. Cromatograma da reação Fischer Tropsch realizada por 40h. O pico com tempo de retenção de 3,58min está identificando o tolueno que foi utilizado como padrão interno nesta análise.

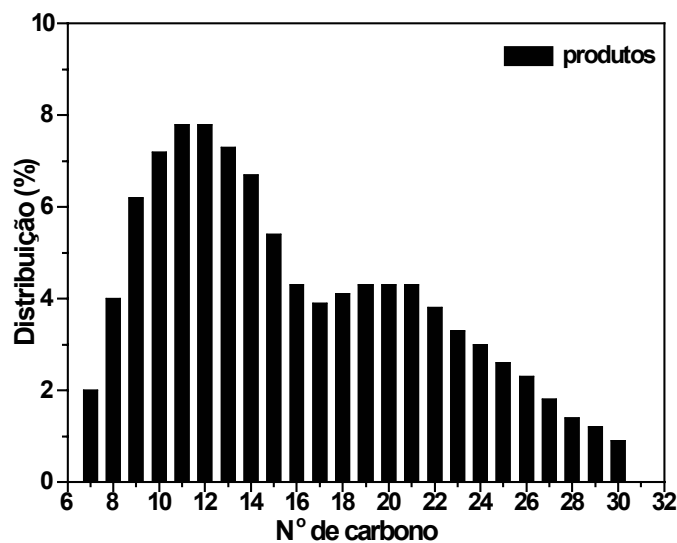


Figura 90. Distribuição de produtos da reação Fischer Tropsch de 40h

A figura 91 compara a distribuição de produtos, em relação ao número de carbonos, entre as reações II e III. Observa-se que para a reação III, há maior seletividade para produtos intermediários (C₁₂-C₂₃), ao mesmo tempo em que os produtos mais pesados (C₂₄-C₃₀) diminuíram.

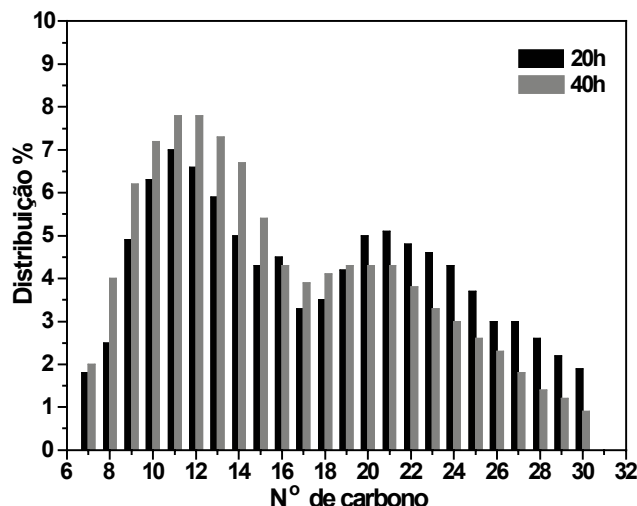


Figura 91. Comparação da distribuição de produtos, em função do número de carbonos, nos tempos reacionais de 21 e 40h.

Entretanto, também se pode notar, que o aumento dos produtos intermediários ocorre devido ao aumento de olefinas nesta faixa de hidrocarbonetos. Em contrapartida, houve uma diminuição de produtos na faixa de $C_{24}-C_{30}$ (tabela 13).

Os resultados mostram que, por algum motivo, a formação de olefinas está sendo favorecida na reação ou, por outro lado, algum fator impede que a olefina se adsorva novamente para prosseguir a reação de crescimento da cadeia, ou sofrer hidrogenação.

A figura 92 mostra o gráfico da probabilidade de crescimento da cadeia para a reação III, observa-se que o fator α encontrado ($\alpha = 0,86$), realmente é menor do que a reação II ($\alpha = 0,9$), mostrando que a probabilidade de crescimento da cadeia decai com o aumento do tempo reacional.

A diminuição do fator α , assim como o aumento de olefinas, pode ser devido a desativação do catalisador. Essa desativação pode ter sido decorrente da formação de coque, na superfície do catalisador, pela reação de Boudouard.

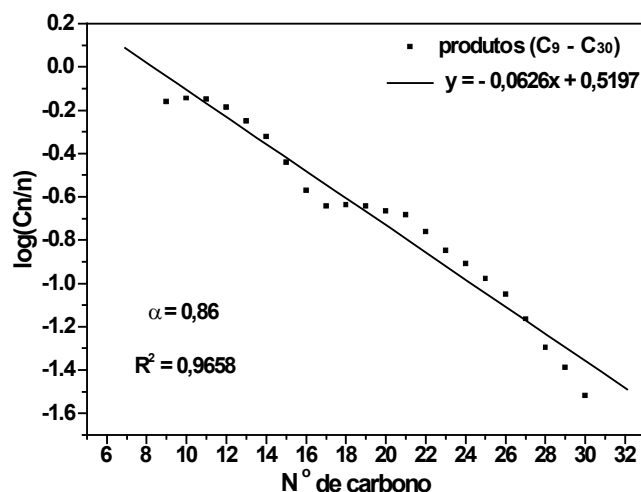


Figura 92. Gráfico da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos C₉-C₃₀, formados na reação III.

No entanto, é importante lembrar que a reação FT, neste trabalho, foi realizada em um processo do tipo batelada, utilizando uma célula DRIFT como reator, a qual não permite a agitação do sistema, nem a circulação dos produtos e/ou substratos. Sendo assim, é possível que durante um longo período de reação, compostos pesados (ceras), tenham se depositado sobre o catalisador, impedindo a readsorção das olefinas para hidrogenação ou impedindo que a reação de crescimento da cadeia carbônica prossiga. Este acúmulo de compostos pesados também pode prejudicar a adsorção de substratos sobre a superfície do catalisador, dando a impressão de desativação do mesmo.

Para prosseguir os estudos, admitiu-se o tempo reacional de 21h como sendo ideal.

Tabela 13. Seletividade de produtos para as reações II e III.

	Parafinas (%)		Olefinas (%)		Oxigenados (%)	
	II	III	II	III	II	III
C ₇ – C ₁₁	14	15	6	6	3	5
C ₁₂ – C ₂₃	46	41	7	16	3	3
C ₂₄ – C ₃₀	20	14	-	-	1	-

5.5.1 Influência da temperatura na reação FT

Uma vez que o tempo reacional foi determinado, foram realizados estudos para determinar a influência da temperatura nos produtos da reação. Para isso foram realizadas três reações com diferentes temperaturas: **Reação IV** (150 °C), **Reação V** (260 °C) e **Reação VI** (310 °C).

- **Reação IV**; Quando foi realizada a 150 °C, houve apenas formação de água, resultante da reação gás – água e a formação de carbonato, banda próxima a 750 cm^{-1} .

A figura 93 mostra o espectro de infravermelho da reação IV, acumulado durante as duas primeiras horas de reação.

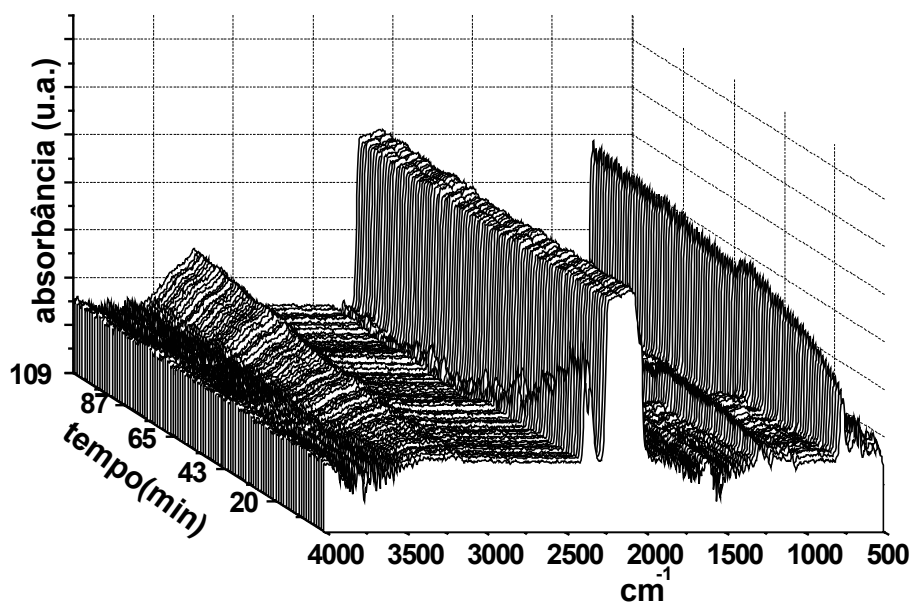


Figura 93. Espectro de IV *in situ* da reação IV, 150 °C, $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$, 20 bar.

