

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

**NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO E DE RÓDIO
ESTABILIZADAS POR LÍQUIDOS IÔNICOS: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS**

T
541.1
U 9277

Tese apresentada como parte dos requisitos exigidos à obtenção do
título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Alexandre Pérez Umpierre

Porto Alegre, janeiro de 2005

Para Elias e Sandra, com carinho

O trabalho descrito na presente tese foi realizado entre maio de 2001 e dezembro de 2004, no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Jairton Dupont, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que aparecerão no texto, e julgado adequado para a obtenção do título de Doutor em Química pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Jairton Dupont (orientador)	IQ-UFRGS
Prof. Dr. Marcos N. Eberlin	IQ-UNICAMP
Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez	IQ-UNB
Prof. Dr. Sergio R. Teixeira	IF-UFRGS
Prof. Dr. Roberto F. de Souza	IQ-UFRGS

Alexandre Pérez Umpierre

Agradecimentos

Agradeço especialmente ao Prof. Jairton Dupont, pela orientação neste trabalho e principalmente por minha formação científica.

Ao Paulo Ziani, pelo apoio e pelo incentivo em minha iniciação científica.

Ao Prof. Roberto F. de Souza, pela presença constante e pela disposição infalível para discutir os assuntos relacionados ao desenvolvimento do trabalho.

À Giovanna Machado e aos professores Izabel Riegel, Sérgio Teixeira, Paulo Fichtner e Jonder Moraes, pela preciosa colaboração prestada para o desenvolvimento deste trabalho.

À Crestina, pelas frutíferas conversas, e pela amizade.

À Alinne e ao Pedro, pelo entusiasmo e pela dedicação à nossa pesquisa, e pela disposição em continuar o desenvolvimento do trabalho.

A todos os colegas de laboratório e de nosso grupo de pesquisa, especialmente ao Brenno, pela amizade.

Aos professores membros da banca, que gentilmente aceitaram nosso convite.

A meus pais, Elias e Sandra, pelo apoio à escolha que fiz por esta profissão, apesar da ausência e do afastamento, e pelo carinho.

Lista de Trabalhos Publicados

Artigos publicados em revistas indexadas

1. UMPIERRE, A. P.; MACHADO, G.; FECHER, G. H.; MORAIS, J.; DUPONT, J. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids *Adv. Syn. Catal. (in press)*.
2. CASSOL, C. C.; UMPIERRE, A. P.; MACHADO, G.; WOLKE, S.; DUPONT, J. The Role of Pd Nanoparticles in Ionic Liquid in the Heck Reaction J., *J. Am. Chem. Soc. (in press)*.
3. 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 *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734-3740.
4. 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 *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263-3269.
5. CONSORTI, C. S.; UMPIERRE, A. P.; DE SOUZA, R. F.; ZIANI, P. A. Z.; DUPONT, J. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene by transition metal compounds immobilized in 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium room temperature ionic liquids *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 401-405.
6. 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 *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228-4229.

7. DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z.; UMPIERRE, A. P.; DE SOUZA, R. F. Organo-zincate molten salts as immobilising agents for organometallic catalysis *Catal. Lett.* **2001**, 73, 211-213.

Trabalhos apresentados em congressos

1. UMPIERRE, A. P.; DUPONT, J. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids *14th International Symposium of Homogeneous Catalysis 2004*, Munique.
2. UMPIERRE, A. P.; FONSECA, G. S.; DUPONT, J.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R. Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: recyclable Catalytic System for Biphasic Hydrogenation Reactions *13th International Symposium on Homogeneous Catalysis 2002*, Tarragona.

Sumário

Agradecimentos	iv
Lista de Trabalhos Publicados	v
Sumário	vii
Lista de Abreviaturas Utilizadas	viii
Lista de Símbolos Matemáticos Utilizados	x
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxiii
Resumo	xxv
Abstract	xxvi
Prólogo	1
Introdução	4
Capítulo 1 Nanopartículas de Rh(0) em LIs	29
1.1 Síntese e Caracterização das Nanopartículas de Rh(0)	29
1.2 Hidrogenação de Olefinas e Aromáticos	37
1.3 Conclusões Parciais	60
Capítulo 2 Nanopartículas de Pd(0) em LIs	62
2.1 Síntese e caracterização das Nanopartículas de Pd(0)	62
2.2 Hidrogenação Parcial de 1,3-Butadieno	70
2.3 Conclusões Parciais	82
Capítulo 3 Nanopartículas Bimetálicas de Pd-Rh(0) em LIs	84
3.1 Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de Pd e Rh	84
3.2 Hidrogenação de 1,5-Ciclo-octadieno	95
3.3 Conclusões Parciais	119
Capítulo 4 Experimental	121
Capítulo 5 Conclusão Geral	127
Apêndice A Mecanismo Autocatalítico	129
Apêndice B Sistema Ternário Benzeno/Ciclo-hexano/BMI.PF ₆	138
Apêndice C Hidrogenação Catalítica de 1,5-Ciclo-octadieno	143
Revisão Bibliográfica	147

Lista de Abreviaturas Utilizadas^{*†}

¹H-RMN = Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

¹³C-RMN = Ressonância magnética nuclear de ¹³C

acac = Acetilacetato

AcO = Acetato

BET = (Isoterma de adsorção de) Brunauer-Emmett-Teller

BF₄ = Tetrafluoroborato

BMI = 1-*n*-Butil-3-metilimidazólio

BMI.BF₄ = Tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.CF₃SO₃ = Triflato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.Cl = Cloreto de 1-*n*-Butil-3-metilimidazólio

BMI.PF₆ = Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

CF₃SO₃ = Triflato

cfc = Cúbico de face centrada

CG = Cromatografia gasosa

CG/MS = Cromatografia gasosa associada com espectrometria de massas

COD = 1,5-Ciclo-octadieno

Conv. = Conversão

Cp^N = *endo*-2-(Ciclopentadienil)norborn-5-ene

dba = Dibenzilidenoacetona

EDS = Espectroscopia de dispersão de energia

HRTEM = Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

LI = Líquido iônico

* À exceção de RMN, todas as abreviações dos nomes das técnicas de análise físicas e químicas foram mantidas em sua forma original da língua inglesa, de acordo com o padrão observado nos textos científicos modernos redigidos em língua portuguesa.¹

† Algumas abreviações e siglas são utilizadas de forma indistinta tanto para designar a técnica como para designar os resultados experimentais. Por exemplo, a sigla TEM é utilizada tanto para microscopia de transmissão eletrônica como para a micrografia obtida por essa técnica.

MTD = Metil-tetraciclodeceno
PA = η^5 -1-Fenilalil
FID = Detector de ionização de chama
PF₆ = Hexafluorofosfato
PVA = Polivinilacrilato
PVP = Polivinilpirrolidona
Ref. = Referência
rpm = Rotação por minuto
SAD = Difração de área selecionada
Selet. = Seletividade
SI = Sistema internacional de unidades
TEM = Microscopia eletrônica de transmissão
TGA = Análise termogravimétrica
TON = Número de rotação
TTG = Taxa de transformação global
XPS = Espectroscopia de foto-emissão de raios-x
XRD = Difração de raios-x de pó

Lista de Símbolos Matemáticos Utilizados

As variáveis e símbolos matemáticos utilizados neste trabalho são apresentados na lista abaixo. A lista inclui além da representação simbólica e da descrição física, a dimensão das variáveis no Sistema Internacional (SI).

Símbolo	Descrição da Variável	Unidade (SI)
α_{SV}	Fator de forma de área superficial por volume	—
λ	Coordenada de reação	—
	Comprimento de onda de raios-x	m
ε	Coefficiente da equação de estado de Beattie-Bridgeman	—
	Variável interna do algoritmo	—
θ	Ângulo de difração de Bragg	rad
ρ	Massa específica	g/m ³
β	Largura a meia altura máxima	rad
η	Tensão residual	—
a	Parâmetro de rede de estruturas cristalinas	m
	Coefficiente da equação de estado de Beattie-Bridgeman	m ³ /mol
A	Área superficial	m ²
A_0	Coefficiente da equação de estado de Beattie-Bridgeman	N m ⁴ /mol
b	Coefficiente da equação de estado de Beattie-Bridgeman	m ³ /mol
b	variáveis do mecanismo do cod	—
B_0	Coefficiente da equação de estado de Beattie-Bridgeman	m ³ /mol
c	Coefficiente da equação de estado de Beattie-Bridgeman	K ³ /mol
	Parâmetro de ajuste	—

C	Parâmetro de ajuste das equações de pressão de vapor	—
	Concentração molar	—
C^*	Fração molar	—
D	Diâmetro de projeção	m
d	Distancia interplanar	m
e	Erro médio (<i>lms</i>)	—
f	Frequência	s ⁻¹
G	Número de átomos de um cluster	—
i	Contador	—
j	Contador	—
k	Aresta	m
K	Constante de Scherrer	—
k	Constante cinética	s ⁻¹
k^*	Constante cinética relativa	
L	Tamanho médio de partícula	m
m	Massa	g
n	Contador	—
	Quantidade de matéria	mol
N_A	Numero de Avogadro	mol ⁻¹
NR	Número de rotação (ver TON)	—
P	Pressão	N/m ²
p	Variável interna do algoritmo	—
R	Coefficiente de correlação	‡
	Constante universal dos gases	N m/K/mol
r	Taxa volumétrica de geração de reação	mol/L/s
S_m	Área superficial específica	m ² /g
S	Número de átomos expostos	—
S_V	Área superficial por volume	m ² /m ³

‡ Dependente das variáveis cuja correlação está em questão.

t	Tempo	s
T	Temperatura	K
u	Variável interna do algoritmo	—
v	Volume molar	m^3/mol
	Variável interna do algoritmo	—
V	Volume	m^3
x	Conversão [§]	—
	Fração molar inicial de Pd na liga	—
x	Fração molar no extrato	—
	Fração molar	—
y	Fração molar no refinado	—
z	Fração molar no sistema	—

[§] A conversão será sempre dada em base molar neste trabalho.

Lista de Figuras

Figura 1 . Pontos quânticos de CdSe dispersos em <i>n</i> -hexano.....	5
Figura 2 . Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um átomo (esquerda), em um cluster grande (centro) e em um <i>bulk</i> metálico (direita).....	6
Figura 3 . Modelos de estabilização de nanopartículas por polímeros. Estáveis: (a) eletrólito fraco, (b) eletrólito intermediário, e agregadas (eletrólito forte) (c) coaguladas e (d) floculadas.....	7
Figura 4 . Modelos de estabilização (a) estérico e (b) eletrônico de nanopartículas.	8
Figura 5 . Volume de publicações relacionadas com líquidos iônicos nos últimos 15 anos (dados contabilizados até outubro de 2004, fonte: webofscience.org).....	10
Figura 6 . Hidrogenólise de <i>o</i> - e de <i>m</i> -cresol por nanopartículas de Ir(0).	13
Figura 7 . Hidrogenação parcial de benzeno a ciclo-hexeno catalisada por nanopartículas de Ru usando o líquido iônico BMI.PF ₆ como solvente bifásico, 44 % de seletividade em ciclo-hexeno a 2 % de conversão.	13
Figura 8 . (a) Cella unitária de empacotamento cúbico de face centrada e (b) sua visualização dentro de um cluster com duas camadas completas de átomos.....	14
Figura 9 . Estrutura de nanoclusters de empacotamento cúbico de face centrada com (a) uma, (b) duas e (c) três camadas.	14
Figura 10 . Fração dos átomos expostos na superfície dos nanoclusters em função do número de camadas.	16
Figura 11 . (a) Nanocluster com duas camadas completas de átomos (55 átomos), (b) estrutura correspondente ao sólido multifacetado que representa este cluster inscrito dentro de um cubo, (c) o destaque das faces quadradas e (d) o destaque das pirâmides removidas dos vértices do cubo e das faces triangulares.	16

Figura 12 . Comportamento característico do mecanismo autocatalítico: situação limite em que a primeira etapa do mecanismo é muito mais rápida que a segunda (direita), situação em que a segunda etapa do mecanismo é muito mais rápida que a primeira (esquerda) , e (centro) uma situação intermediária, em que as duas reações ocorrem em escalas de tempo comparáveis.....	20
Figura 13 . Energias de adsorção de ciclo-hexeno, 1,3-ciclo-hexadieno e benzeno relativas à do ciclo-hexano.	24
Figura 14 . (a) Estrutura do monômero organometálico Pd(Cp ^N)PA e (b) estrutura do copolímero dibloco [MTD] _m [Pd(Cp ^N)PA] _n com M = CH ₂ CpPd(PA).	26
Figura 15 . Representação esquemática do método de síntese e aplicação de nanopartículas de Pd(0) para a hidrogenação de olefinas desenvolvido por Rhee.....	28
Figura 16 . Difração de raios-x de pó (XRD) das nanopartículas de Rh(0) e o ajuste de curvas lorentzianas para os picos (indicados pelos índices <i>hkl</i> dos planos de reflexão).	30
Figura 17 . Gráfico de Williamson-Hall para os dados obtidos na difração de raios-x de pó (XRD) da Figura 16 (o coeficiente de correlação é <i>R</i> = 0,76).....	32
Figura 18 . Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) das nanopartículas de Rh(0) preparadas pela redução de RhCl ₃ no líquido iônico BMI.PF ₆ por hidrogênio molecular (5 bar) a 75 °C por 1 h.....	33
Figura 19 . Distribuição de tamanho e ajuste de curva normal das nanopartículas de Rh(0) observadas na Figura 18, tamanho médio entre (2,1 ± 0,1) nm.	33
Figura 20 . Espectro de dispersão de energia (EDS) de nanopartículas de Rh(0) preparadas em BMI.PF ₆	36
Figura 21 . Difração de área selecionada (SAD) de nanopartículas de Rh(0) preparadas em BMI.PF ₆ da Figura 18.	37
Figura 22 . Hidrogenação de benzeno em BMI.PF ₆ catalisada por nanopartículas de Rh(0) formadas <i>in situ</i> pela redução de RhCl ₃	39
Figura 23 . Espectros de ¹³ C-RMN do produto de hidrogenação de benzeno por nanopartículas de Rh(0) em BMI.PF ₆ saturado com D ₂ O a 75 °C.....	40
Figura 24 . Fator de compressibilidade do hidrogênio a (Δ) 283 K, (□) 313 K e (■) 348 K, calculado pela equação de estado de Beattie-Bridgeman (equação 29).	42

Figura 25 . Pressão de vapor do sistema binário benzeno/ciclo-hexano a 40 °C, (■) fase vapor e (○) fase líquido, extraído da referência 98.	42
Figura 26 . Hidrogenação de (■) benzeno e de (○) ciclo-hexeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) preparadas <i>in situ</i> usando o líquido iônico BMI.PF ₆ como solvente em meio bifásico.	44
Figura 27 . Hidrogenação de benzeno em BMI.PF ₆ com partículas preparadas <i>in situ</i> com pressão constante de hidrogênio de (⊕) 5 bar, (○) 7 bar e (▲) 9 bar.	45
Figura 28 . Hidrogenação de benzeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) em meio bifásico usando (⊕) BMI.PF ₆ , (▲) BMI.BF ₄ e (○) água.	46
Figura 29 . Hidrogenação de benzeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) (⊕) usando BMI.PF ₆ como solvente bifásico, (○) usando acetona como solvente bifásico e (▲) em regime heterogêneo.	47
Figura 30 . Hidrogenação de benzeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) usando o líquido iônico BMI.BF ₄ como solvente bifásico. (⊕) Primeira carga, (○) segunda carga e (▲) terceira carga.	47
Figura 31 . Recargas na hidrogenação catalítica de benzeno em água catalisada por nanopartículas de Rh(0). Legenda: (⊕) Primeira carga, (○) segunda carga, e (▲) terceira carga.	48
Figura 32 . Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) das nanopartículas de Rh(0) após a três cargas de benzeno na reação de hidrogenação.	48
Figura 33 . Distribuição de tamanho de nanopartículas de Rh(0) preparadas <i>in situ</i> na hidrogenação catalítica de benzeno utilizando o líquido iônico BMI.BF ₄ como solvente bifásico a 75 °C e 5 bar; o tamanho médio calculado por ajuste de curva normal foi (3,9 ± 0,1) nm.	49
Figura 34 . Exemplo fictício de diagrama de fases de um sistema ternário com refinado isento do terceiro componente.	53
Figura 35 . Diagrama de fases do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF ₆ a temperatura de 75 °C.	55
Figura 36 . Solubilidade de H ₂ em BMI.PF ₆ , extraído da referência 100.	56
Figura 37 . Volume relativo do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF ₆ a temperatura de 30 °C. A linha ajustada representa o sistema com volume de mistura nulo. O gráfico a direita indica que não há volume de mistura.	57

Figura 38 . Volume da fase extrato relativo ao volume de BMI.PF ₆ correspondente ao de iônico no sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF ₆ em função da fração de benzeno e a curva que indica o volume relativo calculado para um volume de mistura nulo.....	58
Figura 39 . Hidrogenação de ciclo-hexeno (esquerda) e de 1-hexeno (direita) catalisadas por nanopartículas de Rh(0) preparadas em (⊕) BMI.BF ₄ , (○) BMI.CF ₃ SO ₃ e (▲) BMI.PF ₆	59
Figura 40 . Recargas na hidrogenação de ciclo-hexeno (esquerda) e de 1-hexeno (direita) catalisadas por nanopartículas de Rh(0) preparadas em BMI.CF ₃ SO ₃	60
Figura 41 . Difratoograma de raios-x de pó (XRD) das nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução por H ₂ (5 bar) de Pd(acac) ₂ imobilizado em BMI.PF ₆ a 75 °C por 5 min.	63
Figura 42 . Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) de nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução por H ₂ (5 bar) de Pd(acac) ₂ imobilizado em BMI.PF ₆ a 75 °C por 5 min.	64
Figura 43 . Distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução de Pd(acac) ₂ em BMI.PF ₆ por hidrogênio molecular (5 bar) a 75 °C por 5 min.	64
Figura 44 . Espectro de dispersão de energia (EDS) de nanopartículas de Pd(0).....	66
Figura 45 . Difração de área selecionada (SAD) de nanopartículas de Pd(0) da Figura 42, os anéis são identificados com os índices <i>hkl</i> de seus respectivos planos de reflexão.....	66
Figura 46 . Espectro de foto-emissão de raios-x (XPS) de nanopartículas de Pd(0) e a deconvolução do espectro em duas componentes para as ligações Pd-Pd e Pd-F, e o segmento do espectro correspondente a transição eletrônica do flúor (no detalhe).	67
Figura 47 . Análise termogravimétrica (TGA) das nanopartículas de Pd(0) preparadas a partir da redução de Pd(acac) ₂ dissolvido em BMI.PF ₆ a 75 °C e 5 bar.	68
Figura 48 . Isotermas de (●) adsorção e (□) dessorção de N ₂ sobre as nanopartículas de Pd(0) tratadas por BET.....	69
Figura 49 . Pressão de vapor de <i>n</i> -butano, butenos e 1,3-butadieno.....	71

Figura 50 . Hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo a 5 bar a (⊕) 30 °C, (○) 40 °C e (▲) 50 °C.....	72
Figura 51 . Hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo a 40 °C a (⊕) 4 bar, (○) 5 bar e (▲) 6 bar.	73
Figura 52 . Recargas na hidrogenação de 1,3-butadieno catalisado por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo. Legenda: (⊕) primeira carga, (○) segunda carga e (▲) terceira carga.....	74
Figura 53 . Micrografia transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) de nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução por H ₂ (5 bar) de Pd(acac) ₂ imobilizado em BMI.PF ₆ a 75 °C, após três cargas de 1,3-butadieno.	74
Figura 54 . Hidrogenação de 1-buteno (esquerda) e de <i>trans</i> -2-buteno (direita) catalisada por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo. Legenda: (⊕) <i>n</i> -Butano, (○) <i>cis</i> -2-Buteno, (▲) <i>trans</i> -2-Buteno e (■) 1-Buteno.....	75
Figura 55 . Hidrogenação de 1,3-butadieno a 40 °C e 5 bar utilizando em regime bifásico (2,7 g de 1,3-butadieno, 1 mL de BMI.BF ₄) (esquerda) e em regime heterogêneo (direita). Legenda: (●) 1,3-butadieno, (▲) 1-buteno, (○) <i>trans</i> -2-buteno, (■) <i>cis</i> -2-buteno e (⊕) <i>n</i> -butano.	76
Figura 56 . Hidrogenação de 1,3-butadieno a 40 °C e 5 bar utilizando em regime bifásico (2,7 g de 1,3-butadieno, 1 mL de BMI.BF ₄) (esquerda) e em regime heterogêneo (direita). Legenda: (▲) 1-buteno, (○) <i>trans</i> -2-buteno, (■) <i>cis</i> -2-buteno e (⊕) <i>n</i> -butano.....	76
Figura 57 . Hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF ₄ (1 X 10 ⁻⁶ L) a 40 °C e 5 bar. Legenda: (⊕) 5 x 10 ⁻⁷ L, (○) 1 x 10 ⁻⁵ L, (▲) 4 x 10 ⁻⁵ L, (■) 1 x 10 ⁻⁴ L, (●) 3 x 10 ⁻⁴ L e (◆) 1 x 10 ⁻³ L.....	77
Figura 58 . Seletividade da hidrogenação de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF ₄ (1 X 10 ⁻⁶ L).....	78
Figura 59 . Hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) a 5 bar e 75 °C em (⊕) regime heterogêneo, e com nanopartículas embebidas (○) em 1 x 10 ⁻³ L de BMI.BF ₄ e (▲) em 5 x 10 ⁻⁷ L de BMI.BF ₄	80

Figura 60 . Rendimento (esquerda) e seletividade (direita) em recargas na hidrogenação de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF ₄ (1 x 10 ⁻⁶ L) a 5 bar e 40 °C. Legenda: (símbolos fechados) Primeira carga, (símbolos abertos) segunda carga, (símbolos mistos) terceira carga e (símbolos cruzados) quarta carga.....	80
Figura 61 . Atividade na hidrogenação de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF ₄ (1 x 10 ⁻⁶ L) a 5 bar e 40 °C. Legenda: (⊞) Primeira carga, (○) segunda carga e (▲) terceira carga.....	81
Figura 62 . Rendimento e seletividade na hidrogenação de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF ₄ (2 x 10 ⁻⁴ L) a 5 bar em diferentes temperaturas. Legenda: (símbolos sólidos) 30 °C, (símbolos abertos) 40 °C e (símbolos cruzados) 50 °C.....	81
Figura 63 . Hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) suportadas a 5 bar e 40 °C em (1 x 10 ⁻⁵ L) de (símbolos fechados) BMI.BF ₄ , (símbolos abertos) BMI.PF ₆ e (símbolos mistos) BMI.BF ₄ /água (1:1 v:v).	82
Figura 64 . Rendimento obtido na síntese de nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução de PdCl ₂ e de RhCl ₃ dissolvidos em BMI.BF ₄	86
Figura 65 . Rendimento obtido na síntese de nanopartículas bimetálicas de Pd _x Rh _{1-x} (0) preparadas pela redução de PdCl ₂ e de RhCl ₃ dissolvidos em BMI.BF ₄	87
Figura 66 . Rendimentos obtidos na preparação de nanopartículas bimetálicas de Pd _x Rh _{1-x} (0) em BMI.BF ₄ por exposição ao H ₂ de (□) 5 minutos e (■) 15 minutos.....	88
Figura 67 . Rendimentos obtidos na preparação de nanopartículas bimetálicas de Pd _x Rh _{1-x} (0) em BMI.PF ₆ por exposição ao H ₂ de 5 minutos.....	88
Figura 68 . Difratogramas de (□) Pd(0) e de (◆) Rh(0) calculados pela lei de Bragg.	89
Figura 69 . Composição média final das nanopartículas preparadas em BMI.BF ₄ por (□) 5 minutos e (■) por 15 minutos de exposição ao hidrogênio, e (◆) nanopartículas preparadas em BMI.PF ₆ por 5 minutos de exposição ao H ₂ , calculada pela lei de Vegard.	90

Figura 70 . Tamanho médio de nanopartículas bimetálicas de Pd _x Rh _{1-x} (0) preparadas em BMI.BF ₄ por 15 minutos de exposição ao H ₂ calculado pela fórmula de Scherrer.	91
Figura 71 . Gráfico de Williamson-Hall para nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} (0) preparadas pela redução dos cloretos metálicos dissolvidos em BMI.BF ₄ por 15 minutos a 75 °C e a 5 bar de H ₂ . Legenda: (⊞) x = 0,20, (○) x = 0,40, (▲) x = 0,60, (■) x = 0,80 e (●) x = 1,0.	92
Figura 72 . Tamanho médio das nanopartículas bimetálicas Pd _{0,30} Rh _{0,70} (0) (composição inicial) preparadas em BMI.BF ₄ em tempos diferentes de reação.....	93
Figura 73 . Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) de nanopartículas bimetálicas Pd _{0,30} Rh _{0,70} (0) (composição inicial) preparadas em BMI.BF ₄ por 5 minutos de exposição ao hidrogênio.	94
Figura 74 . Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) de nanopartículas bimetálicas Pd _{0,30} Rh _{0,70} (0) (composição inicial) preparadas em BMI.BF ₄ por 90 minutos de exposição ao hidrogênio.	95
Figura 75 . Hidrogenação de 1,5-COD com nanopartículas preparadas em 15 min em BF ₄ (atividade).....	99
Figura 76 . Rendimento das reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} (0) preparadas em BMI.BF ₄ a 75 °C e 5 bar por 15 minutos. Legenda: (⊞) x = 0, (○) x = 0,30, (▲) x = 0,50, (■) x = 0,70, (●) x = 0,90, (▽) x = 1.....	100
Figura 77 . Constantes cinéticas relativas das nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} (0) na hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno com a variação da composição inicial do sistema preparadas em BMI.BF ₄ por 15 minutos de exposição ao hidrogênio. Legenda: (▲) k ₁ , (△) k ₂ , (◄) k ₃ , (●) k ₄ , (○) k ₅ , (⊞) k ₆ , (◆) k ₇	101
Figura 78 . Constantes cinéticas relativas do modelo proposto no Esquema 5 para hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas de Rh(0) (à direita) e por nanopartículas de Pd(0) (à esquerda).....	102
Figura 79 . Rendimento das reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} (0) preparadas em BMI.BF ₄ a 75 °C e 5 bar por 5 minutos. Legenda: (⊞) x = 0,30, (○) x = 0,50, (▲) x = 0,70, (■) x = 0,90, (●) x = 1.....	103

- Figura 80 . Constantes cinéticas relativas das nanopartículas bimetálicas $Pd_xRh_{1-x}(0)$ na hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno com a variação da composição inicial do sistema preparadas em $BMI.BF_4$ por 5 minutos de exposição ao hidrogênio. Legenda: (\blacktriangle) k_1 , (\triangle) k_2 , (\blacktriangleleft) k_3 , (\bullet) k_4 , (\circ) k_5 , (\boxplus) k_6 , (\blacklozenge) k_7 105
- Figura 81 . Rendimento das reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd_xRh_{1-x} preparadas em $BMI.PF_6$ a 75 °C e 5 bar por 5 minutos. Legenda: (\boxplus) $x = 0,30$, (\circ) $x = 0,50$, (\blacktriangle) $x = 0,70$, (\blacksquare) $x = 0,90$, (\ominus) $x = 1$ 106
- Figura 82 . Constantes cinéticas relativas das nanopartículas de Pd-Rh na hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno com a variação da composição inicial do sistema preparadas em $BMI.PF_6$ por 5 minutos de exposição ao hidrogênio. Legenda: (\blacktriangle) k_1 , (\triangle) k_2 , (\blacktriangleleft) k_3 , (\bullet) k_4 , (\circ) k_5 , (\boxplus) k_6 , (\blacklozenge) k_7 107
- Figura 83 . Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) preparada em diferentes condições reacionais. Legenda: exposição ao hidrogênio de 5 minutos em (\boxplus) $BMI.PF_6$ e em (\circ) $BMI.BF_4$, e (\blacktriangle) exposição de 15 minutos em $BMI.BF_4$ 108
- Figura 84 . Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno em diferentes temperaturas catalisada por nanopartículas de Pd(0) preparada em diferentes por 15 minutos em $BMI.BF_4$. Legenda: (\boxplus) 40 °C, (\circ) 65 °C, (\blacktriangle) 75 °C e (\blacksquare) 85 °C. 109
- Figura 85 . Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno em diferentes temperaturas catalisada por nanopartículas de Pd_xRh_{1-x} ($x = 0,30$, composição inicial) preparada em diferentes por 15 minutos em $BMI.BF_4$. Legenda: (\boxplus) 40 °C, (\circ) 65 °C, (\blacktriangle) 75 °C e (\blacksquare) 85 °C. 110
- Figura 86 . Constantes cinéticas otimizadas numericamente para as curvas de rendimento em função da TTG de reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas de $Pd_{0,30}Rh_{0,70}(0)$ entre 40-85 °C. 111
- Figura 87 . Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas de $Pd_{0,30}Rh_{0,70}(0)$ preparada em $BMI.BF_4$ expostas ao H_2 por (\boxplus) 5 min, (\circ) 30 min e (\blacktriangle) 90 min. 112

Figura 88 . Constantes cinéticas da hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetalicas de Pd _{0,30} Rh _{0,70} (0) preparada em BMI.BF ₄ com tempos com exposição ao H ₂	113
Figura 89 . Hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno catalisada por nanopartículas de Pd _x Rh _{1-x} a pressão de constante de 5 bar e 75 °C. Legenda: (⊞) x = 0,20, (○) x = 0,40, (▲) x = 0,60 e (■) x = 0,80.	114
Figura 90 . Hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno catalisada por nanopartículas bimetalicas de Pd-Rh com 60 % de Pd a pressão de constante de 5 bar e a (⊞) 65 °C, (○) 75 °C e (▲) 85 °C.....	115
Figura 91 . Hidrogenação de 1,4-ciclo-hexadieno com nanopartículas de Pd-Rh com fração inicial de 80 % de Pd.	116
Figura 92 . Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetalicas (Rh) <i>core</i> -(Pd) <i>shell</i>	117
Figura 93 . Constantes cinéticas para nanopartículas de Rh(0) (esquerda) e Pd(0) de (direita) e para nanopartículas (Rh)- <i>core</i> -(Pd)- <i>shell</i> (centro).....	117
Figura 94 . Difratograma de nanopartículas (Pd) <i>core</i> -(Co) <i>shell</i>	118
Figura 95 . Magnetização de nanopartículas (Pd) <i>core</i> -(Co) <i>shell</i>	118
Figura 96 . Representação esquemática do sistema utilizado para as reações de hidrogenação a pressão constante.....	123
Figura 97 . Fluxograma do método numérico utilizado para a determinação das constantes cinéticas da hidrogenação catalítica de 1,5-ciclo-octadieno segundo o mecanismo proposto no Esquema 5.....	126
Figura 98 . Conversão do precursor em função da coordenada de reação.....	131
Figura 99 . Coordenada de reação na inflexão em função de <i>n</i> (à esquerda) e expressão gráfica da equação 87 (a direita).....	133
Figura 100 . Integral da equação 103.....	135
Figura 101 . Conversão do substrato promovida por uma espécie ativa gerada pelo mecanismo autocatalítico em uma reação de ordem zero para o substrato.	136
Figura 102 . Conversão do substrato promovida por uma espécie ativa gerada pelo mecanismo autocatalítico em uma reação de primeira ordem para o substrato.....	137
Figura 103 . Diagrama de fases do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF ₆ a 75 °C.	138

Figura 104 . Variação das frações de benzeno no extrato, no refinado e no sistema em função da coordenada de reação.....	142
--	-----

Lista de Tabelas

Tabela 1 . Sistemas catalíticos usados para a hidrogenação de aromáticos.....	22
Tabela 2 . Valores calculados para os ângulos de Bragg e para as larguras a meia altura máxima dos picos de difração da Figura 16.	32
Tabela 3 . Determinação da área superficial por volume das nanopartículas de Rh(0) calculadas a partir da distribuição de tamanhos do histograma da Figura 19 e considerando formato esférico.	35
Tabela 4 . Hidrogenação de aromáticos (equação abaixo) catalisada por nanopartículas de Rh(0) formadas <i>in situ</i> em sistemas bifásicos líquido-líquido. ^[a]	38
Tabela 5 . Hidrogenação de benzeno e ciclo-hexeno em sistema bifásico com BMI.PF ₆ saturado com água. ^[a]	43
Tabela 6 . Determinação da área superficial por volume das nanopartículas de Rh(0) calculadas a partir da frequência de número f_i da distribuição de tamanhos D_i obtida por TEM da Figura 32, considerando formato esférico para as partículas.	49
Tabela 7 . Dados experimentais obtidos para a construção do diagrama de fases do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF ₆ a 75 °C.	54
Tabela 8 . Valores calculados para os ângulos de reflexão de Bragg e para as larguras a meia altura máxima dos picos de difração da Figura 41.	63
Tabela 9 . Determinação da área superficial por volume das nanopartículas de Pd(0) calculadas a partir da distribuição de tamanhos obtida por TEM, considerando formato esférico para as partículas.....	65
Tabela 10 . Constantes para a determinação da pressão de vapor do 1,3-butadieno, dos butenos e <i>n</i> -butano para a equação 55. ^[a]	70
Tabela 11 . Resultados obtidos na hidrogenação parcial de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo com variação de pressão e temperatura. ^[a]	72
Tabela 12 . Resultados obtidos na hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em (LI) BMI.BF ₄ . ^[a]	79

Tabela 13 . Parâmetros reacionais, rendimento e composição média de nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} (0) preparadas em BMI.BF ₄ por redução por H ₂ conforme a equação química abaixo. ^[a]	85
Tabela 14 . Parâmetros reacionais, rendimento e composição média de nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} (0) preparadas em BMI.PF ₆ por 5 minutos de exposição ao H ₂ conforme a equação química abaixo. ^[a]	86
Tabela 15 . Coeficientes linear (λ K/L) e angular (η) obtidos por ajuste linear para os dados experimentais do gráfico de Williamson-Hall (Figura 71) para os resultados obtidos por difração de raios-x de pó das nanopartículas Pd _x Rh _{1-x} (0).	92
Tabela 16 . Constantes cinéticas k_i ($i = 1..7$) relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisadas por nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} preparadas em BMI.BF ₄ por 15 minutos de exposição a hidrogênio molecular, de acordo com a equação química abaixo. ^[a]	101
Tabela 17 . Constantes cinéticas relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} preparadas em BMI.BF ₄ por 5 minutos de exposição a hidrogênio molecular, de acordo com a equação química abaixo. ^[a]	104
Tabela 18 . Constantes cinéticas relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd _x Rh _{1-x} preparadas em BMI.PF ₆ por 5 minutos de exposição a hidrogênio molecular, de acordo com a equação química abaixo. ^[a]	107
Tabela 19 . Constantes cinéticas relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd _{0,30} Rh _{0,70} (0) preparada em BMI.BF ₄ por 15 minutos. ^[a]	111
Tabela 20 . Constantes cinéticas relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd _{0,30} Rh _{0,70} (0) preparada em BMI.BF ₄ entre 5-90 minutos. ^[a]	113

Resumo

Neste trabalho é apresentado um novo método para a preparação de nanopartículas de metais de transição em solução. O método consiste na redução por hidrogênio molecular de sais metálicos imobilizados em líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio. Nanopartículas de Rh(0) com tamanho entre $(2,1 \pm 0,1)$ nm foram obtidas pela redução de RhCl_3 em líquidos iônicos derivados do cátion *n*-butilmetilimidazólio BMI.X ($X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$), e aplicadas como catalisadores para as reações de hidrogenação de olefinas e aromáticos. Nanopartículas de Pd(0) com tamanho entre $(4,9 \pm 1,5)$ nm foram obtidas pela redução de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ em BMI.PF₆ e aplicadas como catalisadores para a reação de hidrogenação de 1,3-butadieno em regime heterogêneo e suportadas em BMI.X ($X = \text{BF}_4, \text{PF}_6$). Nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh(0) com tamanho entre $(9,1 \pm 0,8)$ nm também foram obtidas pela redução concomitante de PdCl_2 e RhCl_3 em líquidos iônicos BMI.X ($X = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) e aplicadas como catalisadores para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno. Os resultados obtidos sugerem que o líquido iônico deve ser o responsável pela estabilização das nanopartículas e está intimamente relacionado com a atividade e a seletividade catalítica das nanopartículas. A aglomeração e a sistemática perda de atividade catalítica das nanopartículas parecem ser devidas à presença de hidrogênio molecular no meio reacional. Além disso, os resultados obtidos na síntese de nanopartículas bimetálicas indicam que a sua composição pode ser regulada pelas condições da reação de síntese. As reações de hidrogenação foram utilizadas como sondas químicas para o estudo das propriedades catalíticas das nanopartículas. Os resultados obtidos sugerem um mecanismo de reação de superfície, típico de sistemas heterogêneos clássicos.