- **Reação V**; Quando a reação foi realizada a 260 °C, obteve-se maior quantidade de olefinas.

A figura 94 mostra a distribuição de produtos, conforme o número de carbonos, comparando a reação V com a reação II. Pode-se observar que há maior quantidade de produtos na faixa de 12 a 18 carbonos para a reação V. Porém, a quantidade de compostos pesados, na reação V, é menor do que na reação II.

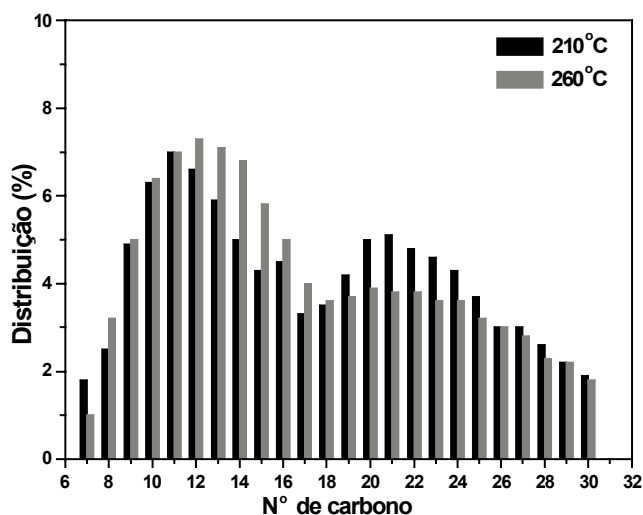


Figura 94. Comparação da distribuição de produtos, em função do número de carbonos, para as temperaturas de 210 e 260 °C.

Analisando a seletividade de parafinas e olefinas de ambas reações, observa-se que a maior quantidade de hidrocarbonetos mais leves, se deve, principalmente, ao aumento de olefinas na faixa de 7 a 18 carbonos (tabela 14).

O aumento de olefinas na reação V é previsto, pois a elevação da temperatura faz com que a energia do sistema aumente, diminuindo assim, a readsorção de olefinas na superfície do catalisador. Como a readsorção de olefinas é interrompida, não há reação de crescimento da cadeia carbônica, diminuindo, então, a quantidade de compostos mais pesados.

Tabela 14. Distribuição de produtos para reações II e V

	Parafinas (%)		Olefinas (%)		Oxigenados (%)	
	II	V	II	V	II	V
C₇ – C₁₁	14	11	6	10	3	1
C₁₂ – C₂₃	46	37	7	20	3	2
C₂₄ – C₃₀	20	19	-	-	1	-

- **Reação VI;** Quando a reação foi realizada a 310 °C, observou-se uma rápida formação de compostos oxigenados. A figura 95 mostra o espectro de infravermelho acumulado durante a reação VI. Observa-se que a banda próxima a 3250 cm⁻¹, característica de ácidos, cresce rapidamente.

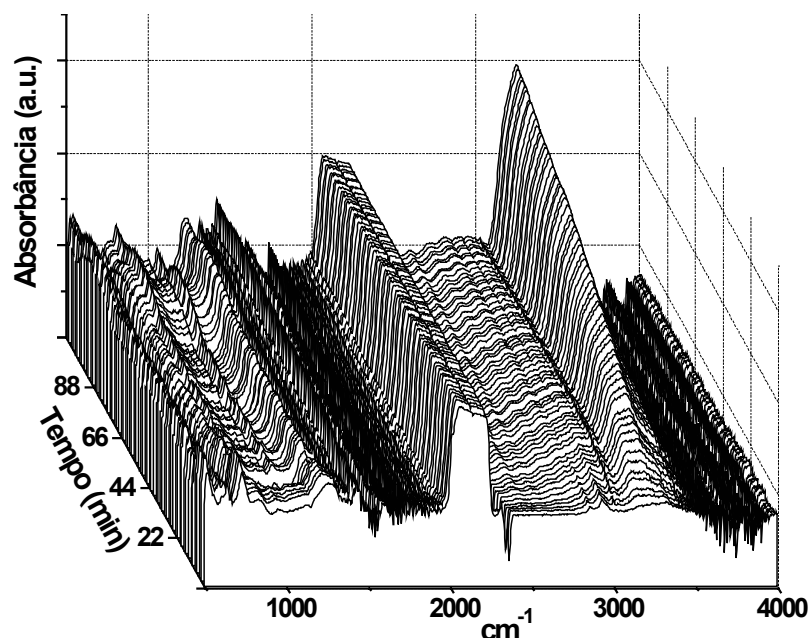


Figura 95. Espectro de Infravermelho da reação FT realizada a 310 °C, 20 bar, H₂/CO = 2.

A formação de compostos ácidos na reação VI pode ser explicada pela presença de óxido de cobalto, que é formado a temperaturas altas durante a reação FT. Este óxido pode ser proveniente da água, que também é produto de reação, ou da dissociação do monóxido de carbono adsorvido na superfície do catalisador.

5.5.2 Conversão de CO

Depois de definido o tempo e a temperatura ideal para a reação FT, foi realizado o estudo para determinar a conversão de monóxido de carbono durante o processo. A frequência de rotação (FR), que relaciona a quantidade (mol) de substrato convertida por mol de catalisador por hora, foi calculada, considerando a conversão de CO e a quantidade de átomos expostos, calculados anteriormente pelos números mágicos.

A estimativa de átomos expostos, em uma nanopartículas de Co com diâmetro médio de 7,7 nm, é de 8% dos átomos totais da nanopartícula. No entanto a FR calculada é de $0,5 \text{ h}^{-1}$, concordando com os valores encontrados na literatura para catalisadores de cobalto suportado e para catalisadores de rutênio em meio aquoso.²⁰²⁻²⁰⁴

A figura 96 mostra a conversão de CO em função do tempo reacional, nota-se nitidamente, que há duas curvas distintas no gráfico. A primeira curva, entre o tempo de 0 até 3h, pode ser relacionada à adsorção de CO na superfície do catalisador, enquanto que a segunda curva do gráfico pode ser relacionada a transformação do CO nos produtos do processo FT.

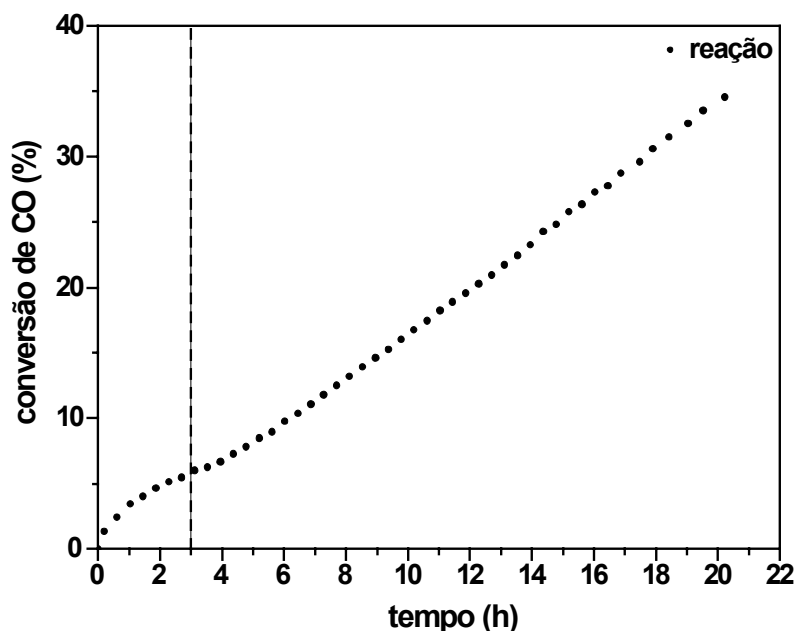


Figura 96. Conversão de CO durante a reação FT, $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$.

Para tentar compreender melhor o gráfico da figura 96, foi realizada outra reação FT com nanopartículas pré-tratadas sob atmosfera de CO.