Abstract

In this work we present a new method for the preparation of soluble transition-metal nanoparticles. The method consists in the reduction by molecular hydrogen of metallic salts immobilized in ionic liquids derived from the 1,3-dialkylimidazolium cation. Nanoparticles of Rh(0) with size of $(2,1 \pm 0,1)$ nm were synthesized from the reduction of RhCl₃ in ionic liquids derived from the *n*-butylmethylimidazolium cation BMI.X (X = BF₄, PF₆, CF₃SO₃), and applied as catalysts for the hydrogenation of olefins and aromatics. Nanoparticles of Pd(0) with size of $(4,9 \pm 1,5)$ nm were synthesized from Pd(acac)₂ immobilized in BMI.PF₆ and applied as catalyst for the hydrogenation of 1,3-butadiene in both heterogeneous system and supported by ionic liquids BMI.X (X = BF₄, PF₆). Bimetallic nanoparticles of Pd-Rh(0) with size of $(9,1 \pm 0,8)$ nm were also synthesized from the reduction of PdCl₂ and RhCl₃ in ionic liquids BMI.X (X = BF₄, PF₆) and applied as catalysts for the hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene. The results suggest that the ionic liquid must be the responsible for the nanoparticles stabilization and is closely related with the catalytic activity and selectivity of the nanoparticles. The agglomeration and systematic loss of activity of the nanoparticles seems to be due to the presence of hydrogen in the reactional medium. Furthermore, the results obtained in the synthesis of bimetallic nanoparticles show that their composition can be regulated by the reaction conditions. The hydrogenation reactions were used as chemical probes in the study of the catalytic properties of the nanoparticles. The results suggest a surface-like kinetic mechanism, typical of classical heterogeneous catalysis.

Prólogo

Os limites da química quântica e da física da matéria condensada se encontram na escala nanométrica. À medida que são reduzidas as dimensões de sistemas macroscópicos, os materiais perdem suas características de fases contínuas, e tais sistemas não mais podem ser caracterizados pela física clássica. De outra parte, a medida que sistemas moleculares adquirem dimensão e organização tais que as suas propriedades macroscópicas são devidas principalmente às estruturas formadas e não à sua estrutura molecular, a química pura não mais é capaz de explicar o comportamento destes sistemas. Como estes limites apontam para a dimensão do nanômetro, o estudo das propriedades destes materiais é chamado nanociência.

As propriedades de sistemas metálicos macroscópicos são ampla e detalhadamente conhecidas pela ciência dos materiais. A eletrodinâmica e a termodinâmica destes sistemas são detalhadamente conhecidas, e as propriedades físicas e químicas destes sistemas são explicadas e previstas por um conjunto de princípios que constituem uma ciência bastante elegante. Da mesma forma, é elegante a química de coordenação, que teve um desenvolvimento bastante pronunciado nas três últimas décadas. Esta ciência se ocupa do estudo de sistemas moleculares com metais dissolvidos.

Embora muitos destes sistemas sejam constituídos de apenas um átomo metálico coordenado por grupos ligantes, existem relatos recentes de sistemas moleculares constituídos por vários átomos metálicos ligados entre si de forma bastante organizada e estável em solução. Estes sistemas com alguns átomos metálicos aglomerados são em alguns aspectos abordados como sistemas supramoleculares, e tais estruturas são chamadas nanoclusters.

A química de coordenação e a física do estado sólido são, de certa forma, complementares, pois seu entendimento levou a compreensão de alguns conceitos que não poderiam ter sido formulados por apenas uma delas. Contudo, as propriedades físico-químicas de sistemas metálicos nanométricos, em muitos casos não podem ser explicadas ou previstas por uma das abordagens apenas, em alguns casos não pode tampouco ser explicado e previsto pelas duas em conjunto.

Estes sistemas apresentam dimensões nanométricas e usualmente são constituídos por entre algumas dezenas e várias centenas de átomos de metais de transição. A dimensão reduzida de nanopartículas de metais de transição é responsável pela elevada fração de átomos expostos na superfície e pela configuração eletrônica particular que devem estar relacionadas diretamente com as propriedades únicas destes materiais. Uma conseqüência direta é a elevada energia livre na superfície, que caracteriza a instabilidade termodinâmica de nanopartículas de metais de transição. A tendência natural destes sistemas é o crescimento acelerado e a aglomeração das nanopartículas, resultando na formação de *bulk* metálico.

O nosso laboratório desenvolve há mais de uma década pesquisas em líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio. Estes materiais podem ser descritos como sistemas supramoleculares com regiões polares e apolares. Portanto podem servir como *templates* para a formação e estabilização de nanopartículas de metais de transição.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um método de preparação de nanopartículas de metais de transição em líquidos iônicos e a determinação das propriedades catalíticas destes materiais. Além disso, está entre os objetivos relacionar as propriedades catalíticas das nanopartículas às propriedades físicas, determinar a capacidade de controle dessas propriedades catalíticas através do controle das variáveis do método de preparação.

A estratégia utilizada foi o estudo da redução por hidrogênio molecular de sais de Rh(III) e Pd(II) imobilizados em líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio. A caracterização físico-química das nanopartículas foi feita por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios-x de pó (XRD), espectroscopia de emissão de fotoelétrons (XPS), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), isothermas de adsorção e dessorção de N₂ (BET) e análise termogravimétrica (TGA). As propriedades catalíticas das nanopartículas foram estudadas usando reações de hidrogenação de olefinas, diolefinas e aromáticos como sondas químicas, e comparadas às propriedades catalíticas de sistemas homogêneos e heterogêneos clássicos.

Este trabalho é apresentado em seis capítulos. Uma introdução geral e a revisão bibliográfica sobre nanopartículas de metais de transição e suas aplicação como catalisadores são apresentadas no primeiro capítulo. Alguns aspectos relacionados com nanopartículas, como números mágicos, serão abordados. Os segundo e terceiro

capítulos apresentam os resultados obtidos com a síntese e caracterização de nanopartículas de Rh(0) e Pd(0), respectivamente, e os resultados obtidos nos testes catalíticos de hidrogenação de aromáticos e olefinas por nanopartículas de Rh(0) e de 1,3-butadieno por nanopartículas de Pd(0). O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos na síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh(0) e nos testes catalíticos de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno. A parte experimental é apresentada no quinto capítulo, e as conclusões e perspectivas do trabalho são apresentadas no sexto capítulo.

Introdução

O emprego de nanopartículas de Au em solução como pigmento por artistas plásticos da idade média² é provavelmente a mais antiga expressão de nanotecnologia. Contudo, foi o desenvolvimento tecnológico e científico na área da química de superfícies observado nas últimas três décadas que culminou com o desenvolvimento acelerado da nanociência e da nanotecnologia.³ Nanopartículas de metais de transição são interessantes tanto do ponto de vista fundamental como do ponto de vista de aplicação. Uma consequência direta da elevada relação área superficial por volume apresentada por nanopartículas é o aumento da atividade da superfície comparada com a de materiais condensados.⁴ Com a redução do tamanho, as propriedades físico-químicas dos materiais são sensivelmente modificadas, devido ao aparecimento de efeitos quânticos (efeitos ópticos e magnéticos, por exemplo).

A utilização nanopartículas de metais de transição como catalisadores para uma vasta gama de reações químicas vêm progressivamente ganhando destaque entre a comunidade acadêmica devido à elevada relação área superficial-volume destes materiais. A tendência à condensação e aglomeração é o principal limitante para a utilização de nanopartículas de metais de transição como catalisadores. A estabilização dos sistemas catalíticos baseados em catalisadores nanoparticulados é um desafio constante na literatura relacionada.

O ponto de fusão, a condutividade elétrica e o calor específico são exemplos de propriedades físicas macroscópicas que sofrem alterações com a redução de tamanho dos materiais. Os sólidos macroscópicos apresentam apenas uma fração reduzida de átomos expostos. Em materiais finamente particulados a fração de átomos expostos na superfície é significativamente mais elevada, descaracterizando a continuidade do material.

O aparecimento de propriedades físico-químicas intermediárias entre sistemas contínuos e sistemas discretos nem sempre ocorrem na mesma faixa de tamanho. Por exemplo, a ocorrência de cristais fotônicos está na faixa de 200 nm, cristais eletrônicos ocorrem em estruturas menores que 0,5 nm. Pontos quânticos (*quantum dots*) ocorrem na faixa de 1-10 nm.

Pontos quânticos são nanocristalitos que encerram carregadores (elétrons e buracos) confinados em uma, duas, ou três dimensões, gerando um “átomo artificial”.⁵ Os pontos quânticos podem ser coloidais, ou nanoclusters ou nanopartículas (pontos quânticos metálicos). Pontos quânticos coloidais são materiais semicondutores com tamanho entre 2-10 nm, usualmente com 100-1000 átomos. Estas estruturas nanocristalinas são geradas por nucleação e crescimento, controlado por surfactantes, ou gerados em nanoreatores. Existe uma expectativa geral de as propriedades únicas destes materiais sejam explorados para aplicações biológicas.

Nanocluster ou nanopartícula é um aglomerado de poucos átomos que geram um confinamento quântico.⁵ Estas estruturas apresentam-se em configurações estáveis altamente organizadas, reguladas por fatores estéricos e eletrônicos, que normalmente são chamadas “números mágicos”. Alguns autores preferem reservar a nomenclatura nanocluster para denotar estruturas solúveis, e nanopartícula para denotar dispersões estáveis, como colóides, em solventes orgânicos.

As propriedades ópticas e magnéticas e a reatividade química de nanopartículas de metais de transição são sensivelmente alteradas devido ao aparecimento de efeitos quânticos. Por exemplo, nanopartículas de Au com tamanho de aproximadamente 10 nm podem apresentar cor entre o azul e o vermelho, dependendo de sua dispersão na fase contínua. Outro bom exemplo é a fluorescência de nanopartículas de CdSe, em que o tamanho das nanopartículas regula a fluorescência do material (Figura 1).

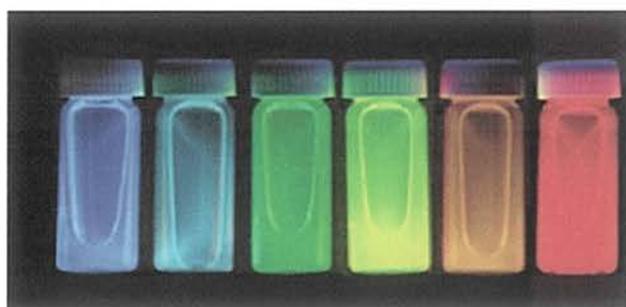


Figura 1. Pontos quânticos de CdSe dispersos em *n*-hexano.

Os efeitos quânticos em nanopartículas de metais de transição podem ser explicados pela configuração eletrônica destes materiais. As propriedades físicas e químicas características dos sólidos metálicos podem ser explicadas em grande extensão pela sobreposição de um número muito grande de níveis eletrônicos, devida a multiplicidade das interações entre átomos vizinhos, apresentando uma banda de

valência e uma banda de condução.⁶ A configuração de átomos metálicos em solução é caracterizada por níveis eletrônicos discretos. A configuração eletrônica para nanopartículas deve também ser discreta, contudo a diferença entre os níveis eletrônicos deve ser significativamente menor, e o número de níveis deve ser muito maior, conforme a Figura 2.

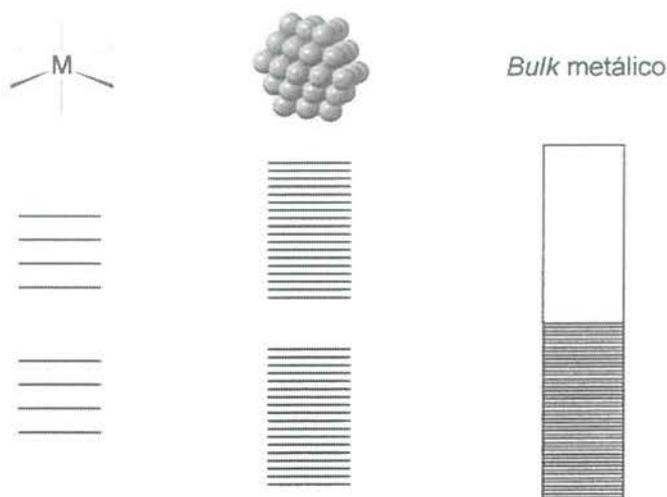


Figura 2. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um átomo (esquerda), em um cluster grande (centro) e em um *bulk* metálico (direita).

Sistemas coloidais são sistemas multifásicos termodinamicamente estáveis em que uma fase descontínua encontra-se dispersa homogeneamente em uma fase contínua. A fase dispersa apresenta tamanho entre 1–100 nm, com uma distribuição de tamanhos larga na maior parte dos casos. A fase dispersa dos sistemas coloidais não pode ser isolada, ou seja, o sistema coloidal não pode ser separado em suas fases constituintes e novamente restabelecido. Além disso, a composição química de muitos sistemas coloidais não pode ser plenamente caracterizada, e os métodos de preparação apresentam baixa reprodutibilidade.

A definição atualmente aceita de nanopartículas de metais de transição requer uma distribuição de tamanho estreita entre 1-10 nm, síntese reprodutível e composição bem definida, sem contaminantes na superfície. Além disso, nanopartículas de metais de transição devem poder ser isoladas e redispersas em solventes, de forma a restabelecer um sistema homogêneo. Nanopartículas são usualmente dispersíveis em solventes orgânicos, enquanto a maior parte dos sistemas coloidais clássicos são hidrossolúveis.

Diversos métodos de síntese de nanopartículas de metais de transição foram descritos recentemente, incluindo o método sol-gel,⁷ método sono-químico,⁸ método de refluxo,⁹ irradiação- γ ,¹⁰ redução química¹¹ e pulso sono-eleto-químico.¹² Todos estes métodos demonstram a tendência natural das nanopartículas para a condensação e formação de aglomerados. O emprego de agentes externos, como sais de tetra-alquilamônio,¹³ ou de matrizes poliméricas¹⁴ como suporte para as nanopartículas foram recentemente descritos para a estabilização das nanopartículas. A utilização de anilina como agente estabilizador foi também descrita.¹⁵

Em *Emulsion Polymerization* (Academic Press, 1982),¹⁶ o autor estabelece uma classificação para sistemas nanoparticulados estabilizados por polímeros, baseado na dispersão das nanopartículas. O autor discrimina dispersões estáveis e não-estáveis. Em dispersões estáveis as nanopartículas existem como entidades individuais separadas umas das outras, e podem estar mais ou menos organizadas (Figura 3.a e Figura 3.b, respectivamente). Em sistemas não-estáveis, ocorre agregação das nanopartículas, dependendo das forças de atração entre estas, o autor discrimina dois tipos de aglomeração: estruturas floculadas (Figura 3.c), em que ocorrem forças de atração fracas, e estruturas coaguladas, em que as forças de atração são fortes (Figura 3.d).

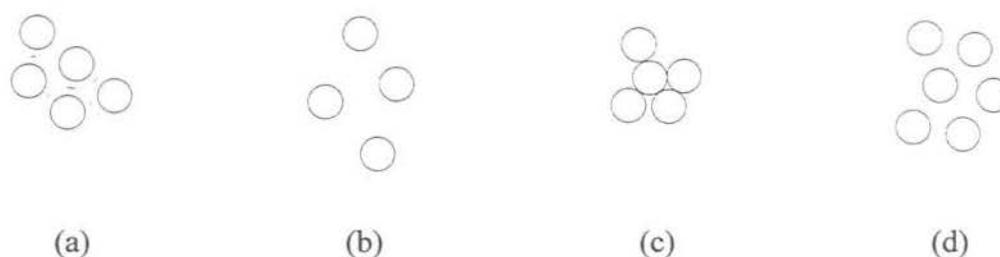


Figura 3. Modelos de estabilização de nanopartículas por polímeros. Estáveis: (a) eletrólito fraco, (b) eletrólito intermediário, e agregadas (eletrólito forte) (c) coaguladas e (d) floculadas.