O gráfico apresentado na figura 97 mostra a queda de pressão referente à adsorção de CO sobre as nanopartículas de cobalto durante 20h a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma pressão constante de 20 bar. Conhecendo o volume do reservatório de gás utilizado no experimento (2 mL), pode-se dizer que a quantidade de monóxido de carbono adsorvido na superfície das nanopartículas (4,7 bar), por 20h a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, é equivalente à aproximadamente 0,38 mmol (equação 12).

$$PV = nRT$$

Eq. 12

Onde R é igual a constante dos gases ($R = 8,206 \times 10^{-2} \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

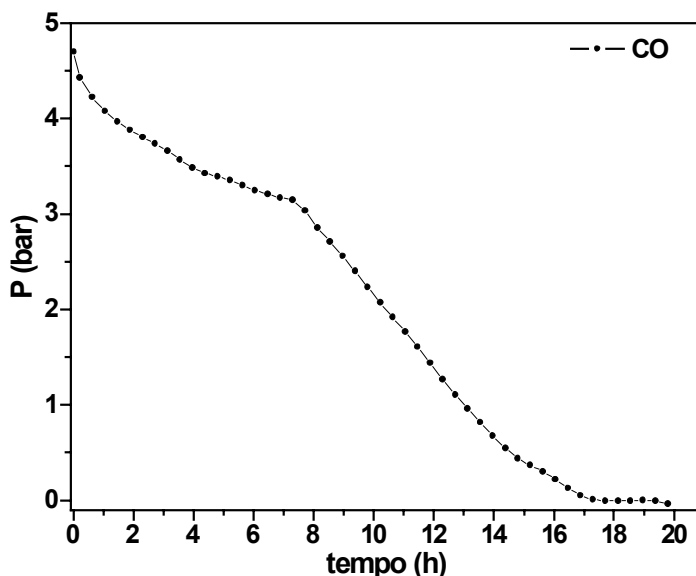


Figura 97. Adsorção de CO sobre as nanopartículas de cobalto, 20 °C, 20h, e 20 bar.

Na figura 97 pode-se observar duas curvas de adsorção distintas, a primeira entre o tempo de 0 até aproximadamente 7,5h e a segunda até 18h, quando o processo de adsorção termina.

Analisando as curvas de adsorção separadamente, observa-se no primeiro estágio, no tempo de 0 a 7h, a adsorção de monóxido de carbono é de 1,55 bar, equivalente à aproximadamente 0,13 mmol de CO.

Depois de transcorrido o tempo de adsorção, as nanopartículas ficaram sob vácuo, à temperatura ambiente, por durante uma hora, para tentar dessorver o monóxido de carbono.

Após submeter as nanopartículas de cobalto ao vácuo, as mesmas foram utilizadas na reação FT, nas mesmas condições da reação representada pela figura 96.

A figura 98 compara as conversões de CO nas reações FT realizadas com nanopartículas de cobalto “limpas”, apresentando 34% de conversão e com as nanopartículas que foram submetidas à atmosfera de CO antes da reação, apresentando 17,5% de conversão de CO.

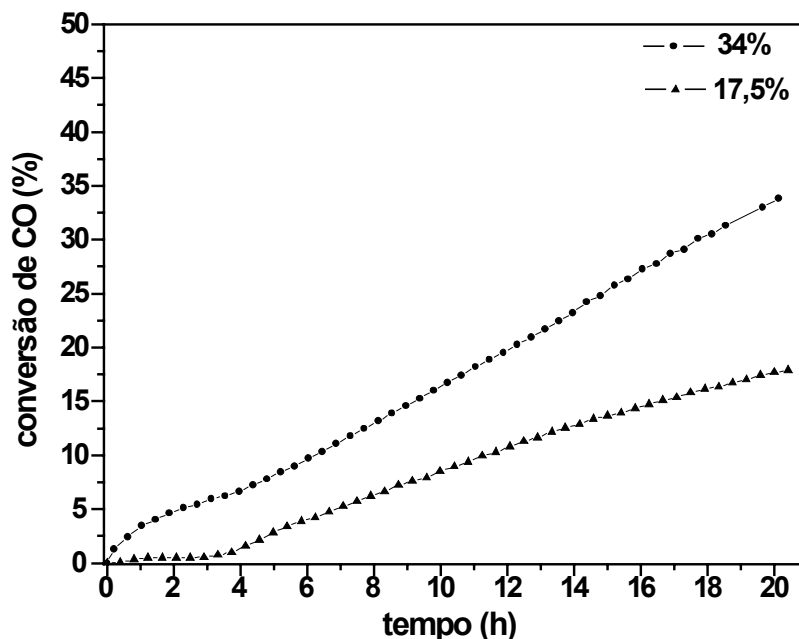


Figura 98. Conversão de CO nas reações FT. ▲ nanopartículas de Co pré-tratadas em atmosfera de CO; ● sem o pré-tratamento com CO.

Nota-se na figura 98 que durante as primeiras três horas de reação não há consumo de monóxido de carbono na reação em que as nanopartículas foram pré-tratadas com CO. No entanto, na outra reação, onde foram usadas nanopartículas “limpas”, o consumo de CO é maior neste mesmo período de tempo. Sendo esse mais um indício de que, a primeira curva do gráfico mostrado na figura 96 representa a adsorção de CO na superfície da nanopartícula.

Os 34% de conversão de CO na primeira reação equivalem a 0,33 mmol de CO, enquanto que os 17,5% da segunda reação equivalem a 0,2 mmol de CO. A diferença de monóxido de carbono convertido entre ambas reações é de 0,13 mmol a mais para a reação realizada com nanopartículas “limpas”. A mesma quantidade de 0,13 mmol foi estimada pela curva de adsorção de CO sobre as nanopartículas. Isto indica que a primeira parte da curva da figura 97, representa a adsorção do CO diretamente sobre o metal e que não foi possível de dessorvê-lo sob vácuo a temperatura ambiente. O restante da curva representa a adsorção de CO sobre camadas, sendo possível dessorvê-lo sob vácuo e temperatura ambiente.

A figura 99 mostra as mesmas reações relacionando a queda de pressão entre ambas em função do tempo. Pode-se observar que a queda de pressão da reação que utiliza as nanopartículas previamente tratadas com CO, é

aproximadamente 1,6 bar menor do que a queda de pressão da reação que utiliza as nanopartículas “limpas”.

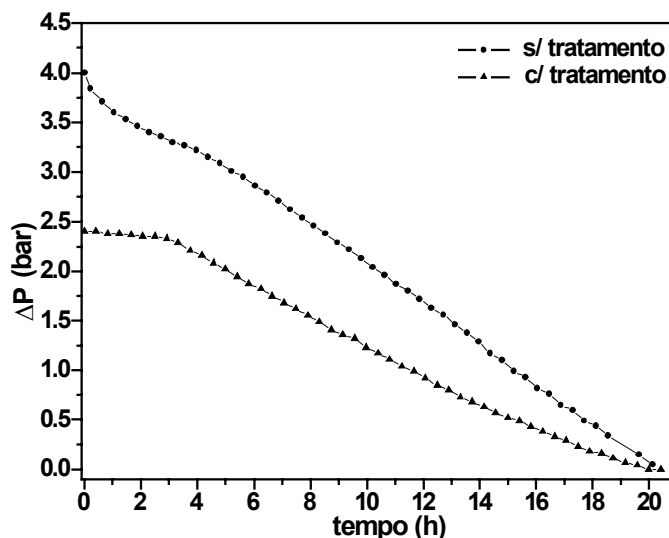


Figura 99. Queda de pressão de CO em função do tempo. ▲ nanopartículas de Co pré-tratadas em atmosfera de CO; ● sem o pré-tratamento com CO.

A diferença de 1,6 bar entre as reações, equivale aos 0,13 mmol de CO, já adsorvidos sobre as nanopartículas.

Uma vez que ambas as reações foram realizadas com as mesmas quantidades de nanopartículas (25 mg), pode-se concluir que: **a)** A primeira parte da reação de adsorção do CO sobre as nanopartículas, apresentado pela primeira parte da curva da figura 94, representa o processo de adsorção do monóxido de carbono sobre as nanopartículas. Entretanto, nas três primeiras horas da reação FT, o consumo de CO é devido à adsorção do mesmo na superfície do catalisador (primeira parte da curva da figura 94). **b)** O CO adsorvido diretamente sobre metal não pode ser desorvido nas condições de temperatura ambiente e vácuo. **c)** sabendo que apenas 8% dos átomos das nanopartículas estão expostos, e que 0,13 mmol de CO são adsorvidos em 25 mg de nanopartículas, a relação de mol de CO adsorvido por mol de cobalto é igual a 3,8.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

A síntese de nanopartículas de cobalto foi realizada com sucesso pela simples decomposição térmica dos precursores de cobalto carbonila em líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio.