Os diversos métodos de estabilização podem ser racionalizados em dois modelos principais: estabilização estérica e estabilização eletrônica, conforme a Figura 4. Alguns exemplos mais citados na literatura são os modelos de estabilização de Moiseev, de Finke, e de Reetz.

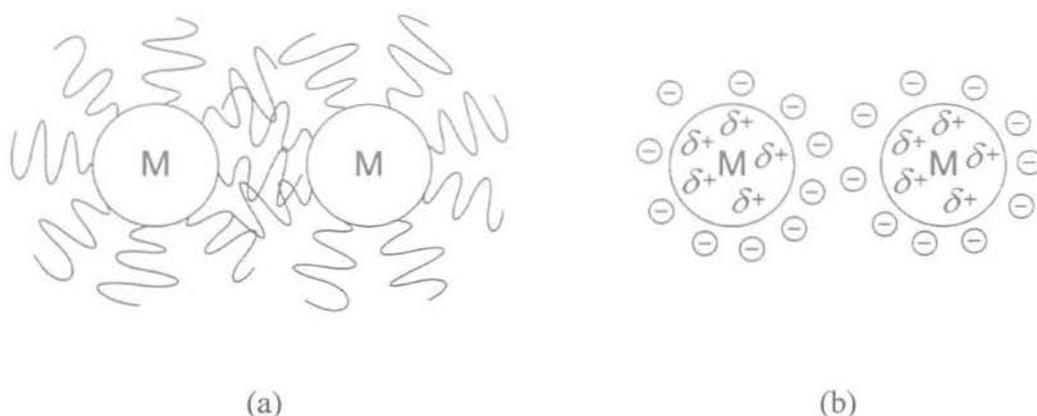


Figura 4. Modelos de estabilização (a) estérico e (b) eletrônico de nanopartículas.

A obtenção de nanopartículas de metais de transição via redução de complexos organometálicos por H_2 ou CO foi originalmente proposta por Bradley e Chaudret no final da década de 1980.¹⁷ A decomposição de $Pd(dba)_2$ foi obtida a temperatura ambiente em polivinilpirrolidona (PVP) por hidrogênio molecular. Esta abordagem foi usada com sucesso para a obtenção de nanopartículas de outros metais de transição como Rh, Ru, Ir e In e outros metais como Fe, Co e Ni, a fim de obter nanopartículas magnéticas, que são de enorme apelo tecnológico.

A obtenção de nanopartículas de metais de transição tem sido intensivamente estudada devido ao interesse fundamental e tecnológico sobre estes materiais. A síntese de nanopartículas de metais de transição monodispersas rapidamente se tornou uma importante área de pesquisa.¹⁸⁻²² Pd coloidal tem sido empregado em uma variedade de reações orgânicas. Um exemplo, é a obtenção de nanopartículas de Pd(0) suportadas em alumina e embebidas em multicamadas polieléctrolíticas, e sua aplicação para a hidrogenação seletiva de álcoois insaturados.²³

A decomposição de dois ou metais de transição pode levar a formação de ligas nanométricas com composição controlada, ou a segregação dos diferentes metais nas camadas das nanopartículas (*core-shell*, “núcleo-casca”), dependendo da natureza e da interação dos metais. Estas situações são bastante oportunas para o estudo de redução de tamanho de sistemas multi-metálicos.

Líquidos Iônicos. Líquidos iônicos são sais fundidos líquidos a temperatura ambiente. Estes materiais são conhecidos desde o início do século XX²⁴ e atualmente representam uma das mais promissoras alternativas para a geração de tecnologias limpas.²⁵ A

literatura de líquidos iônicos começa em 1914 quando Welden reporta a síntese do nitrato de etilamônio.²⁶ Na década de 1960, embora a maior parte dos trabalhos em sais fundidos estivesse relacionada à aplicação destes materiais como fase contínua em sistemas eletroquímicos, surgiram os primeiros relatos do uso de líquidos iônicos como solventes para reações químicas. A maior parte destes trabalhos estava relacionada com sais baseados em cloroaluminatos, por exemplo, eutéticos de $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ e hidrocloreto de piridínio.²⁷

Os trabalhos de Osteryoung^{28,29} e Wilkes³⁰ deram novo impulso para a pesquisa em líquidos iônicos. Na década de 1980, líquidos iônicos foram estudados como solventes para complexos de metais de transição, especialmente por métodos eletroquímicos e espectroscópicos.^{31,32} Em 1986, Wilkes publica o primeiro trabalho em que líquidos iônicos foram usados como solvente para a reação de Friedel-Crafts³³ e em 1990, Chauvin³⁴ e Osteryoung³⁵ publicam os primeiros trabalhos empregando líquidos iônicos baseados em cloroaluminatos como solventes para catálise bifásica.

Duas inconveniências limitavam a utilização dos líquidos iônicos de cloroaluminatos: a sensibilidade à água e oxigênio, e incompatibilidade com muitos compostos orgânicos como acetona e álcoois. Em 1992, Wilkes publica uma série de novos sais derivados do cátion 1-*n*-etil-3-metilimidazólio com ânions BF_4^- e PF_6^- estáveis ao ar.³⁶ Entretanto, estes sais apresentam pontos de fusão relativamente elevados, o que limita seu espectro de aplicação. O nosso grupo de pesquisa publicou em 1996³⁷ a obtenção dos novos líquidos iônicos tetrafluoroborato e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, estáveis ao ar e com pontos de fusão inferiores a temperatura ambiente, e sua aplicação em catálise bifásica. Estes resultados despertaram a curiosidade da comunidade científica para a potencialidade dos líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio em diferentes aplicações, dando novo impulso para o desenvolvimento e aplicação de líquidos iônicos, conforme é ilustrado pela Figura 5.

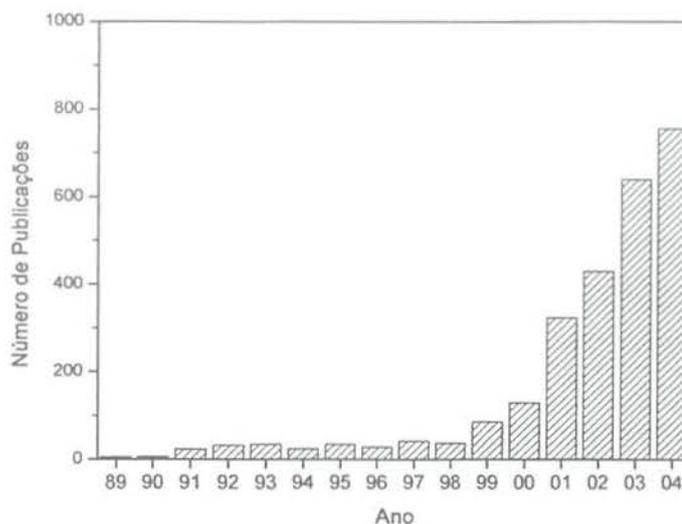


Figura 5. Volume de publicações relacionadas com líquidos iônicos nos últimos 15 anos (dados contabilizados até outubro de 2004, fonte: webofscience.org).

Estes sais, principalmente os derivados da associação do cátion 1,3-imidazólio e anions fracamente coordenantes apresentam propriedades de grande atrativo:³⁷ baixas densidade e viscosidade, alta estabilidade térmica e química, baixa toxicidade (inócuos), pressão de vapor não detectável, não inflamáveis, facilmente acessíveis Além disso, suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas através da mudança dos substituintes do cátion imidazólio e do tipo de anion. Dentre os vários líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio,^{38,39} destacam-se aqueles contendo os ânions BF_4^- e PF_6^- , desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa e apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas.⁴⁰ Estes compostos possuem um espectro amplo de aplicações em processos recicláveis de síntese, catálise e eletroquímica. Nosso grupo introduziu recentemente o conceito de que líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio são mais convenientemente descritos como estruturas poliméricas supramoleculares.⁴¹

Este padrão estrutural é observado geralmente em sólidos e mantido em grande extensão no estado líquido e mesmo em fase gasosa. A introdução de outras moléculas ou macromoléculas no líquido iônico provoca a perturbação da rede de ligações de hidrogênio podendo gerar, em alguns casos, nano-estruturas com regiões polares e apolares onde compostos de inclusão podem ser formados. Em particular alguns líquidos iônicos, dependendo da acidez de Lewis que está diretamente relacionada à

natureza do anion, podem dissolver benzeno até 33 % em peso a temperatura ambiente, enquanto que hidrocarbonetos saturados são muito menos miscíveis.⁴²

Catálise homogênea e catálise heterogênea. Os processos catalíticos são usualmente classificados como homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos. Os termos “homogêneo” e “heterogêneo” referem-se às propriedades catalíticas dos catalisadores no sistema. Desta forma, catalisadores homogêneos são espécies cataliticamente ativas em cujas atividade e seletividade são as mesmas em todo o meio reacional, ou seja, a atividade e a seletividade catalítica exibidas por um catalisador homogêneo em um segmento arbitrariamente menor que o sistema integral são as mesmas exibidas pelo sistema integral. Catalisadores heterogêneos são espécies cataliticamente ativas, em que a atividade e a seletividade estão distribuídas de forma não homogênea no meio reacional. Estes conceitos são análogos aos conceitos de “homogêneo” e “heterogêneo” da termodinâmica, embora não exista nenhum compromisso pré-determinado entre a termodinâmica e a cinética em um sistema catalítico. Deve ficar claro que os conceitos de “homogêneo” e “heterogêneo” não se referem ao sistema observado de um ponto de vista físico. Sistemas catalíticos bifásicos, em que o catalisador é retido em uma fase (contínua ou dispersa) e o substrato e o produto são mantidos em uma fase separada (e contínua) não necessariamente são sistemas heterogêneos. Se as propriedades catalíticas do catalisador se distribuem homogeneamente no meio reacional, um tal sistema é homogêneo.

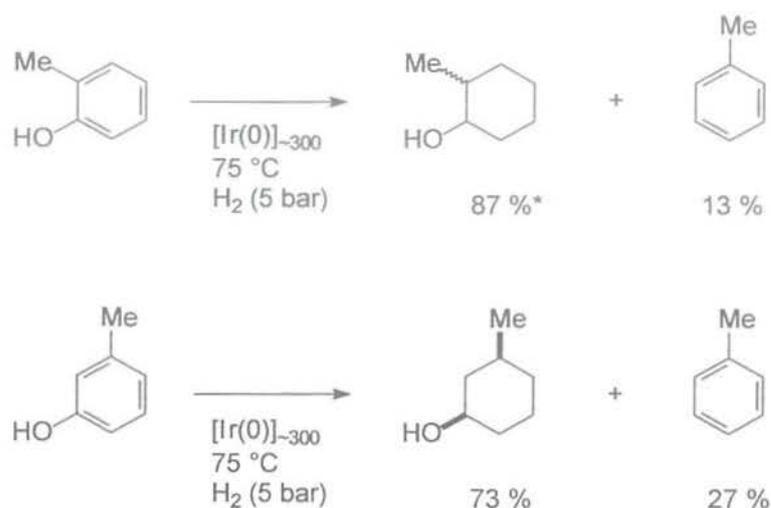
A classe dos catalisadores homogêneos é usualmente representada pelos complexos organometálicos solúveis no meio reacional. O emprego de catalisadores hidrossolúveis tem recebido atenção especial das comunidades científica e tecnológica para o desenvolvimento e caracterização de sistemas catalíticos bifásicos de alta performance. Estes catalisadores são espécies moleculares solvatadas no meio reacional, e suas atividades e seletividades podem ser em maior ou menor grau reguladas pelas condições reacionais e pela escolha adequada de ligantes. O emprego destes materiais como catalisadores permitiu um grande avanço científico na área de química dos complexos organometálicos.

Catalisadores heterogêneos clássicos são essencialmente pequenos aglomerados de metais de transição sobre suportes inorgânicos. O controle das condições reacionais da síntese e da preparação destes materiais é em muitos casos deficiente, de forma que a reprodutibilidade dos processos sintéticos pode ser insatisfatória. A formação de

grandes aglomerados em grande extensão pode representar uma perda significativa da atividade do sistema e modificações na seletividade. As desvantagens dos catalisadores heterogêneos frente aos catalisadores homogêneos, entretanto, são compensadas por elevada estabilidade térmica e estabilidade química. Estas características permitem que os catalisadores heterogêneos sejam aplicados em larga escala em uma diversidade de processos da indústria química.

A participação de nanopartículas de metais de transição como espécie ativa em sistemas catalíticos apenas recentemente foi notada, devido ao desenvolvimento emergente da nanotecnologia. A comparação das propriedades catalíticas de estruturas nanométricas de metais de transição com as de catalisadores homogêneos e heterogêneos pode revelar propriedades importantes da matéria na escala nanométrica.

A hidrogenólise de anisol é uma reação promovida facilmente por catalisadores heterogêneos. Sistemas catalíticos homogêneos, ao contrário, raramente promovem esta reação. Um dos poucos exemplos descritos na literatura é o trabalho de Brian R. James reportando a hidrogenólise de um complexo de Ru(II).⁴³ A utilização de nanopartículas de metais de transição como catalisadores para a hidrogenólise do anisol pode servir como uma sonda para descrever as propriedades físicas e químicas de materiais nano-estruturados. Outras reações catalíticas cujos rendimentos são diversos quando promovidas em sistemas homogêneo e heterogêneo podem servir ao mesmo propósito. A hidrogenólise de *o*- e *m*-cresol catalisada por nanopartículas de Ir(0) foi recentemente reportada por nosso grupo de pesquisa (Figura 6).⁴⁴ A seletividade *cis-trans* da hidrogenação de *m*-cresol foi na proporção *cis:trans* de 5:1. Os resultados publicados revelaram um comportamento similar ao de sistemas heterogêneos.



* Estereosseletividade: *cis:trans* = 5:1

Figura 6. Hidrogenólise de *o*- e de *m*-cresol por nanopartículas de Ir(0).

A hidrogenação seletiva de benzeno a ciclo-hexeno (Figura 7) promovida por nanopartículas de Ru usando líquidos iônicos como solvente bifásico foi igualmente reportada por nosso grupo de pesquisa.⁴⁵ Embora os rendimentos em ciclo-hexeno sejam bastante modestos, a ocorrência de um produto típico da catálise heterogênea neste sistema, pode revelar um pouco mais sobre o comportamento de estruturas nanométricas.

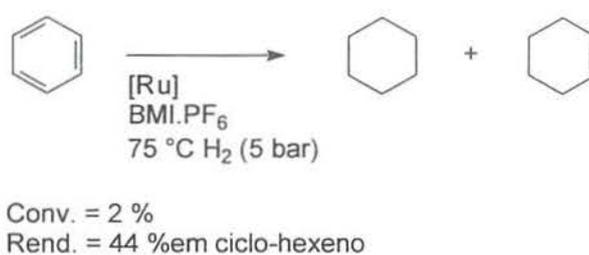


Figura 7. Hidrogenação parcial de benzeno a ciclo-hexeno catalisada por nanopartículas de Ru usando o líquido iônico BMI.PF₆ como solvente bifásico, 44 % de seletividade em ciclo-hexeno a 2 % de conversão.

Li e colaboradores reportam a utilização de nanopartículas (monodispersão com tamanho médio de 1,8 nm) de Rh estabilizados por polivinilpirrolidona na hidrogenação de etilpiruvato.⁴⁶ Patin reporta a utilização de sais de *N*-alquil-*N*-(2-hidroxi)etilamônio na síntese e estabilização de nanopartículas de Rh, em que o caráter surfactante dos sais de amônio é responsável pela estabilidade do sistema em meio aquoso.⁴⁷

Números Mágicos. Nanoclusters são estruturas cristalinas com uma fração elevada dos átomos expostos na superfície. Devido à alta energia potencial na superfície, a estabilidade destes materiais está intimamente relacionada com a sua estrutura. Os modelos propostos para a determinação de estruturas nanométricas são baseados em argumentos de mínimos de energia. O modelo descrito por Teo e Zhang⁴⁸ é um dos mais difundidos para a determinação da estrutura de nanoclusters com empacotamento cúbico de face centrada (ou com número de coordenação igual a 12). A Figura 8 apresenta uma cela unitária do grupo espacial Fm-3m (número 225) e sua visualização de dentro de um nanocluster de três camadas. A Figura 9 apresenta as estruturas de nanoclusters com uma, duas e três camadas completas de átomos.

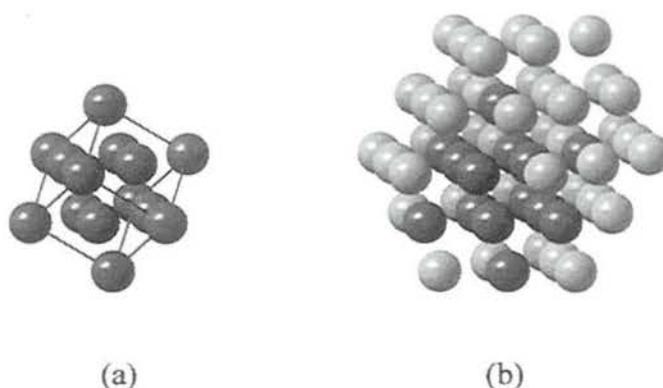


Figura 8. (a) Cela unitária de empacotamento cúbico de face centrada e (b) sua visualização dentro de um cluster com duas camadas completas de átomos.