As nanopartículas foram devidamente caracterizadas por MET e DRX. As análises de DRX mostraram que as nanopartículas obtidas apresentam estrutura cúbica de fase centrada (*cfc*), quando sintetizadas em LIs que possibilitam uma decomposição rápida do precursor, e cúbica com deformação ou *epsilon* (ϵ), quando sintetizadas em LI que decompõe lentamente o precursor de cobalto carbonila. A decomposição lenta do precursor de cobalto resulta em uma mistura de ambas as estruturas, *cfc* e ϵ , sugerindo, portanto, um equilíbrio entre estas estruturas durante a síntese.

As análises de infravermelho realizadas durante a decomposição do precursor de cobalto carbonila, mostraram a influência que diferentes líquidos iônicos exercem sobre a formação das nanopartículas.

Os testes catalíticos realizados com nanopartículas de cobalto para reação Fischer-Tropsch apresentaram bons resultados. As nanopartículas sintetizadas no líquido iônico BMI.N(Tf)₂, apresentam atividade catalítica para reação de hidrogenação de monóxido de carbono. Os cromatogramas da reação mostram a larga faixa de produtos que podem ser formados durante a reação Fischer-Tropsch.

Através de estudos desenvolvidos no DRIFT, verificou-se o potencial das nanopartículas de cobalto para reações Fischer-Tropsch. Com as análises de infravermelho, foi possível não somente verificar o potencial das nanopartículas como nanocatalisadores para processo FT, como também elaborar hipóteses e inferências acerca do provável mecanismo da reação FT.

As análises de IV demonstraram a alta reatividade das nanopartículas, por meio da adsorção do substrato no catalisador, e também apresentaram o mecanismo via carbeno como sendo o mais provável para a reação FT.

Os estudos realizados com diferentes temperaturas, indicaram que a para a obtenção de parafinas e olefinas a temperatura para a reação FT, utilizando as nanopartículas de cobalto, deve ser entre 210 - 260 °C. Entretanto, temperaturas mais elevadas podem ser usadas visando a obtenção de produtos oxigenados.

Os experimentos realizados com diferentes tempos reacionais não podem ser considerados conclusivos, pois o sistema utilizado (reator do tipo batelada), não é o ideal para este tipo de reação.

Sendo assim, por meio deste trabalho foi possível demonstrar que nanopartículas sintetizadas em líquidos iônicos, derivados do cátion imidazólio, são promissores nanocatalisadores para processo FT.

O estudo das reações FT com nanopartículas que apresentam fase epsilon (ϵ -Co) será o próximo passo do trabalho. Pois a estrutura de cubo distorcido poderá conter sítios ativos diferentes da fase *cfc*. Sendo assim, os produtos formados poderão apresentar distribuição diferente daqueles apresentados neste trabalho.

Finalizando, podemos concluir que as nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica dos precursores de cobalto carbonila em líquidos iônicos apresentaram faixas de distribuição, com tamanhos médios de 4,5, 5,2, 7,7 e 10,7 nm para os líquidos iônicos BMI.BF₄, DMI.BF₄, BMI.N(Tf)₂ e TDMI.N(Tf)₂, respectivamente. As nanopartículas com tamanho médio de 7,7 nm apresentaram grande potencial como nanocatalisadores em processo Fischer Tropsch.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS

1. Thomas, J. M.; Johnson, B. F. G.; Raja, R.; Sankar, G.; Midgley, P. A., High-performance nanocatalysts for single-step hydrogenations. *Accounts Of Chemical Research* **2003**, 36, (1), 20-30.
2. Aiken, J. D.; Finke, R. G., A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **1999**, 145, (1-2), 1-44.
3. Widegren, J. A.; Finke, R. G., A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2003**, 198, (1-2), 317-341.
4. Sun, S. H.; Murray, C. B., Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited). *Journal Of Applied Physics* **1999**, 85, (8), 4325-4330.
5. Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* **2000**, 287, (5460), 1989-1992.
6. Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, P., Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal epsilon-Co nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2001**, 78, (15), 2187-2189.
7. Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Vandau, F. N.; Petroff, F.; Eitenne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J., Giant Magnetoresistance Of (001)Fe/(001) Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters* **1988**, 61, (21), 2472-2475.
8. Perez, J. M.; Josephson, L.; Weissleder, R., Use of magnetic nanoparticles as nanosensors to probe for molecular interactions. *ChemBiochem* **2004**, 5, (3), 261-264.
9. Safarik, I.; Ptackova, L.; Safarikova, M., Large-scale separation of magnetic bioaffinity adsorbents. *Biotechnology Letters* **2001**, 23, (23), 1953-1956.
10. Safarikova, M.; Safarik, I., Immunomagnetic separation of Escherichia coli O26, O111 and O157 from vegetables. *Letters In Applied Microbiology* **2001**, 33, (1), 36-39.
11. Safarik, I.; Mucha, P.; Pechoc, J.; Stoklasa, J.; Safarikova, M., Separation of magnetic affinity biopolymer adsorbents in a Davis tube magnetic separator. *Biotechnology Letters* **2001**, 23, (11), 851-855.
12. Safarik, I.; Safarikova, M., Isolation and removal of proteolytic enzymes with magnetic cross-linked erythrocytes. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **2001**, 225, (1-2), 169-174.
13. Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal Of Physics D-Applied Physics* **2003**, 36, (13), R167-R181.
14. Huh, Y.; Green, M. L. H.; Kim, Y. H.; Lee, J. Y.; Lee, C. J., Control of carbon nanotube growth using cobalt nanoparticles as catalyst. *Applied Surface Science* **2005**, 249, (1-4), 145-150.
15. Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D., Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed By Cutting A Polymer Resin-Nanotube Composite. *Science* **1994**, 265, (5176), 1212-1214.
16. Vannice, M. A., Catalytic Synthesis Of Hydrocarbons From Carbon-Monoxide And Hydrogen. *Catalysis Reviews-Science And Engineering* **1976**, 14, (2), 153-191.
17. Lyons, J. E.; Parshall, G. W., Catalysis For Industrial-Chemicals. *Catalysis Today* **1994**, 22, (2), 313-333.
18. Melosh, N. A.; Boukai, A.; Diana, F.; Gerardot, B.; Badolato, A.; Petroff, P. M.; Heath, J. R., Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits. *Science* **2003**, 300, (5616), 112-115.
19. Zhao, Y. B.; Zhang, Z. J.; Liu, W. M.; Dang, H. X.; Xue, Q. J., Controlling synthesis of Biln dendritic nanocrystals by solution dispersion. *Journal Of The American Chemical Society* **2004**, 126, (22), 6854-6855.
20. Wang, W.; Chen, X.; Efrima, S., Silver nanoparticles capped by long-chain unsaturated carboxylates. *Journal Of Physical Chemistry B* **1999**, 103, (34), 7238-7246.
21. Lee, S. J.; Han, S. W.; Kim, K., Perfluorocarbon-stabilized silver nanoparticles manufactured from layered silver carboxylates. *Chemical Communications* **2002**, (5), 442-443.
22. Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P., Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt. *Science* **2001**, 291, (5511), 2115-2117.
23. Wu, N. Q.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Wong, K. C.; Dravid, V. P., Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles. *Nano Letters* **2004**, 4, (2), 383-386.
24. Sasson, Y.; Zoran, A.; Blum, J., Reversible Ion-Pair Extraction In A Biphasic System - Application In Transition Metal-Catalyzed Isomerization Of Allylic Compounds. *Journal Of Molecular Catalysis* **1981**, 11, (2-3), 293-300.
25. Blum, J.; Amer, I.; Vollhardt, K. P. C.; Schwarz, H.; Hohne, G., Hydrogenation Of Arenes By The RhCl3-Aliquat-336 Catalyst. 4. Hydrogen-Deuterium Exchange And Other Mechanistic Features. *Journal Of Organic Chemistry* **1987**, 52, (13), 2804-2813.

26. Hornstein, B. J.; Finke, R. G., Transition-metal nanocluster catalysts: Scaled-up synthesis, characterization, storage conditions, stability, and catalytic activity before and after storage of polyoxoanion- and tetrabutylammonium-stabilized Ir(0) nanoclusters. *Chemistry Of Materials* **2003**, 15, (4), 899-909.
27. Kogan, V.; Aizenshtat, Z.; Popovitz-Biro, R.; Neumann, R., Carbon-carbon and carbon-nitrogen coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles derived from a palladium substituted Keggin-type polyoxometalate. *Organic Letters* **2002**, 4, (20), 3529-3532.
28. Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J., Ligand-stabilized ruthenium nanoparticles: Synthesis, organization, and dynamics. *Journal Of The American Chemical Society* **2001**, 123, (31), 7584-7593.
29. Willert, M.; Rothe, R.; Landfester, K.; Antonietti, M., Synthesis of inorganic and metallic nanoparticles by miniemulsification of molten salts and metals. *Chemistry Of Materials* **2001**, 13, (12), 4681-4685.
30. Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Bin Na, H., Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *Journal Of The American Chemical Society* **2001**, 123, (51), 12798-12801.
31. Bonnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevogel, K.; Siepen, K., Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants - Preparation and use as catalyst precursors. *Journal Of Organometallic Chemistry* **1996**, 520, (1-2), 143-162.
32. Pellegatta, J. L.; Blandy, C.; Colliere, V.; Choukroun, R.; Chaudret, B.; Cheng, P.; Philippot, K., Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2002**, 178, (1-2), 55-61.
33. Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R., Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. *Journal Of The American Chemical Society* **2002**, 124, (16), 4228-4229.
34. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R., Nanoscale Pt(0) particles prepared in imidazolium room temperature ionic liquids: Synthesis from an organometallic precursor, characterization, and catalytic properties in hydrogenation reactions. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, (15), 4738-4742.
35. Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J., The role of Pd nanoparticles in ionic liquid in the Heck reaction. *Journal Of The American Chemical Society* **2005**, 127, (10), 3298-3299.
36. Fonseca, G. S.; Silveira, E. T.; Gelesky, M. A.; Dupont, J., Competitive hydrogenation of alkyl-substituted arenes by transition-metal nanoparticles: Correlation with the alkyl-steric effect. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, 347, (6), 847-853.
37. Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. L. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J., The partial hydrogenation of benzene to cyclohexene by nanoscale ruthenium catalysts in imidazolium ionic liquids. *Chemistry-A European Journal* **2004**, 10, (15), 3734-3740.
38. Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., The use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir-0 and Rh-0 nanoparticles: Efficient catalysts for the hydrogenation of arenes. *Chemistry-A European Journal* **2003**, 9, (14), 3263-3269.
39. Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; dos Santos, J. H. Z.; Dupont, J., Supported ionic liquid phase rhodium nanoparticle hydrogenation catalysts. *Dalton Transactions* **2007**, (47), 5549-5553.
40. Migowski, P.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J., Synthesis and characterization of nickel nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, (34), 4814-4821.
41. Welton, T., Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews* **1999**, 99, (8), 2071-2083.
42. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews* **2002**, 102, (10), 3667-3691.
43. Blanchard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J.; Brennecke, J. F., Green processing using ionic liquids and CO₂. *Nature* **1999**, 399, (6731), 28-29.
44. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Rogers, R. D., pH-dependent partitioning in room temperature ionic liquids provides a link to traditional solvent extraction behavior. *Green Chemistry* **2000**, 2, (1), 1-4.
45. Armstrong, D. W.; He, L. F.; Liu, Y. S., Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Analytical Chemistry* **1999**, 71, (17), 3873-3876.
46. Durán N., M. L. H. C., Morais P. C., *Nanotecnologia*. Artliber: São Paulo, 2006.
47. Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H., Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chemical Reviews* **2002**, 102, (10), 3757-3778.
48. Davies, I. W.; Matty, L.; Hughes, D. L.; Reider, P. J., Are heterogeneous catalysts precursors to homogeneous catalysts? *Journal Of The American Chemical Society* **2001**, 123, (41), 10139-10140.

49. Niu, Y. H.; Yeung, L. K.; Crooks, R. M., Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. *Journal Of The American Chemical Society* **2001**, 123, (28), 6840-6846.
50. Finke R. G. In *Transition-Metal Nanoclusters* (Ed. D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.) Marcel Dekker, New York, 2002, pg. 17-54.
51. Klabunde, K. J.; Stark, J.; Koper, O.; Mohs, C.; Park, D. G.; Decker, S.; Jiang, Y.; Lagadic, I.; Zhang, D. J., Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *Journal Of Physical Chemistry* **1996**, 100, (30), 12142-12153.
52. Schmid, G., Large Clusters And Colloids - Metals In The Embryonic State. *Chemical Reviews* **1992**, 92, (8), 1709-1727.
53. Belyakova, O. A.; Slovokhotov, Y. L., Structures of large transition metal clusters. *Russian Chemical Bulletin* **2003**, 52, (11), 2299-2327.
54. Chan, W. C. W.; Maxwell, D. J.; Gao, X. H.; Bailey, R. E.; Han, M. Y.; Nie, S. M., Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. *Current Opinion In Biotechnology* **2002**, 13, (1), 40-46.
55. Teo, B. K.; Sloane, N. J. A., Magic Numbers In Polygonal And Polyhedral Clusters. *Inorganic Chemistry* **1985**, 24, (26), 4545-4558.
56. Fonseca, G. S. *Nanopartículas de Iridio em Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização e Aplicação em Reações de Hidrogenação Catalítica*. UFRGS, Porto Alegre, 2005.
57. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., A Study Of The Nucleation And Growth Processes In The Synthesis Of Colloidal Gold. *Discussions Of The Faraday Society* **1951**, (11), 55-&.
58. Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G., A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C₄H₉N⁺ stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **1996**, 114, (1-3), 29-51.
59. Lin, Y.; Finke, R. G., Novel Polyoxoanion-Stabilized And Bu(4)N(+)-Stabilized, Isolable, And Redissolvable, 20-30-Angstrom Ir-Similar-To(300)-(900) Nanoclusters - The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, And Mechanism Of Formation Of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, And Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters. *Journal Of The American Chemical Society* **1994**, 116, (18), 8335-8353.
60. Stoeva, S.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Dragieva, I., Gram-scale synthesis of monodisperse gold colloids by the solvated metal atom dispersion method and digestive ripening and their organization into two- and three-dimensional structures. *Journal Of The American Chemical Society* **2002**, 124, (10), 2305-2311.
61. Prasad, B. L. V.; Stoeva, S. I.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J., Digestive-ripening agents for gold nanoparticles: Alternatives to thiols. *Chemistry Of Materials* **2003**, 15, (4), 935-942.
62. Amiens, C.; Decaro, D.; Chaudret, B.; Bradley, J. S.; Mazel, R.; Roucau, C., Selective Synthesis, Characterization, And Spectroscopic Studies On A Novel Class Of Reduced Platinum And Palladium Particles Stabilized By Carbonyl And Phosphine-Ligands. *Journal Of The American Chemical Society* **1993**, 115, (24), 11638-11639.
63. Duteil, A.; Schmid, G.; Meyerzaika, W., Ligand Stabilized Nickel Colloids. *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications* **1995**, (1), 31-32.
64. Dassenoy, F.; Philippot, K.; Ould-Ely, T.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, M. J.; Chaudret, B., Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies. *New Journal Of Chemistry* **1998**, 22, (7), 703-711.
65. Schmid, G.; Morun, B.; Malm, J. O., Pt-309 Phen-Star-36 O30+/-10, A 4-Shell Platinum Cluster.7. *Angewandte Chemie-International Edition In English* **1989**, 28, (6), 778-780.
66. Rodriguez, A.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Bradley, J. S., Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum nanoparticles. Ligand-dependent structures. *Chemistry Of Materials* **1996**, 8, (8), 1978-1986.
67. Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R., Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, (48), 7852-7872.
68. Moreno-Manas, M.; Pleixats, R., Formation of carbon-carbon bonds under catalysis by transition-metal nanoparticles. *Accounts Of Chemical Research* **2003**, 36, (8), 638-643.
69. Ozkar, S.; Finke, R. G., Nanocluster formation and stabilization fundamental studies: Ranking commonly employed anionic stabilizers via the development, then application, of five comparative criteria. *Journal Of The American Chemical Society* **2002**, 124, (20), 5796-5810.
70. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; deSouza, R. F.; Dupont, J., Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 255, (1), 207-209.

71. Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; DeSouza, R. F.; Dupont, J., Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt. *Tetrahedron-Asymmetry* **1997**, 8, (2), 177-179.
72. Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H., A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: Hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1,3-dialkylimidazolium salts. *Angewandte Chemie-International Edition In English* **1996**, 34, (23-24), 2698-2700.
73. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R., Regioselective alkylation in ionic liquids. *Chemical Communications* **1998**, (20), 2245-2246.
74. P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
75. Sheldon, R., Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications* **2001**, (23), 2399-2407.
76. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., Dialkylimidazolium cation based ionic liquids: Structure, physico-chemical properties and solution behaviour. *Quimica Nova* **2001**, 24, (6), 830-837.
77. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L., Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2002**, 182, (1), 419-437.
78. Antonietti, M.; Kuang, D. B.; Smarsly, B.; Yong, Z., Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (38), 4988-4992.
79. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F., Pd(II)-dissolved in ionic liquids: A recyclable catalytic system for the selective biphasic hydrogenation of dienes to monoenes. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2000**, 11, (3), 293-297.
80. Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M., Magnitude and directionality of interaction in ion pairs of ionic liquids: Relationship with ionic conductivity. *Journal Of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (34), 16474-16481.
81. Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McMath, S. E. J.; Bowron, D. T.; Soper, A. K., Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *Journal Of Chemical Physics* **2003**, 118, (1), 273-278.
82. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, (21), 2441-2452.
83. Saha, S.; Mandal, P. K.; Samanta, A., Solvation dynamics of Nile Red in a room temperature ionic liquid using streak camera. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6, (12), 3106-3110.
84. Fletcher, K. A.; Baker, S. N.; Baker, G. A.; Pandey, S., Probing solute and solvent interactions within binary ionic liquid mixtures. *New Journal Of Chemistry* **2003**, 27, (12), 1706-1712.
85. Fletcher, K. A.; Pandey, S., Solvatochromic probe behavior within binary room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate plus ethanol solutions. *Applied Spectroscopy* **2002**, 56, (11), 1498-1503.
86. Fletcher, K. A.; Storey, I. A.; Hendricks, A. E.; Pandey, S.; Pandey, S., Behavior of the solvatochromic probes Reichardt's dye, pyrene, dansylamide, Nile Red and 1-pyrenecarbaldehyde within the room-temperature ionic liquid bmimPF(6). *Green Chemistry* **2001**, 3, (5), 210-215.
87. Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A., Expanding the polarity range of ionic liquids. *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, (26), 4657-4659.
88. Carmichael, A. J.; Seddon, K. R., Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red. *Journal Of Physical Organic Chemistry* **2000**, 13, (10), 591-595.
89. Christie, S.; Dubois, R. H.; Rogers, R. D.; White, P. S.; Zaworotko, M. J., Air Stable Liquid Clathrates - Solid-State Structure And Hydrocarbon Solubility Of Organic Cation Triiodide Salts. *Journal Of Inclusion Phenomena And Molecular Recognition In Chemistry* **1991**, 11, (2), 103-114.
90. Harper, J. B.; Lynden-Bell, R. M., Macroscopic and microscopic properties of solutions of aromatic compounds in an ionic liquid. *Molecular Physics* **2004**, 102, (1), 85-94.
91. Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2004**, 15, (3), 341-350.
92. Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N., Gaseous supramolecules of imidazolium ionic liquids: "Magic" numbers and intrinsic strengths of hydrogen bonds. *Chemistry-A European Journal* **2004**, 10, (23), 6187-6193.
93. Nohara, D.; Ohkoshi, T.; Sakai, T., The possibility of the direct measurement of micelle weight by electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid Communications In Mass Spectrometry* **1998**, 12, (23), 1933-1935.
94. Lopes, J.; Padua, A. A. H., Nanostructural organization in ionic liquids. *Journal Of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (7), 3330-3335.
95. Billard, I.; Moutiers, G.; Labet, A.; El Azzi, A.; Gaillard, C.; Mariet, C.; Lutzenkirchen, K., Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, (5), 1726-1733.

96. Solutskin, E.; Ocko, B. M.; Taman, L.; Kuzmenko, I.; Gog, T.; Deutsch, M., Surface, layering in ionic liquids: An X-ray reflectivity study. *Journal Of The American Chemical Society* **2005**, 127, (21), 7796-7804.
97. Dorbritz, S.; Ruth, W.; Kragl, U., Investigation on aggregate formation of ionic liquids. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, 347, (9), 1273-1279.
98. Dyson, P. J.; McIndoe, J. S.; Zhao, D. B., Direct analysis of catalysts immobilised in ionic liquids using electrospray ionisation ion trap mass spectrometry. *Chemical Communications* **2003**, (4), 508-509.
99. Mele, A.; Romano, G.; Giannone, M.; Ragg, E.; Fronza, G.; Raos, G.; Marcon, V., The local structure of ionic liquids: Cation-cation NOE interactions and internuclear distances in neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM][BF₄]. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45, (7), 1123-1126.
100. Adams, C. J.; Bradley, A. E.; Seddon, K. R., The synthesis of mesoporous materials using novel ionic liquid templates in water. *Australian Journal Of Chemistry* **2001**, 54, (11), 679-681.
101. de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Goncalves, R. S.; Dupont, J., Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells. *Electrochemistry Communications* **2003**, 5, (8), 728-731.
102. Dupont, J., and Silva, D. O., Transition-metal Catalysis in Imidazolium Ionic Liquids. In *Nanoparticles and Catalysis*, Astruc, D., Ed. Wiley: Hoboken, NJ, 2007.
103. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J., Synthesis and characterization of Pt(0) nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Journal Of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (26), 13011-13020.
104. Schmid, G., *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. VCH: New York, 1994.
105. Watzky, M. A.; Finke, R. G., Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: Slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *Journal Of The American Chemical Society* **1997**, 119, (43), 10382-10400.
106. Schmid, G., Metal-Clusters And Cluster Metals. *Polyhedron* **1988**, 7, (22-23), 2321-2329.
107. Vargaftik, M. N.; Zagorodnikov, V. P.; Stolarov, I. P.; Moiseev, II; Kochubey, D. I.; Likholobov, V. A.; Chuvilin, A. L.; Zamaraev, K. I., Giant Palladium Clusters As Catalysts Of Oxidative Reactions Of Olefins And Alcohols. *Journal Of Molecular Catalysis* **1989**, 53, (3), 315-348.
108. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Jousen, T.; Korall, B., Formation Of Colloidal Transition-Metals In Organic Phases And Their Application In Catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition In English* **1991**, 30, (10), 1312-1314.
109. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Jousen, T.; Koppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J., Preparation, Characterization, And Application Of Fine Metal Particles And Metal Colloids Using Hydrotriorganoborates. *Journal Of Molecular Catalysis* **1994**, 86, (1-3), 129-177.
110. Pranke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Hindenburg, T., A study of the electronic and geometric structure of colloidal Ti-0 center dot 0.5THF. *Journal Of The American Chemical Society* **1996**, 118, (48), 12090-12097.
111. Reetz, M. T.; Helbig, W., Size-Selective Synthesis Of Nanostructured Transition-Metal Clusters. *Journal Of The American Chemical Society* **1994**, 116, (16), 7401-7402.
112. Lin, Y.; Finke, R. G., A More General-Approach To Distinguishing Homogeneous From Heterogeneous Catalysis - Discovery Of Polyoxoanion-Stabilized And Bu(4)N(+)-Stabilized, Isolable And Redissolvable, High-Reactivity Ir-Approximate-To-190-450 Nanocluster Catalysts. *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, (22), 4891-4910.
113. Watzky, M. A.; Finke, R. G., Nanocluster size-control and "magic number" investigations, experimental tests of the "living-metal polymer" concept and of mechanism-based size-control predictions leading to the syntheses of iridium(0) nanoclusters centering about four sequential magic numbers. *Chemistry Of Materials* **1997**, 9, (12), 3083-3095.
114. Mizuno, N.; Weiner, H.; Finke, R. G., Co-oxidative epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen, isobutyraldehyde reductant, and the polyoxoanion-supported catalyst precursor [(n-C₄H₉)(4)N](5)Na-3[(1,5-COD)Ir center dot P₂W₁₅Nb₃O₆₂]. The importance of key control experiments including omitting the catalyst and adding radical-chain initiators. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **1996**, 114, (1-3), 15-28.
115. Lin, X. M.; Samia, A. C. S., Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **2006**, 305, (1), 100-109.
116. Su, Y. K.; Shen, C. M.; Yang, T. Z.; Yang, H. T.; Gao, H. J.; Li, H. L., The dependence of Co nanoparticle sizes on the ratio of surfactants and the influence of different crystal sizes on magnetic properties. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **2005**, 81, (3), 569-572.
117. Murray, C. B.; Sun, S. H.; Doyle, H.; Betley, T., Monodisperse 3d transition-metal (Co, Ni, Fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices. *Mrs Bulletin* **2001**, 26, (12), 985-991.
118. Murray, C. B.; Sun, S. H.; Gaschler, W.; Doyle, H.; Betley, T. A.; Kagan, C. R., Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *Ibm Journal Of Research And Development* **2001**, 45, (1), 47-56.
119. Zhao, Y. W.; Zheng, R. K.; Zhang, X. X.; Xiao, J. Q., A simple method to prepare uniform Co nanoparticles. *Ieee Transactions On Magnetics* **2003**, 39, (5), 2764-2766.