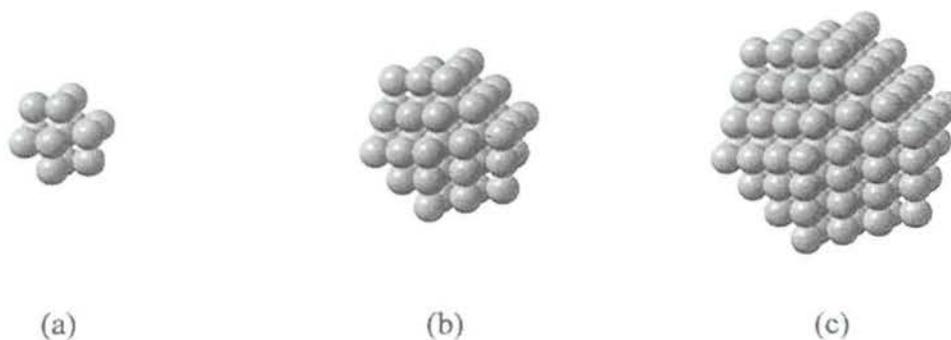


Figura 9. Estrutura de nanoclusters de empacotamento cúbico de face centrada com (a) uma, (b) duas e (c) três camadas. O número de átomos na camada externa (ou “casca”) e no volume de um cluster com empacotamento cúbico de face centrada é dado pelas equações 1 e 2, respectivamente.⁴⁸

$$S_n = 10n^2 + 2 \quad (1)$$

$$G_n = 1 + \sum_{i=1}^n S_i \quad (2)$$

As relações geométricas para sólidos icosaédricos são bastante conhecidas devido à suas peculiaridades e curiosidades. Uma das variações de clusters de empacotamento cfc são os clusters icosaédricos. A função geradora do número de átomos na camada externa para estes clusters é a mesma da equação 1. Portanto, o número de átomos no cluster é dado pela equação 2, igualmente. Para estes clusters, a função geradora do número de átomos no cluster é dada pelo polinômio da equação 3. Sendo assim, o número de átomos em clusters da família considerada acima também podem ser calculados pela equação 3.

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + \frac{11}{3}n + 5n^2 + 1 \quad (3)$$

A fração de átomos expostos na superfície do cluster é um parâmetro importante para a caracterização de catalisadores nanoparticulados. Esta fração pode ser calculada pela relação entre o número de átomos expostos (átomos da última camada completa) e o número de átomos no volume (soma dos átomos de todas as camadas). O gráfico da Figura 10 apresenta a fração de átomos expostos em função do número de camadas e ilustra o fato de a fração de átomos expostos diminuir dramaticamente com o aumento do número de camadas.

Estes clusters são formas geométricas sólidas com 14 faces: 8 faces triangulares e 6 faces quadradas. O sólido pode ser visualizado inscrito dentro de um cubo. A Figura 11.a apresenta esquematicamente um cluster de duas camadas completas de átomos (55 átomos) e a Figura 11.b, o sólido correspondente à estrutura deste cluster inscrito dentro de um cubo. O volume do cubo é formado pelo volume do sólido multifacetado e mais 8 pirâmides, correspondentes aos 8 vértices do cubo. As faces quadradas do sólido multifacetado (Figura 11.c) são losangos inscritos nas faces dos quadrados, e as faces triangulares do sólido multifacetado (Figura 11.d) são as bases das pirâmides removidas dos vértices do cubo.

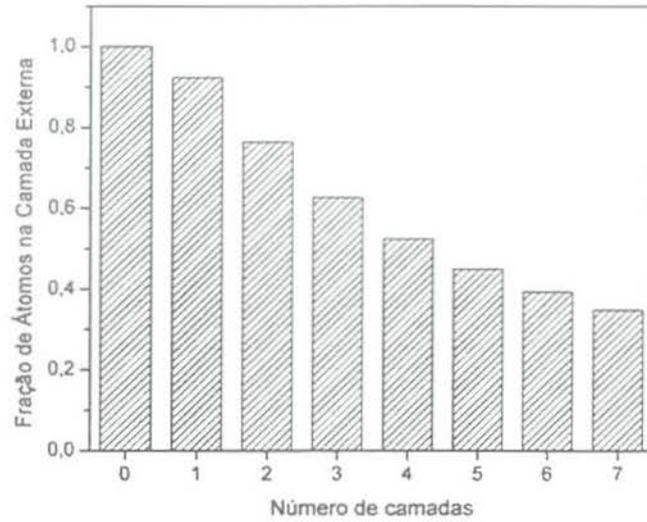


Figura 10. Fração dos átomos expostos na superfície dos nanoclusters em função do número de camadas.

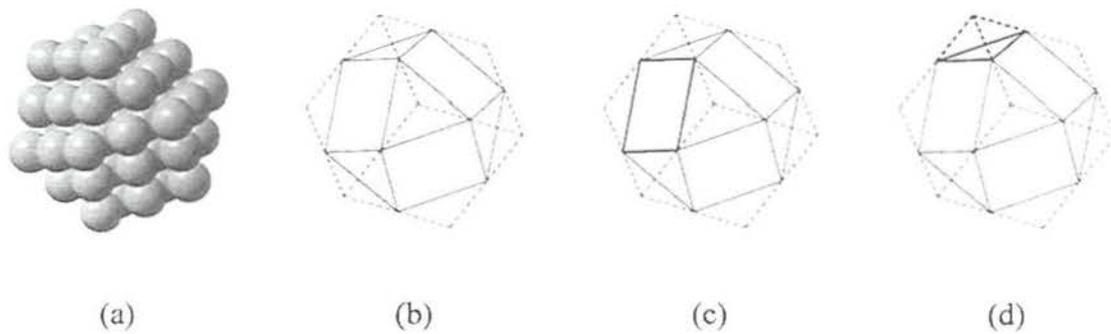


Figura 11. (a) Nanocluster com duas camadas completas de átomos (55 átomos), (b) estrutura correspondente ao sólido multifacetado que representa este cluster inscrito dentro de um cubo, (c) o destaque das faces quadradas e (d) o destaque das pirâmides removidas dos vértices do cubo e das faces triangulares.

A aresta k do cubo é proporcional ao número n de camadas do cluster através do parâmetro de rede a (equação 4). O sólido tetragonal nos vértices do cubo pode ser visto como uma pirâmide cujas bases são triângulos equiláteros. As arestas dos triângulos da base e as alturas das pirâmides podem ser obtidas pela geometria elementar, de forma que o volume destas pirâmides é dado pela equação 5. O volume do sólido procurado é dado pela equação 6.

$$n = \frac{k}{a} \quad (4)$$

$$\underbrace{k^2 \frac{1}{8} \sqrt{3}}_{\text{área da base da pirâmide}} \times \underbrace{k \frac{\sqrt{3}}{3}}_{\text{altura da pirâmide}} \times \frac{1}{3} = \underbrace{k^3 \frac{1}{3 \times 8}}_{\text{volume da pirâmide}} \quad (5)$$

$$\underbrace{k^3}_{\text{volume do cubo}} - 8 \times \underbrace{k^3 \frac{1}{3 \times 8}}_{\text{volume de pirâmide}} = \underbrace{k^3 \frac{2}{3}}_{\text{volume do sólido}} \quad (6)$$

Pelos mesmos argumentos de geometria elementar, a área superficial do sólido pode ser calculada pela soma das áreas das faces quadradas e das faces triangulares, conforme a equação 7.

$$6 \times \underbrace{k^2 \frac{1}{2}}_{\text{área de face quadrada}} + 8 \times \underbrace{k^2 \frac{1}{8} \sqrt{3}}_{\text{área de face triangular}} = \underbrace{k^2 (3 + \sqrt{3})}_{\text{área do sólido}} \quad (7)$$

A relação S_V entre a área superficial S e o volume V de um sólido é um parâmetro geométrico importante (equação 8).

$$S_V = \frac{S}{V} \quad (8)$$

$$S_V = \frac{7,098}{k} \quad (9)$$

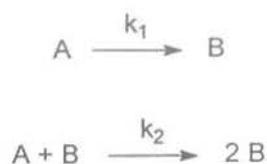
$$S_V = \frac{\alpha_{sv}}{k} \quad (10)$$

$$\alpha_{sv} = 7,098 \quad (11)$$

Para uma esfera, o parâmetro de forma de área superficial por volume é igual a 6. Isto significa que o sólido estudado aqui tem aproximadamente 20 % a mais de área superficial por volume que uma esfera.

Mecanismo Autocatalítico. O mecanismo cinético em que o próprio produto da reação atua como catalisador é denominado mecanismo autocatalítico. Existem muitas

variações de mecanismos autocatalíticos, porém a redução de metais de transição é usualmente descrita como duas etapas consecutivas de primeira ordem para a formação de núcleos metálicos reduzidos a partir de sais metálicos ou complexos organometálicos. As duas etapas em série apresentadas no Esquema 1 ilustram o mecanismo autocatalítico de redução de A em B.



Esquema 1

A primeira etapa representa a nucleação (formação de núcleos metálicos B a partir de A) e segunda, representa a etapa de propagação (redução de centros metálicos A para B catalisada por B). Em um meio reacional a volume constante e sem entrada ou saída de material, o balanço de massa é dado pelas equações 12-13.

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_1[A] - k_2[A][B] \quad (12)$$

$$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 \quad (13)$$

O termo “nucleação” é usado para descrever a primeira etapa do mecanismo porque usualmente promove a redução de metais de transição em complexos organometálicos a átomos com estado de oxidação zero sem ligantes, e estes átomos devem servir de núcleo para a formação de nanoclusters. Esses “núcleos” podem induzir a redução de outros centros A, atuando como catalisadores em um sistema catalítico em que são também, o produto final, conforme a equação 12. O termo “crescimento” é largamente difundido e utilizado para descrever a segunda etapa do mecanismo, embora este mecanismo não contemple de qualquer forma a possibilidade de crescimento de estruturas nanoparticuladas (formação de clusters), pois neste caso, os átomos internos da estrutura, que não deveriam *a priori* apresentar atividade catalítica, participam do mecanismo como sítios ativos.

A solução analítica do mecanismo autocatalítico é dada pela equação 14. O lado esquerdo da igualdade é a conversão do precursor catalítico. Além disso, as constantes cinéticas k_1 e k_2 , a concentração inicial de precursor $[A]_0$ e o tempo de reação podem ser

reunidos em duas variáveis adimensionais, de modo que a o mecanismo autocatalítico pode ser expresso em termos de variáveis adimensionais. A descrição de sistemas físicos em termos de variáveis adimensionais é um expediente muito utilizado em várias aplicações de engenharia para racionalizar uma série de situações diferentes para um mesmo sistema.

$$\frac{[A]-[A]_0}{[A]_0} = \frac{e^{(k_1+[A]_0 k_2)t} - 1}{e^{(k_1+[A]_0 k_2)t} + \frac{[A]_0 k_2}{k_1}} \quad (14)$$

O Apêndice A apresenta a solução detalhada do mecanismo autocatalítico discutido acima e a solução de um mecanismo em que a espécie ativa B também serve como catalisador para a conversão de um substrato orgânico através de uma reação de ordem zero ou de primeira ordem para o substrato.

A ocorrência de duas reações químicas em seqüência se reflete no formato sigmoidal da curva de conversão do precursor (Figura 12). Sistemas catalíticos em que a espécie ativa são nanopartículas de metais de transição preparadas *in situ* pela redução de um precursor apresentam da mesma forma um perfil sigmoidal. Esse comportamento, entretanto, não significa que a cinética da reação seja mais lenta do que a cinética de formação da espécie ativa. Essa situação em particular evidencia a presença de outras etapas seqüenciais no mecanismo cinético que não foram consideradas, como etapas de adsorção e dessorção do substrato na superfície metálica. O formato sigmoidal do perfil de conversão do substrato em sistemas onde a espécie ativa é formada *in situ* indica que a cinética da conversão do substrato e da formação da espécie ativa ocorrem na mesma escala de tempo.

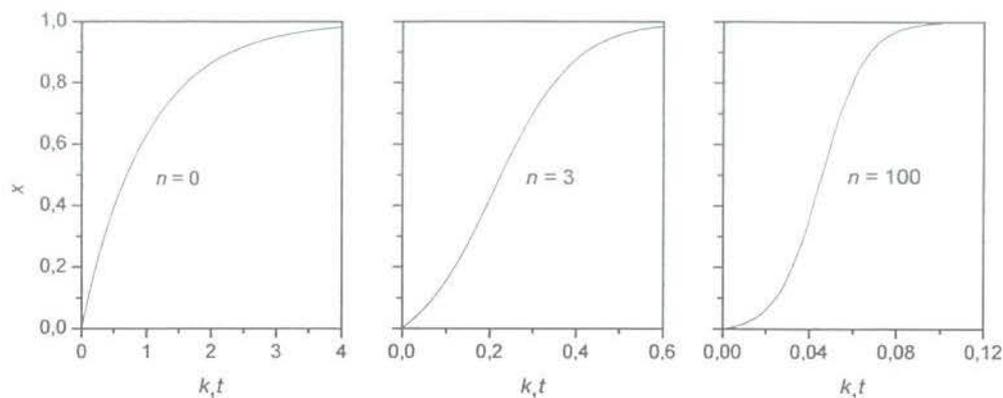


Figura 12. Comportamento característico do mecanismo autocatalítico: situação limite em que a primeira etapa do mecanismo é muito mais rápida que a segunda (direita), situação em que a segunda etapa do mecanismo é muito mais rápida que a primeira (esquerda), e (centro) uma situação intermediária, em que as duas reações ocorrem em escalas de tempo comparáveis.

A preparação e caracterização de nanopartículas bimetálicas é um desafio excitante da ciência dos materiais moderna. A determinação da estrutura destes materiais deve contribuir significativamente para o entendimento do mecanismo de formação, crescimento e estabilização de nanopartículas, através da relação de suas propriedades físico-químicas com as condições reacionais.

Hidrogenação catalítica de olefinas e aromáticos. A utilização de materiais nanoparticulados como catalisadores químicos é uma área atraente e moderna da ciência dos materiais. Existe uma expectativa compartilhada pela comunidade científica de que estes materiais possam atuar como “análogos solúveis da catálise heterogênea”.⁴⁹ O tamanho reduzido dos materiais nanoparticulados favorece a ocorrência de efeitos quânticos, além de proporcionar uma fração elevada de átomos expostos na superfície, contribuindo para o aumento sensível da atividade catalítica.

Alguns aspectos de fundamental relevância observados em sistemas catalíticos são a atividade, a seletividade, e a vida útil dos catalisadores, o grau de dificuldade de remoção dos produtos, e de regeneração e reciclo do catalisador.

Alper e colaboradores reportam a hidrogenação de benzeno e de benzenos substituídos em condições reacionais brandas usando $[\text{RhCl}(\text{1,5-hexadieno})]_2$ e haletos de tetra-alkilamônio em um regime bifásico aquoso.⁵⁰ Embora nesse trabalho, os

autores não tenham feito considerações sobre a qual é a espécie cataliticamente ativa no sistema, no ano seguinte publicaram novos resultados onde sugerem que a espécie cataliticamente ativa seja mesmo Rh coloidal. Hu e colaboradores reportam a utilização de um sistema similar usando sulfato de tetrabutilamônio como estabilizante na síntese de nanopartículas de Rh.⁵¹

A hidrogenação catalítica de benzeno e tolueno por Rh coloidal (nanopartículas com tamanho médio de 2 nm) foi observada em um sistema usando [(1,5-COD)RhH]₄ como precursor catalítico.⁵² A decomposição do complexo organometálico foi monitorada durante a reação de hidrogenação por ¹H-RMN. Os autores relatam que o sistema se manteve ativo, mesmo após o desaparecimento completo do precursor no meio, sugerindo que a espécie ativa deveria ser as nanopartículas de Rh observadas.

Gallezot e colaboradores reportam a redução de RhCl₃ a Rh(0) com tamanho entre 2-3 nm em um sistema aquoso bifásico na presença de cloreto de tricaprilmetilamônio (Aliquat-336), trioctilamina ou dioctilciclo-hexiletilamina para a hidrogenação de aromáticos. Os autores reportam um excesso enantiomérico de 5 % na hidrogenação de *o*-cresol usando aminas quirais como estabilizantes para o sistema coloidal. Em uma publicação anterior⁵³ os autores também reportam a hidrogenação do éter dibenzo-18-coroa-6 usando o mesmo sistema catalítico. A formação de nanoclusters de Rh (tamanho entre 2-3 nm) foi observada também nesse sistema, e excesso diastereoismérico de 90 % do isômero *syn* do éter diciclo-hexano-18-coroa-6.

No mesmo ano, o mesmo grupo publicou a obtenção de nanopartículas de outros metais de transição (Rh, Ru, Ni, Pd, Ir, Pt) pela redução dos correspondentes cloretos em meio aquoso usando Aliquat-336 como estabilizante.⁵⁴ Estas nanopartículas foram usadas como catalisadores na hidrogenação do éter dibenzo-18-coroa-6. As nanopartículas de Rh apresentaram atividade sensivelmente superior comparada às demais, com frequência de rotação da ordem de 30 h⁻¹ a 50 bar. O mesmo excesso enantiomérico de 90 % no isômero *syn* do éter diciclo-hexano-18-coroa-6 foi observado.⁵⁵ A Tabela 1 apresenta de forma resumida alguns dos principais sistemas reportados na literatura para a hidrogenação de aromáticos.

A hidrogenação de aromáticos promovida por catalisadores homogêneos é uma reação bastante incomum e há poucos exemplos reportados na literatura. Os mais tradicionais são os catalisadores Co e Os e algumas variações.⁵⁶ O mecanismo de reação de hidrogenação de uma ligação dupla do benzeno por catalisadores organometálicos de

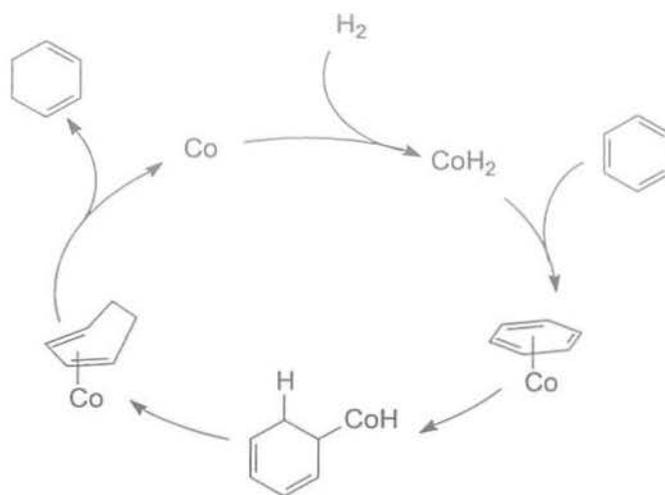
Co é apresentada no Esquema 2. O mecanismo de hidrogenação das outras duas ligações duplas é análogo ao mecanismo de hidrogenação de olefinas.

Tabela 1. Sistemas catalíticos usados para a hidrogenação de aromáticos.



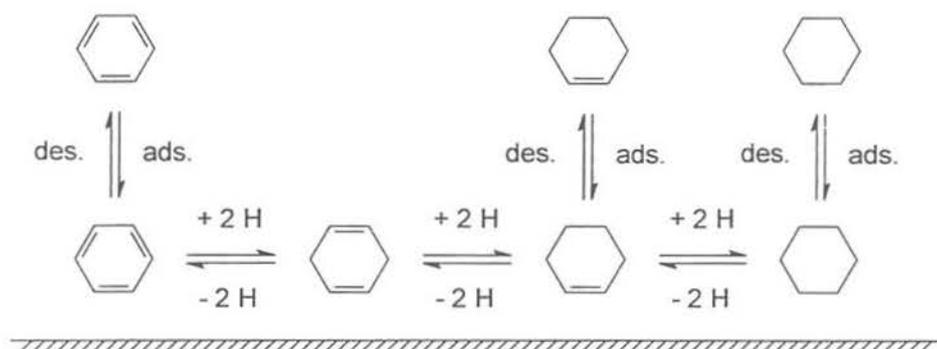
R, R'	Tempo (h)	Conv. (%)	Descrição	Ref.
H	0,50	99	Catálise em solução aquosa de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_4$, 90 °C, 60 bar de H_2	57
Me	1,10	99		
H	2,5	91	Sistema catalítico bifásico usando $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$, $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\cdot[\text{BF}_4]_2$ como precursor, 90 °C, 60 bar de H_2	58
Me	3	0,72		
O-Me	15	3	Rh/C, sistema aquoso, 1 bar, 20 °C	47
	9	3	Rh/PVA, sistema aquoso, 1 bar, 20 °C	59, 60
	6,4	3	Rh/PVP, sistema aquoso, 1 bar, 20 °C	59
	5	3	Rh/HEA-C ₁₆ , sistema aquoso, 1 bar, 20 °C	47
H	5,3	1		47
Me	5,7	1		47
H	9,1	1	Rh/HEA-C ₁₈ , sistema aquoso, 1 bar, 20 °C	47

^[a] Também foram reportadas as reações de hidrogenação catalítica de *o*-, *m*- e *p*-xilenos, com atividades sensivelmente mais baixas nas mesmas condições. ^[b] O substrato é o éter dibenzo-18-coroa-6.



Esquema 2⁶¹

O mecanismo de superfícies aceito atualmente para a hidrogenação foi proposto por Horiuti-Polanyi.^{62, 63} Este mecanismo consiste na adsorção do substrato sobre a superfície, hidrogenação das ligações duplas por hidrogênio dissociado sobre a superfície e dessorção do produto. O *spillover*^{64, 65} de H₂ é responsável pela presença de átomos de hidrogênio na superfície do catalisador. Embora os sistemas reais de hidrogenação de benzeno sejam bastante complexos, um grande esforço tem sido feito no sentido de compreender o mecanismo reacional e alguns modelos simplificados foram sugeridos nos últimos 40 anos.



Esquema 3

A Figura 13 apresenta de forma esquemática a energia de adsorção de benzeno, ciclo-hexeno e ciclo-hexadieno em relação ao ciclo-hexano.

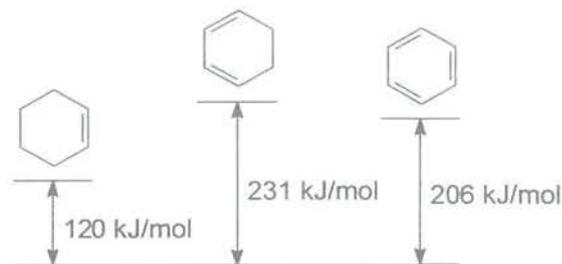


Figura 13. Energias de adsorção de ciclo-hexeno, 1,3-ciclo-hexadieno e benzeno relativas à do ciclo-hexano.

Hidrogenação de 1,3-butadieno. A hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno a 1-buteno é atualmente uma das reações de maior apelo industrial devido ao alto valor agregado do produto. O 1-buteno é usado como co-monômero na polimerização de eteno para a produção de plásticos especiais. Como as correntes de craqueamento e refino na indústria petroquímica não atendem a demanda de 1-buteno, existe a necessidade de sintetizar este produto.

Os principais processos utilizados atualmente para a produção de 1-buteno baseiam-se na dimerização catalítica de eteno por catalisadores organometálicos de Ni. As diferenças entre um processo e outro são essencialmente técnicas e residem em detalhes de processo.⁶⁶

A hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno a 1-buteno catalisada por catalisadores de Pd suportados conta com uma literatura extensa. Os trabalhos mais significativos sugerem a utilização de modificadores e aditivos a fim de regular a seletividade do sistema. As correntes de 1-buteno para co-polimerização devem ser isentas de 1,3-butadieno, pois mesmo traços da diolefina envenenam os catalisadores da polimerização, interrompendo a reação. A hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno é paralelamente seguida da isomerização do 1-buteno a butenos internos da formação de *n*-butano. A utilização das correntes de 1-buteno geradas pela hidrogenação do 1,3-butadieno fica comprometida pela formação de produtos paralelos, a conversões altas, ou pela presença de 1,3-butadieno, a conversões moderadas.

A utilização de líquidos iônicos como fase suporte para o catalisador e como regulador de seletividade foi recentemente descrita na hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno a 1-buteno em BMI.BF_4 catalisada por $\text{Pd}(\text{acac})_2$ e na hidrogenação seletiva de benzeno a ciclo-hexeno em BMI.PF_6 catalisada por nanopartículas de Ru.

Nos dois casos, os autores usaram o fato de a fase catalítica ser mais rica no substrato que no produto intermediário da reação, retardando a saturação do produto de interesse.

Bryening reporta a utilização de multicamadas de filmes polieletrólitos para o encapsulamento de nanopartículas de Pd suportadas em alumina observando uma modificação significativa na seletividade do catalisador para a hidrogenação de catalítica de álcoois.²³ O método de síntese usado foi a adsorção de sucessiva de ácido poliacrílico e complexo polietilenimina-Pd(II) sobre alumina e subsequente redução do metal.⁶⁷⁻⁷⁰

Vários métodos de síntese de nanopartículas de Pd são reportados na literatura.⁷¹⁻⁷⁶ Sang-Wook Kim e colaboradores reportam a otimização de um método de síntese de nanopartículas de Pd até a síntese de nanopartículas monodispersas de Pd pela formação subsequente decomposição térmica de um complexo de Pd usando trioctilfosfina e Pd(acac)₂.⁷⁷⁻⁸⁰

Furlong e colaboradores reportam a hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno a 1-buteno catalisada por Pd suportado em alumina em com largo excesso de 1-buteno, e o progressivo aumento da seletividade pela adição de Cu.⁸¹ Os autores atribuem o aumento da seletividade à redução da quantidade de hidrogênio na superfície provocado pela presença do cobre, pela diminuição do hidrogênio adsorvido e/ou absorvido. Outro efeito observado pelos autores foi a perda de atividade dos catalisadores, cuja causa atribuída foi a formação de pequenas quantidades de produtos de oligomerização.

Schmid descreve a preparação de nanopartículas estabilizadas por fenantrolina em ácido acético e suportadas em TiO₂.⁸² Huang reporta a hidrogenação de olefinas e diolefinas usando nanopartículas de Pd estabilizadas com fenantrolina em BMI.PF₆.⁸³ Nesse trabalho as nanopartículas foram preparadas pela adição de fenantrolina a uma solução de Pd(AcO)₂ em BMI.PF₆ e subsequente exposição do sistema a hidrogênio (1 bar) por 15 minutos. Os autores reportam a hidrogenação parcial de 1,3-ciclo-hexadieno tendo como único produto ciclo-hexeno mesmo a conversões bastante elevadas. Os autores atribuem a seletividade do sistema ao tamanho das nanopartículas e à natureza do Pd.⁸⁴ Além disso, o sistema Pd-fenantrolina em BMI.PF₆ mostrou-se muito mais ativo que o catalisador sintetizado por Schmid, com Pd-fenantrolina suportado em TiO₂.⁸⁵

Aranda reporta um estudo dos efeitos geométricos na hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por Pd suportado em Nb₂O₅ e TiO₂.⁸⁶ Cohen e colaboradores reportam⁸⁷ a preparação de nanoclusters de Pd em filmes de copolímeros em dibloco

$[\text{MTD}]_m[\text{Pd}(\text{Cp}^{\text{N}})\text{PA}]_n$ (Figura 14). Os nanocompósitos apresentaram atividade e seletividade na hidrogenação de 1,3-butadieno em fase gás.

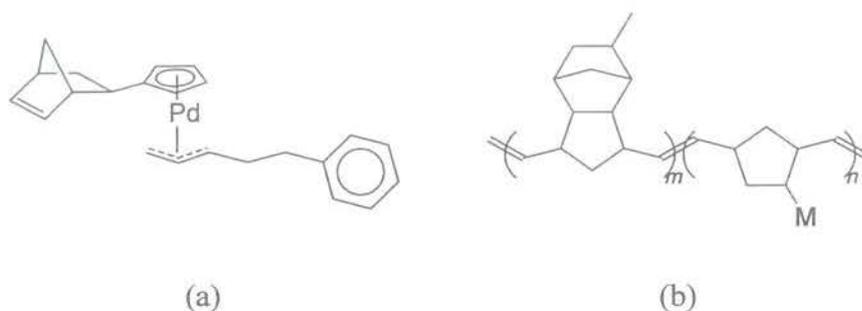


Figura 14. (a) Estrutura do monômero organometálico $\text{Pd}(\text{Cp}^{\text{N}})\text{PA}$ e (b) estrutura do copolímero dibloco $[\text{MTD}]_m[\text{Pd}(\text{Cp}^{\text{N}})\text{PA}]_n$ com $\text{M} = \text{CH}_2\text{CpPd}(\text{PA})$.

Nanopartículas bimetálicas representam um potencial científico e tecnológico ainda maior que suas correspondentes monometálicas. A combinação de dois ou mais metais de transição em pequenos agregados é uma estratégia recentemente descrita para a obtenção de novos materiais com propriedades físicas e químicas únicas devido às interações intermetálicas que resultam de suas combinações constitucionais e morfológicas.

Estas combinações podem gerar materiais com propriedades únicas e novas podem ser criadas de forma a compensar as desvantagens dos materiais isolados. Por exemplo, nanopartículas de ouro-paládio ($\text{Au}:\text{Pd} = 1:4$) apresentam atividade catalítica superior da mistura das nanopartículas monometálicas de ouro e de paládio para a hidrogenação seletiva de 1,3-ciclo-octadieno a ciclo-octeno.⁸⁸⁻⁹⁰

Diferentes métodos de preparação permitem e o ajuste adequado das condições reacionais permite o controle da configuração final das nanopartículas bimetálicas.

A literatura sobre nanopartículas bimetálicas suportadas em suportes inorgânicos é extensa. Em contra partida, dispersões coloidais de nanopartículas bimetálicas apenas recentemente aparecem na literatura. Trabalhos mais recentes reportam a preparação de soluções coloidais de nanopartículas bimetálicas por micro-emulsão e redução de complexos organometálicos. Rhee descreve a obtenção de nanopartículas bimetálicas de paládio e ródio encapsuladas em dendrímeros e sua aplicação como catalisador para a hidrogenação seletiva de 1,3-ciclo-octadieno.

A elevada relação área superficial por volume seja uma das características intrínseca dos materiais nanoparticulados.⁷⁶ Entretanto, do ponto de vista tecnológico, catalisadores nanoparticulados de metais de transição caros ainda apresentam uma fração muito baixa dos átomos na superfície. A utilização de nanopartículas de metais de transição mais baratos como núcleo de suporte para átomos de metais mais nobres foi recentemente descrita por Seung.⁹¹

Muitos trabalhos reportam a combinação de dois ou mais metais para a síntese de catalisadores com propriedades dissimilares às de catalisadores convencionais. A modificação à base de catalisadores com metais de transição tem sido estudada para uma série de reações catalíticas a fim de melhorar as propriedades catalíticas do catalisador.

A hidrogenação parcial de benzeno a ciclo-hexeno é uma das mais interessantes reações nos últimos anos. Um grande número de artigos e de patentes foram publicadas recentemente. A conclusão geral dos trabalhos realizados é que os melhores resultados são obtidos usando rutênio ultrafino. Além disso, foi reportado que zinco pode servir como um modificador da superfície de rutênio, alterando sua hidrofobicidade para hidrofiliabilidade, aumentando a seletividade em ciclo-hexeno. Contudo, o zinco é facilmente removido da superfície de rutênio e logo o sistema perde seletividade. Embora muitos autores prefiram não utilizar expressões como nanocatálise ou nanocatalisadores, a maior parte destes catalisadores são estruturas com tamanho de ordem nanométrica. Portanto, a combinação de zinco e rutênio para a formação de um catalisador mais seletivo é um bom exemplo de sistema catalítico bimetálico.⁹²

Paládio é reconhecidamente um catalisador seletivo para a hidrogenação de diolefinas. Em um artigo recente Rhee reporta a síntese de nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh encapsuladas por dendrímeros e sua utilização na hidrogenação parcial de 1,3-ciclo-octadieno (Figura 15).⁹³ As nanopartículas forma preparadas pela redução de RhCl_3 e K_2PdCl_4 dispersados em poli(amidoamina) com grupos hidroxil na superfície (PAMAM-OH, dendrímeros de quarta geração).

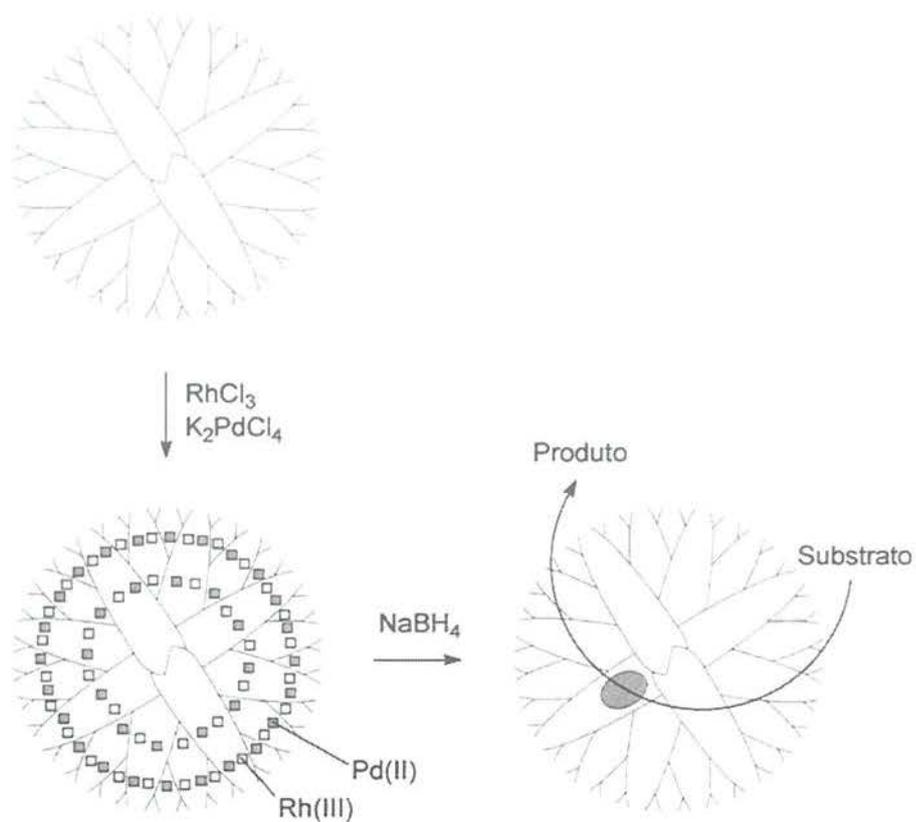


Figura 15. Representação esquemática do método de síntese e aplicação de nanopartículas de Pd(0) para a hidrogenação de olefinas desenvolvido por Rhee.