120. Margeat, O.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Benfield, R. E., Chemical control of structural and magnetic properties of cobalt nanoparticles. *Chemistry Of Materials* **2005**, 17, (1), 107-111.
121. Respaud, M.; Broto, J. M.; Rakoto, H.; Ousset, J. C.; Osuna, J.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Askenazy, S., Magnetization measurements on fine cobalt particles. *Physica B-Condensed Matter* **1998**, 246, 532-536.
122. Dassenoy, F.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B., Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt particles stabilized in different polymers - From a polytetrahedral arrangement to the hexagonal structure. *Journal Of Chemical Physics* **2000**, 112, (18), 8137-8145.
123. Verelst, M.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Snoeck, E.; Lecante, P.; Mosset, A.; Respaud, M.; Broto, J. M.; Chaudret, B., Synthesis and characterization of CoO, Co₃O₄, and mixed Co/CoO nanoparticles. *Chemistry Of Materials* **1999**, 11, (10), 2702-2708.
124. Wostek-Wojciechowska, D.; Jeszka, J. K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P., The solid-state synthesis of metal nanoparticles from organometallic precursors. *Journal Of Colloid And Interface Science* **2005**, 287, (1), 107-113.
125. Dumestre, F.; Martinez, S.; Zitoun, D.; Fromen, M. C.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Respaud, M.; Serres, A.; Benfield, R. E.; Amiens, C.; Chaudret, B., Magnetic nanoparticles through organometallic synthesis: evolution of the magnetic properties from isolated nanoparticles to organised nanostructures. *Faraday Discussions* **2004**, 125, 265-278.
126. Osuna, J.; deCaro, D.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Snoeck, E.; Respaud, M.; Broto, J. M.; Fert, A., Synthesis, characterization, and magnetic properties of cobalt nanoparticles from an organometallic precursor. *Journal Of Physical Chemistry* **1996**, 100, (35), 14571-14574.
127. Thomas, J. R., Preparation And Magnetic Properties Of Colloidal Cobalt Particles. *Journal Of Applied Physics* **1966**, 37, (7), 2914-&.
128. Dinega, D. P.; Bawendi, M. G., A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, 38, (12), 1788-1791.
129. Puentes, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P., Synthesis of hcp-Co nanodisks. *Journal Of The American Chemical Society* **2002**, 124, (43), 12874-12880.
130. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Matoussevitch, N.; Waldofner, N.; Palina, N.; Modrow, H., A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 617-624.
131. Ramchand, C. N.; Pande, P.; Kopcansky, P.; Mehta, R. V., Application of magnetic fluids in medicine and biotechnology. *Indian Journal Of Pure & Applied Physics* **2001**, 39, (10), 683-686.
132. Chien, C. L., Magnetism And Giant Magnetotransport Properties In Granular Solids. *Annual Review Of Materials Science* **1995**, 25, 129-160.
133. Stoner, E. C.; Wohlfarth, E. P., Interpretation Of High Coercivity In Ferromagnetic Materials. *Nature* **1947**, 160, (4071), 650-651.
134. Cullity, B. D., Nucleation Of A Magnetic Domain-Wall In A Perfect Crystal. *Ieee Transactions On Magnetics* **1972**, MAG8, (3), 354-&.
135. Jiang, Q.; Lang, X. Y., Size Dependence of Structures and Properties of Magnetic Materials. *The Open Nanoscience Journal* **2007**, 1, (28), 32-59.
136. Meiklejohn, W. H.; Bean, C. P., New Magnetic Anisotropy. *Physical Review* **1956**, 102, (5), 1413-1414.
137. Skumryev, V.; Stoyanov, S.; Zhang, Y.; Hadjipanayis, G.; Givord, D.; Nogues, J., Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature* **2003**, 423, (6942), 850-853.
138. Vannice, M. A., Catalytic Synthesis Of Hydrocarbons From H₂-Co Mixtures Over Group-8 Metals. I. Specific Activities And Product Distributions Of Supported Metals. *Journal Of Catalysis* **1975**, 37, (3), 449-461.
139. Jager, B., Developments in Fischer-Tropsch technology. In *Natural Gas Conversion V*, 1998; Vol. 119, pp 25-34.
140. Jager, B.; Espinoza, R., Advances In Low-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Today* **1995**, 23, (1), 17-28.
141. Espinoza, R. L.; Steynberg, A. P.; Jager, B.; Vosloo, A. C., Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A-General* **1999**, 186, (1-2), 13-26.
142. Steynberg, A. P.; Espinoza, R. L.; Jager, B.; Vosloo, A. C., High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice. *Applied Catalysis A-General* **1999**, 186, (1-2), 41-54.
143. Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P., Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (5), 1692-1744.
144. Chernavskii, P. A., Preparation of Fischer-Tropsch catalysts. *Kinetics And Catalysis* **2005**, 46, (5), 634-640.

145. Shi, B. C.; Davis, B. H., Fischer-Tropsch synthesis: accounting for chain-length related phenomena. *Applied Catalysis A-General* **2004**, *277*, (1-2), 61-69.
146. Storsaeter, S.; Borg, O.; Blekkan, E. A.; Holmen, A., Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. *Journal Of Catalysis* **2005**, *231*, (2), 405-419.
147. van Dijk, H. A. J.; Hoebink, J.; Schouten, J. C., A mechanistic study of the Fischer-Tropsch synthesis using transient isotopic tracing. Part-1: Model identification and discrimination. *Topics In Catalysis* **2003**, *26*, (1-4), 111-119.
148. van Dijk, H. A. J.; Hoebink, J.; Schouten, J. C., A mechanistic study of the Fischer-Tropsch synthesis using transient isotopic tracing. Part 2: Model quantification. *Topics In Catalysis* **2003**, *26*, (1-4), 163-171.
149. Hurlbut, R. S.; Puskas, I.; Schumacher, D. J., Fine details on the selectivity and kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts by combination of quantitative gas chromatography and modeling. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, (3), 537-545.
150. Schulz, H., Major and minor reactions in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts. *Topics In Catalysis* **2003**, *26*, (1-4), 73-85.
151. Schulz, H., Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A-General* **1999**, *186*, (1-2), 3-12.
152. Schulz, H.; Claeys, M., Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions. *Applied Catalysis A-General* **1999**, *186*, (1-2), 91-107.
153. Maitlis, P. M., Fischer-Tropsch, organometallics, and other friends. *Journal Of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, (24), 4366-4374.
154. Roferdepoorter, C. K., A Comprehensive Mechanism For The Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Reviews* **1981**, *81*, (5), 447-474.
155. Frennet, A.; de Bocarme, T. V.; Bastin, J. M.; Kruse, N., Mechanism and kinetics of the catalytic CO-H₂ reaction: An approach by chemical transients and surface relaxation spectroscopy. *Journal Of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, (6), 2350-2359.
156. Demri, D.; Chateau, L.; Hindermann, J.; Kiennemann, A.; Bettahar, M. M., C-1-oxygenated molecules adsorbed on rhodium containing catalysts. Identification of a formyl species. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **1996**, *104*, (3), 237-249.
157. Lox, E. S.; Froment, G. F., Kinetics Of The Fischer-Tropsch Reaction On A Precipitated Promoted Iron Catalyst.2. Kinetic Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1993**, *32*, (1), 71-82.
158. Kummer, J. T.; Emmett, P. H., Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies - The Addition Of Radioactive Alcohols To The Synthesis Gas. *Journal Of The American Chemical Society* **1953**, *75*, (21), 5177-5183.
159. Pichler, H.; Schulz, H., Recent Results In Synthesis Of Hydrocarbons From Co And H₂. *Chemie Ingenieur Technik* **1970**, *42*, (18), 1162-&.
160. Carter, M. K., A molecular mechanism for Fischer-Tropsch catalysis. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2001**, *172*, (1-2), 193-206.
161. Overett, M. J.; Hill, R. O.; Moss, J. R., Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *206*, 581-605.
162. Wojciechowski, B. W., The Kinetics Of The Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Reviews-Science And Engineering* **1988**, *30*, (4), 629-702.
163. Ndlovu, S. B.; Phala, N. S.; Hearshaw-Timme, M.; Beagly, P.; Moss, J. R.; Claeys, M.; van Steen, E., Some evidence refuting the alkenyl mechanism for chain growth in iron-based Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today* **2002**, *71*, (3-4), 343-349.
164. Teng, B. T.; Chang, J.; Wan, H. J.; Lu, J. Q.; Zheng, S. C.; Liu, Y.; Liu, Y.; Guo, X. H., A corrected comprehensive kinetic model of Fischer-Tropsch synthesis. *Chinese Journal Of Catalysis* **2007**, *28*, (8), 687-695.
165. Kobori, Y.; Yamasaki, H.; Naito, S.; Onishi, T.; Tamaru, K., Mechanistic Study Of Carbon-Monoxide Hydrogenation Over Ruthenium Catalysts. *Journal Of The Chemical Society-Faraday Transactions I* **1982**, *78*, 1473-1490.
166. van Dijk, H. A. J.; Hoebink, J. H. B.; Schouten, J. C., Steady-state isotopic transient kinetic analysis of the Fischer-Tropsch synthesis reaction over cobalt-based catalysts. *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, (4), 1211-1219.
167. Biloen, P.; Helle, J. N.; Sachtler, W. M. H., Incorporation Of Surface Carbon Into Hydrocarbons During Fischer-Tropsch Synthesis - Mechanistic Implications. *Journal Of Catalysis* **1979**, *58*, (1), 95-107.
168. Biloen, P.; Helle, J. N.; Vandenberg, F. G. A.; Sachtler, W. M. H., On The Activity Of Fischer-Tropsch And Methanation Catalysts - A Study Utilizing Isotopic Transients. *Journal Of Catalysis* **1983**, *81*, (2), 450-463.
169. Bianchi, D.; Tau, L. M.; Borcar, S.; Bennett, C. O., Nature Of Surface Species On Supported Iron During Co/H₂ Reaction. *Journal Of Catalysis* **1983**, *84*, (2), 358-374.