Capítulo 1

Nanopartículas de Rh(0) em LIs

A ocorrência de nanopartículas de metais de transição em líquidos iônicos foi observada pela primeira vez em nosso grupo de pesquisa, durante um ensaio de hidrogenação de benzeno catalisada por RhCl_3 em regime bifásico, integrante deste trabalho. Ao término da reação, o metal havia sido completamente reduzido, formando um precipitado preto finamente dividido disperso no líquido iônico. A caracterização físico-química do precipitado revelou um material nanoparticulado, policristalino com empacotamento cúbico de face centrada (cfc).

Posteriormente, foi verificado que as nanopartículas poderiam ser preparadas pela redução de RhCl_3 imobilizados nos líquidos iônicos BMI.X ($X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$) e que eram a espécie cataliticamente ativa na reação de hidrogenação. Além disso, as nanopartículas podiam ser preparadas previamente e redispersas no meio reacional (em regime heterogêneo ou em bifásico usando líquidos iônicos) ou preparadas *in situ* durante as reações de hidrogenação.

Na seção 1.1 deste capítulo é apresentada a caracterização físico-química das nanopartículas de Rh(0). Na seção 1.2 são apresentados os resultados das reações catalíticas usando as nanopartículas de Rh(0) como catalisadores para as reações de hidrogenação de olefinas e aromáticos. Uma conclusão dos resultados obtidos neste capítulo é apresentada na seção 1.3.

1.1 Síntese e Caracterização das Nanopartículas de Rh(0)

As nanopartículas de Rh(0) foram preparadas pela redução de RhCl_3 imobilizado nos líquidos iônicos BMI.X ($X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$) por hidrogênio molecular. O produto foi obtido na forma de um sólido finamente dividido em suspensão no líquido iônico, isolado por centrifugação e lavado com metanol.

O XRD das nanopartículas de Rh(0) é apresentado na Figura 16. Os picos de reflexão foram ajustados por lorentzianas. Os ângulos de Bragg, θ , e as larguras a meia altura máxima, β , obtidos são apresentados na Tabela 2. A presença de picos de reflexão agudos é uma evidência de que o material apresenta uma estrutura cristalina em larga

extensão. Os ângulos de reflexão de Bragg e as intensidades dos picos indicam as distâncias interplanares do empacotamento cristalino e suas densidades relativas no cristal. A equação de Bragg (equação 15) relaciona os ângulos de reflexão e as distâncias interplanares d da estrutura através do comprimento de onda dos raios-x (neste caso $\lambda = 0,15406$ nm).

Para um sistema de empacotamento cúbico, a distância interplanar d e o parâmetro de rede a se relacionam pela equação 16 através dos índices hkl dos planos de reflexão.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (16)$$

Para cada plano de reflexão é possível calcular o parâmetro de rede a da estrutura. Os valores calculados pelos diferentes picos devem estar de acordo entre si uma vez que o parâmetro de rede é o mesmo para qualquer orientação do material. A 0 apresenta o parâmetro de rede calculado para cada um dos picos de reflexão observados no difratograma. O valor médio calculado para o parâmetro de rede das nanopartículas de Rh(0) pelos dados do difratograma foi $(0,3802 \pm 0,0001)$ nm; o parâmetro de rede do ródio metálico é $0,38034$ nm.⁹⁴

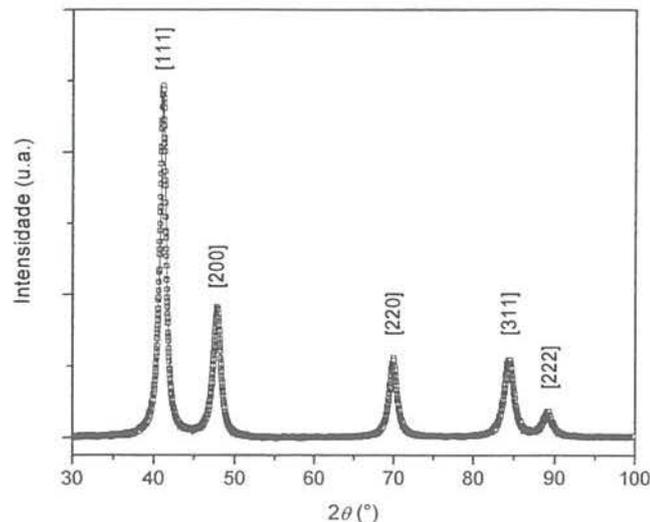


Figura 16. Difração de raios-x de pó (XRD) das nanopartículas de Rh(0) e o ajuste de curvas lorentzianas para os picos (indicados pelos índices hkl dos planos de reflexão).

O alargamento dos picos na difração de raios-x é devido à tensão residual na estrutura e à dimensão finita da estrutura, além de outros efeitos estendidos, como *stacking* e anti-fases.⁹⁶ A presença destes defeitos nas nanopartículas deve ser um efeito menos relevante do que a tensão residual e a elevada relação entre a área superficial e o volume da estrutura. A equação de Scherrer (equação 17) relaciona o tamanho da estrutura L e a largura a meia altura média β dos picos, em que K é a constante de Scherrer e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda K}{L} \quad (17)$$

A relação entre tensão residual η na estrutura e a largura à meia altura máxima do pico de difração é dada pela equação 18.⁹⁵ A combinação dos efeitos da tensão e das dimensões finitas da estrutura é conhecida como gráfico de Williamson-Hall (equação 19). A Figura 17 apresenta o gráfico de Williamson-Hall para os dados experimentais da difração das nanopartículas de Rh(0). A correlação linear obtida é bastante modesta: $R = 0,76$. Além disso, o coeficiente linear é negativo, o que não tem significado físico, porque está diretamente relacionado com o tamanho das estruturas cristalinas. Estes resultados indicam que outros fatores relacionados com a estrutura das nanopartículas devem ser considerados na difração de raios-x.

$$\beta \cos \theta = \eta \sin \theta \quad (18)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda K}{L} + \eta \sin \theta \quad (19)$$

Para que a soma dos efeitos de alargamento dos picos seja linear, a largura à meia altura máxima deve ser obtida por ajuste de curvas lorentzianas. Se um ajuste de curvas gaussianas for utilizado em lugar de lorentzianas, a soma dos efeitos de alargamento é quadrática. Por exemplo, se β é a largura à meia altura máxima obtida por ajuste de curva lorentziana, os efeitos de tamanho e de tensão residual na estrutura são expressos pela equação 19. Se β é a largura à meia altura máxima obtida por ajuste de curva lorentziana, os efeitos de tamanho e de tensão residual na estrutura são expressos pela equação 20.

$$(\beta \cos \theta)^2 = (\lambda K/D)^2 + (4 \varepsilon \sin \theta)^2 \quad (20)$$

Tabela 2. Valores calculados para os ângulos de Bragg e para as larguras a meia altura máxima dos picos de difração da Figura 16.

hkl ^[a]	2θ ^[b] (°)	β ^[c] (°)	a ^[d] (nm)	D ^[e] (nm)
[111]	41,10	0,842	0,380062	10,0
[200]	47,81	1,09	0,380206	7,9
[220]	69,95	1,11	0,380080	8,6
[311]	84,45	1,39	0,380167	7,7
[222]	89,12	1,53	0,380302	7,2

^[a] Plano de difração. ^[b] Ângulo de Bragg. ^[c] Largura do pico a meia altura máxima. ^[d] Parâmetro de rede calculado. ^[e] Tamanho de partícula calculado pela equação de Scherrer (equação 17).

Os motivos pelos quais o gráfico de Williamson-Hall não apresenta um bom ajuste linear são devidos, provavelmente, aos efeitos combinados de aglomeração e orientação preferencial de crescimento das nanopartículas, e da policristalinidade do material.

A Figura 18 apresenta a micrografia obtida por TEM das nanopartículas de Rh(0). A contagem e a medição das nanopartículas da micrografia revelou uma distribuição monomodal com diâmetro médio ($2,1 \pm 0,1$) nm, conforme o histograma mostrado na Figura 20.

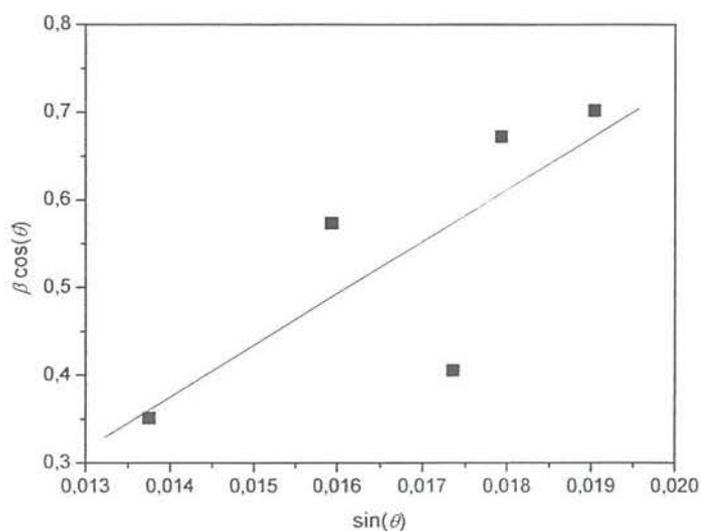


Figura 17. Gráfico de Williamson-Hall para os dados obtidos na difração de raios-x de pó (XRD) da Figura 16 (o coeficiente de correlação é $R = 0,76$).

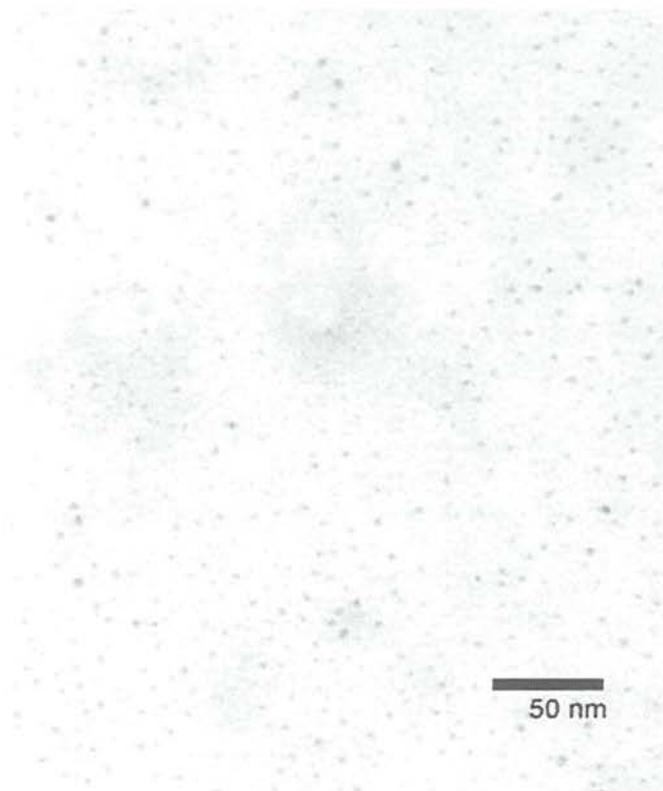


Figura 18. Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) das nanopartículas de Rh(0) preparadas pela redução de RhCl_3 no líquido iônico BMI.PF₆ por hidrogênio molecular (5 bar) a 75 °C por 1 h.

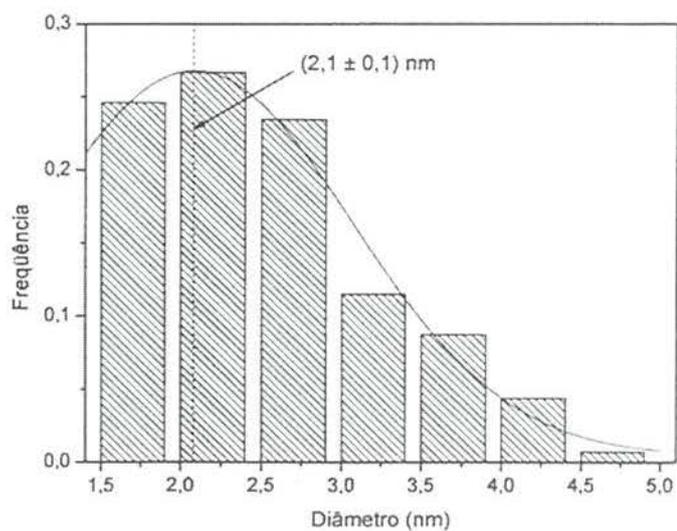


Figura 19. Distribuição de tamanho e ajuste de curva normal das nanopartículas de Rh(0) observadas na Figura 18, tamanho médio entre $(2,1 \pm 0,1)$ nm.

A área superficial por volume é um parâmetro importante para a caracterização de amostras particuladas.⁹⁶ Existem muitos parâmetros geométricos relacionados com a forma dos sólidos. Como a geometria dos sólidos é usualmente irregular, a área superficial por volume S_V é dada em termos do fator de forma α_{SV} e do diâmetro da área de projeção d_a (equação 21). Para uma amostra observada em microscópio, a área superficial por volume média é dada pela equação 21.

$$S_v = \frac{\alpha_{sv,a}}{d_a} \quad (21)$$

$$S_v = \alpha_{sv,x} \frac{\sum_i f_i d_{a,i}^2}{\sum_i f_i d_{a,i}^3} \quad (22)$$

A Tabela 3 apresenta os dados obtidos pela contagem das nanopartículas da micrografia de transmissão eletrônica da Figura 18 para a determinação da área superficial por volume amostra. O fator de forma de área superficial por volume α_{sv} para nanoclusters com empacotamento cúbico de face centrada, é de aproximadamente 7,098 (equação 11, página 17). A área superficial por volume S_v é calculada através da distribuição de tamanhos (f_i e $d_{a,i}$) e do fator de forma α_{sv} , segundo a equação 21.

O valor calculado foi de $S_v = 2,4 \text{ nm}^{-1}$ (equação 23) e o diâmetro médio nominal foi $\sim 3,0 \text{ nm}$.

$$S_v = 2,4 \text{ nm}^{-1} \quad (23)$$

Admitindo-se que as nanopartículas sejam essencialmente constituídas de Rh, ou seja, desprezando a eventual presença de matéria orgânica, a massa específica ρ do material pode ser calculada diretamente pela densidade atômica do empacotamento cristalino, $4/N_A$, da massa molecular do Rh, M , e do volume de uma cela unitária, a^3 , (equação 24). A massa específica calculada por este método das nanopartículas é $12 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ (equação 25). A área superficial específica S_m do material pode ser calculada pela razão entre a área superficial S_V da equação 23 por volume e a massa específica ρ da equação 25 (equação 26), conforme a equação 27.

$$\rho = \frac{4}{N_A} M \frac{1}{a^3} \quad (24)$$

$$\rho = 12 \times 10^6 \text{ g/m}^3 \quad (25)$$

$$S_m = \frac{S_V}{\rho} \quad (26)$$

$$S_m = 2 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g} \quad (27)$$

Tabela 3. Determinação da área superficial por volume das nanopartículas de Rh(0) calculadas a partir da distribuição de tamanhos do histograma da Figura 19 e considerando formato esférico.

D_i ^[a] (nm)	f_i ^[b]	$f_i \times D_i^2$ (nm ²)	$f_i \times D_i^3$ (nm ³)
1,45-1,95	0,246 (107)	309,2	525,7
1,95-2,45	0,267 (116)	561,4	1235,2
2,45-2,95	0,234 (102)	743,6	2007,7
2,95-3,45	0,115 (50)	512,0	1638,4
3,45-3,95	0,087 (38)	520,2	1924,8
3,95-4,45	0,044 (19)	335,2	1407,7
4,45-4,95	0,007 (3)	66,3	311,5

^[a] Faixa de tamanho das nanopartículas medidos na micrografia da Figura 18. Fator de forma da área superficial por volume. ^[b] Freqüência das observações, e o número de contagens (entre parêntesis).

O EDS confirmou a presença de Rh na amostra (Figura 20) como elemento majoritário. A presença de cobre no espectro pode ser explicada pela interferência do raio-x na estrutura da tela. A presença de carbono também pode ser explicada pelos mesmos motivos, embora também possa ser devida à presença de matéria orgânica na própria amostra. Ainda, cabe salientar que não foi observada a presença de oxigênio, o que é um indicativo suficiente de que não há óxidos em grande quantidade na amostra.

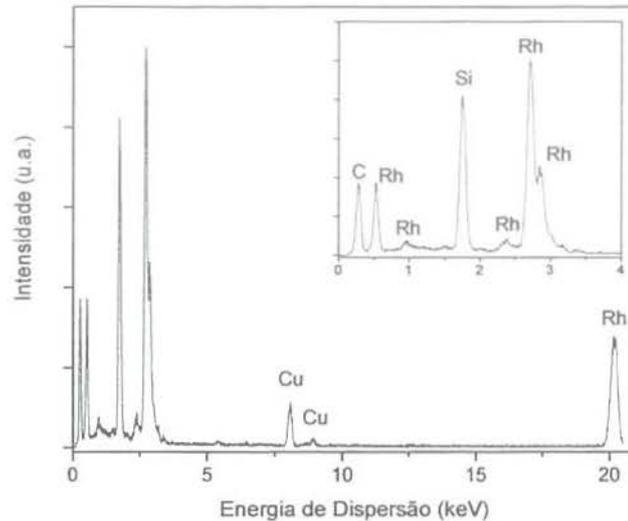


Figura 20. Espectro de dispersão de energia (EDS) de nanopartículas de Rh(0) preparadas em BMI.PF₆.