170. Huff, G. A.; Satterfield, C. N., Intrinsic Kinetics Of The Fischer-Tropsch Synthesis On A Reduced Fused-Magnetite Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development* **1984**, 23, (4), 696-705.
171. Chaumette, P.; Courty, P.; Kiennemann, A.; Ernst, B., Higher Alcohol And Paraffin Synthesis On Cobalt-Based Catalysts - Comparison Of Mechanistic Aspects. *Topics In Catalysis* **1995**, 2, (1-4), 117-126.
172. Dictor, R. A.; Bell, A. T., Fischer-Tropsch Synthesis Over Reduced And Unreduced Iron-Oxide Catalysts. *Journal Of Catalysis* **1986**, 97, (1), 121-136.
173. Chuang, S. C.; Tian, Y. H.; Goodwin, J. G.; Wender, I., The Use Of Probe Molecules In The Study Of Co Hydrogenation Over Sio₂-Supported Ni, Ru, Rh, And Pd. *Journal Of Catalysis* **1985**, 96, (2), 396-407.
174. Bell, A. T., Catalytic Synthesis Of Hydrocarbons Over Group-Viii Metals - A Discussion Of The Reaction-Mechanism. *Catalysis Reviews-Science And Engineering* **1981**, 23, (1-2), 203-232.
175. Lox, E. S.; Froment, G. F., Kinetics Of The Fischer-Tropsch Reaction On A Precipitated Promoted Iron Catalyst.1. Experimental Procedure And Results. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1993**, 32, (1), 61-70.
176. Hovi, J. P.; Lahtinen, J.; Liu, Z. S.; Nieminen, R. M., Monte-Carlo Study Of Co Hydrogenation On Cobalt Model Catalysts. *Journal Of Chemical Physics* **1995**, 102, (19), 7674-7682.
177. Novak, S.; Madon, R. J.; Suhl, H., Secondary Effects In The Fischer Tropsch Synthesis. *Journal Of Catalysis* **1982**, 77, (1), 141-151.
178. Novak, S.; Madon, R. J.; Suhl, H., Models Of Hydrocarbon Product Distributions In Fischer-Tropsch Synthesis.1. *Journal Of Chemical Physics* **1981**, 74, (11), 6083-6091.
179. Schulz, H.; Beck, K.; Erich, E., Kinetics Of Fischer-Tropsch Selectivity. *Fuel Processing Technology* **1988**, 18, (3), 293-304.
180. Newsome, D. S., The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews-Science And Engineering* **1980**, 21, (2), 275-318.
181. Rethwisch, D. G.; Dumesic, J. A., Adsorptive And Catalytic Properties Of Supported Metal-Oxides.3. Water-Gas Shift Over Supported Iron And Zinc-Oxides. *Journal Of Catalysis* **1986**, 101, (1), 35-42.
182. Anderson, R. B., *Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis*. Van Nostrand Reinhold: New York, 1956; Vol. 4.
183. Herington, E. F. G., The Fischer-Tropsch Synthesis Considered As A Polymerization Reaction. *Chemistry & Industry* **1946**, (38), 346-347.
184. Flory, P. J., Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, (10), 1877-1885.
185. Friedel, R. A.; Anderson, R. B., Composition Of Synthetic Liquid Fuels.1. Product Distribution And Analysis Of C-5 - C-8 Paraffin Isomers From Cobalt Catalyst. *Journal Of The American Chemical Society* **1950**, 72, (5), 2307-2307.
186. Glebov, L. S.; Kliger, G. A., The Molecular weight Distribution of the Products of the Fischer-Tropsch Synthesis. *Russian Chemical Review* **1994**, 63, 185-194.
187. Donnelly, T. J.; Satterfield, C. N., Product Distributions Of The Fischer-Tropsch Synthesis On Precipitated Iron Catalysts. *Applied Catalysis* **1989**, 52, (1-2), 93-114.
188. Dry, M. E., Catalytic Aspects Of Industrial Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal Of Molecular Catalysis* **1982**, 17, (2-3), 133-144.
189. Everson, R. C.; Woodburn, E. T.; Kirk, A. R. M., Fischer-Tropsch Reaction Studies With Supported Ruthenium Catalysts.1. Product Distributions At Moderate Pressures And Catalyst Deactivation. *Journal Of Catalysis* **1978**, 53, (2), 186-197.
190. Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X. D.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P., Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *Journal Of The American Chemical Society* **2006**, 128, (12), 3956-3964.
191. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1996; Vol. 4^a Ed.
192. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J., A simple and practical method for the preparation and purity determination of halide-free imidazolium ionic liquids. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, 348, (1-2), 243-248.
193. Lagunas, A.; Jimeno, C.; Font, D.; Sola, L.; Pericas, M. A., Mechanistic studies on the conversion of dicobalt octacarbonyl into colloidal cobalt nanoparticles. *Langmuir* **2006**, 22, (8), 3823-3829.
194. Tannenbaum, R., Thermal-Decomposition Of Cobalt Carbonyl-Complexes In Viscous Media. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, 227, (2), 233-240.
195. Nelson, N. J.; Kime, N. E.; Shriver, D. F., Carbon- And Oxygen-Coordinated Carbon Monoxide. Fe₂(Pi-C₅h₅)₂(Co)₂(Coal(C₂h₅)₃)₂ And Fe₄(Pi-C₅h₅)₄(Coal(C₂h₅)₃)₄. *Journal Of The American Chemical Society* **1969**, 91, (18), 5173-&.

196. Kristoff, J. S.; Shriver, D. F., Adduct Formation And Carbonyl Rearrangement Of Polynuclear Carbonyls in Presence Of Group Iii Halides. *Inorganic Chemistry* **1974**, 13, (3), 499-506.
197. a) Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ., IV 1955, n0 7440-18-8, 5. b) Owen, Pickup, Roberts, Z. Kristallgeom., Kristallchen. 1935, 91, 74.
198. Klug, H. P. A., L. E., *X-ray diffraction procedures*. John Wiley & Sons: New York, 1974.
199. Kurhinen, M.; Pakkanen, T. A., Diffuse reflectance infrared spectroscopy study of Co-2(CO)(8) supported on alumina. *Langmuir* **1998**, 14, (24), 6907-6915.
200. Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K., Infrared Spectra Of Metal Chelate Compounds.8. Infrared Spectra Of Co(Iii) Carbonato Complexes. *Journal Of Chemical Physics* **1962**, 36, (2), 339-&.
201. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4^a ed.; John Wiley & Sons: New York, 1986.
202. Bechara, R.; Balloy, D.; Vanhove, D., Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis. *Applied Catalysis A-General* **2001**, 207, (1-2), 343-353.
203. Khodakov, A. Y.; Bechara, R.; Griboval-Constant, A., Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density. *Applied Catalysis A-General* **2003**, 254, (2), 273-288.
204. C.-x. Xiao; Z.-p. Cai; T. Wang; Y. Kou; N. Yan, Aqueous Phase Fischer-Tropsch Synthesis with a Ruthenium Nanocluster Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 746-749.

... E tenho dito.