A SAD da amostra com foco de 100 cm revelou um padrão de anéis concêntricos, o que corresponde à difração de uma estrutura policristalina. A relação entre os diâmetros dos anéis do padrão indica o empacotamento da estrutura, e os tamanhos reais dos anéis indicam as distâncias interplanares dos diferentes planos de reflexão. O padrão de anéis obtido por SAD foi comparado com um padrão de anéis simulado para uma estrutura policristalina com empacotamento cfc e parâmetro de rede de 3,8034 nm, que é o parâmetro de rede do Rh(0), conforme a Figura 21. Este resultado corrobora com o resultado obtido por XRD, indicando claramente que o material as nanopartículas observada na micrografia da Figura 18 trata-se efetivamente nanopartículas de Rh(0) com empacotamento cfc .

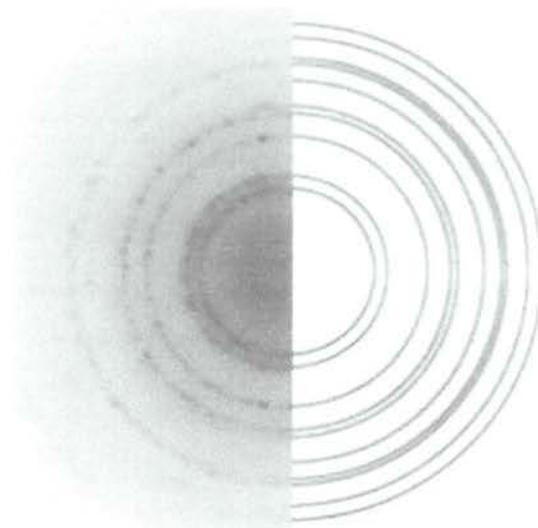


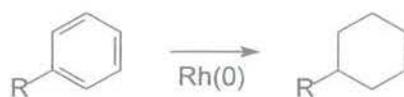
Figura 21. Difração de área selecionada (SAD) de nanopartículas de Rh(0) preparadas em BMI.PF₆ da Figura 18.

1.2 Hidrogenação de Olefinas e Aromáticos

Os resultados obtidos na hidrogenação catalítica de aromáticos usando Rh(0) como catalisador formado *in situ* pela redução de RhCl₃ são apresentados na Tabela 4 e visualizados na Figura 22. A última coluna da tabela expressa os resultados de atividade em termos do número de rotação (TON, *turnover number*). O número de rotação é uma média do número de moléculas convertidas por sítio ativo, conforme a equação 28, em função da conversão x e razão inicial de substrato e catalisador.

$$\text{TON} = \frac{[\text{Substrato}]_0}{[\text{Catalisador}]_0} x \quad (28)$$

Tabela 4. Hidrogenação de aromáticos (equação abaixo) catalisada por nanopartículas de Rh(0) formadas *in situ* em sistemas bifásicos líquido-líquido.^[a]



Sistema	R	P ^[b] (bar)	T ^[c] (°C)	t ^[d] (h)	Conv. ^[e]	TON ^[f]
BMI.PF ₆	H	100	100	3	0,18	157
	H	100	100	24	0,29	256
	H	100	100	48	0,39	344
	H	50	25	24	0,002	2
	H	50	50	24	0,13	118
	H	50	100	24	0,21	182
	H	50	75	24	0,28	246
	Me	50	75	24	0,40	352
BMI.PF ₆	H	50	75	24	0,38	336
saturado	H	25	75	24	0,05	47
com água a	H	75	75	24	0,08	67
75 °C	Me	50	75	24	0,41	359
	H	50	75	2	0,07	62
	H	50	75	6	0,32	278

^[a] Condições reacionais: 2 mL de BMI.PF₆, 0,05 mmol de RhCl₃ e 50 mmol de substrato, agitação de 600 rpm. ^[b] Pressão total do sistema. ^[c] Temperatura do sistema. ^[d] Tempo de reação. ^[e] Conversão do substrato. ^[f] Número de rotação, calculado como mol de substrato convertido por mol de catalisador.

^[g] Condições reacionais: 2 mL de BMI.PF₆, saturado com água a 75 °C, 0,05 mmol de RhCl₃ e 50 mmol de substrato, agitação de 600 rpm.

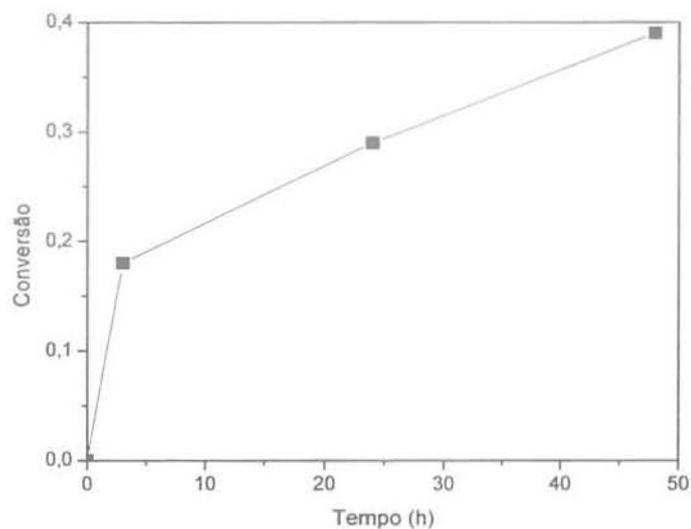


Figura 22. Hidrogenação de benzeno em BMI.PF₆ catalisada por nanopartículas de Rh(0) formadas *in situ* pela redução de RhCl₃.

O produto da hidrogenação de benzeno em meio bifásico utilizando o líquido iônico saturado com D₂O a 75 °C catalisada por nanopartículas de Rh(0) analisado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹³C-RMN) (Figura 23). O espectro da análise revelou a incorporação de deutério no ciclo-hexano (único produto), indicando a participação da água no mecanismo de reação, possivelmente devido às reações paralelas entre água e Rh(0) e entre benzeno e Rh(0).

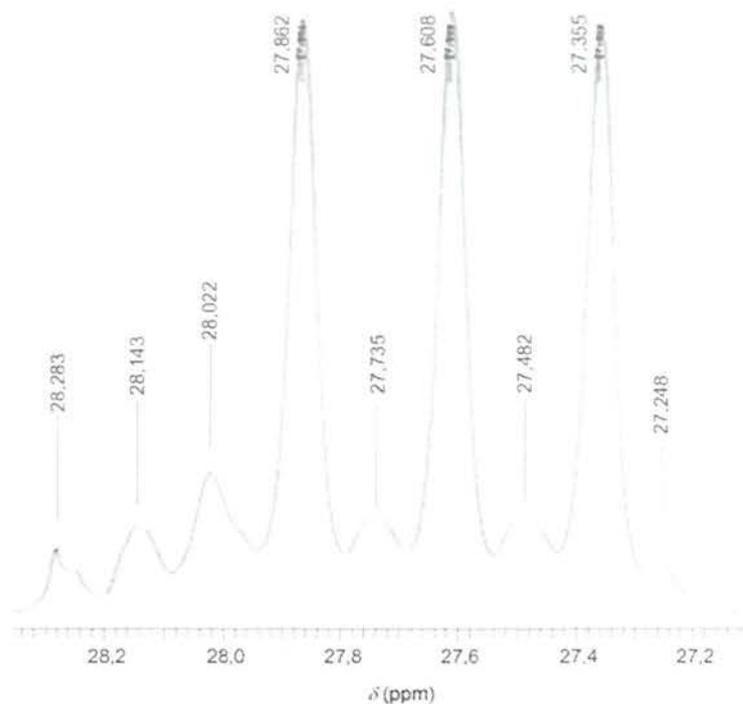


Figura 23. Espectros de ^{13}C -RMN do produto de hidrogenação de benzeno por nanopartículas de Rh(0) em BMI.PF₆ saturado com D₂O a 75 °C.

Os testes de hidrogenação a pressão constante (5 bar) foram realizadas em um reator Fischer-Porter modificado, conectado através de um sistema de válvulas a um reservatório de H₂. Dessa forma, a conversão da reação foi monitorada e calculada em função da queda de pressão no reservatório. O volume do reservatório foi ajustado de modo a que em um experimento de hidrogenação típico (entre 20-60 mmol de ligações duplas) a queda de pressão fosse entre 6-20 bar, a fim de respeitar os limites de detecção do sensor eletrônico e de obter boa resolução. Ou seja, o reservatório foi projetado de forma a que a pressão interna ficasse limitada entre 50-30 bar.**

A equação de estado de Beattie-Bridgeman (equação 29) foi usada como modelo para determinar o comportamento termodinâmico do H₂ nos limites de operação do reservatório. Entre 50-30 bar e 20-75 °C, o desvio da idealidade do H₂ é inferior a

** Embora ao início de cada reação o reator fosse carregado com a pressão máxima admitida, o procedimento de purga era responsável pelo consumo de uma fração da pressão. Mais detalhes, na parte experimental.

4 %, conforme a Figura 24. Assim, nestas condições o H₂ foi considerado gás ideal, pois o desvio da idealidade representa um erro da menor ordem de grandeza que outros erros associados com o procedimento. O tanque reservatório foi mantido a temperatura ambiente, sem controle de temperatura. Portanto, conversão das reações é linearmente proporcional à queda de pressão no reservatório e a curva de conversão da reação pode ser calculada pela pressão no reservatório e pela análise de CG dos produtos da reação.

$$P = \frac{RT(1-\varepsilon)}{v^2}(v+B) - \frac{A}{v^2} \quad \dagger\dagger \quad (29.1)$$

Outro aspecto importante a ser considerado é a pressão de vapor da fase orgânica. A Figura 25 apresenta um gráfico da pressão de vapor do sistema binário benzeno/ciclo-hexano a 40 °C em função da composição do sistema.⁹⁸ O sistema apresenta um azeótropo de máximo à aproximadamente 51 % de benzeno. A pressão de vapor do sistema a esta composição é máxima, aproximadamente 275 mbar, em torno de 10 % a mais que a pressão de benzeno puro ou ciclo-hexano puro. Em um sistema a pressão total de 5 bar, a fração de benzeno e ciclo-hexano na fase gasosa é suficientemente baixa para poder ser desprezada.

^{††} As variáveis A , B e ε na equação de estado de Beattie-Bridgeman são funções do volume específico v e da temperatura absoluta T , conforme as equações abaixo. Para o H₂, as constantes são: $A_0 = 0,1975 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $a = -0,00506 \text{ L/mol}$, $B_0 = 0,02096 \text{ L/mol}$, $b = -0,04359 \text{ L/mol}$ e $c = 0,0504 \times 10^4 \text{ K}^3/\text{mol}$.

$$A = A_0 \frac{v-a}{v} \quad (1.2)$$

$$B = B_0 \frac{v-b}{v} \quad (1.3)$$

$$\varepsilon = \frac{c}{T^3 v} \quad (1.4)$$

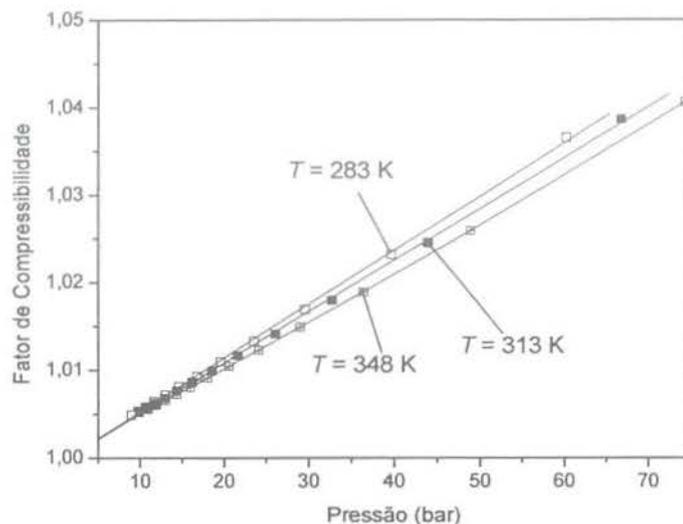


Figura 24. Fator de compressibilidade do hidrogênio a (Δ) 283 K, (\square) 313 K e (\blacksquare) 348 K, calculado pela equação de estado de Beattie-Bridgeman (equação 29).

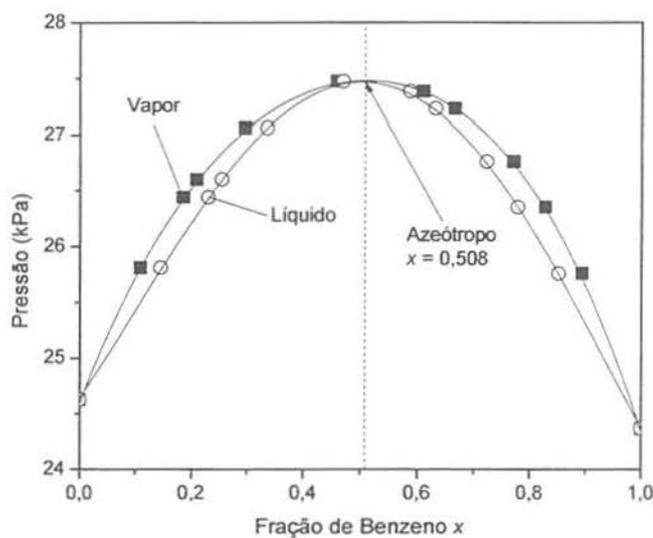


Figura 25. Pressão de vapor do sistema binário benzeno/ciclo-hexano a 40 °C, (\blacksquare) fase vapor e (\circ) fase líquido, extraído da referência 98.

As reações de hidrogenação de benzeno e de ciclo-hexeno catalisadas por nanopartículas de Rh(0) preparadas *in situ* também foi realizada a pressão constante de 5 bar. Os resultados obtidos são apresentados resumidamente na Tabela 5. Os mesmos são apresentados de uma forma mais visual na Figura 26.

Tabela 5. Hidrogenação de benzeno e ciclo-hexeno em sistema bifásico com BMI.PF₆ saturado com água.^[a]

Substrato	Tempo (h)	Conversão ^[d]	TON ^[d]
Benzeno	1,0	0,011	5,7
	24	0,17	150
	43	0,26	225
	50	0,31	270
	65	0,38	335
Ciclo-hexeno	3,0	0,31	270
	6,0	0,54	470
	8,0	0,76	670
	9,0	0,90	7800
	10	0,94	823

^[a] Condições reacionais: 2 mL de BMI.PF₆, 0,05 mmol de RhCl₃ e 50 mmol de substrato, agitação magnética de 600 rpm. ^[b] Seletividade calculada por CG/MS. ^[c] Conversão calculada por CG. ^[d] O número de rotação (TON) foi calculado como mol de substrato convertido por mol de catalisador. ^[e] BMI.PF₆ saturado com água a 75 °C.

A velocidade da hidrogenação de benzeno nestas condições é da ordem de 15 vezes mais lenta que a da hidrogenação de ciclo-hexeno. A curva de conversão do ciclo-hexeno apresenta velocidade aproximadamente constante durante a reação, o que sugere que uma cinética global de ordem zero. Este comportamento poderia ser explicado por um mecanismo de reação heterogêneo de adsorção-reação-dessorção onde a quantidade de catalisador não varia com o tempo. Este é um indicativo de que a formação do catalisador *in situ* é sensivelmente mais rápida que a velocidade de hidrogenação do ciclo-hexeno.

A curva de hidrogenação do benzeno, por outro lado, revela uma ligeira diminuição na velocidade de reação, mesmo a conversões moderadas. Admitindo-se que o mecanismo de reação seja o mesmo proposto para a hidrogenação de ciclo-hexeno, este comportamento poderia ser explicado pela perda de atividade do sistema, possivelmente devido à aglomeração das nanopartículas. A aglomeração das nanopartículas é um efeito observado visualmente em todos os testes catalíticos.

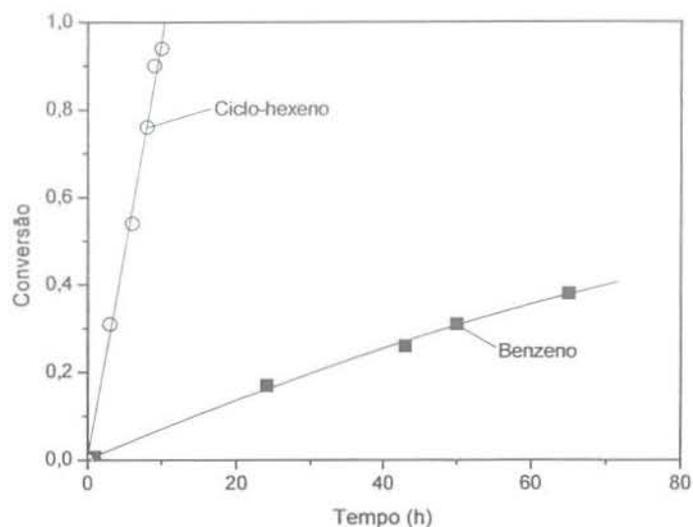


Figura 26. Hidrogenação de (■) benzeno e de (○) ciclo-hexeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) preparadas *in situ* usando o líquido iônico BMI.PF₆ como solvente em meio bifásico.

Testes de sedimentação das nanopartículas em benzeno e ciclo-hexano foram realizados para verificar a estabilidade do meio reacional ao início e ao término da reação. A sedimentação das nanopartículas em benzeno e em ciclo-hexano ocorre em tempos iguais, indicando que a coordenação de ligações duplas na superfície das nanopartículas não é um fator relevante para a estabilização do meio. A introdução de hidrogênio por uma cânula na parte inferior dos tubos de sedimentação promoveu a aglomeração das nanopartículas em poucos segundos. Estes resultados sugerem que a aglomeração de nanopartículas de metais de transição é um efeito inevitável da própria reação de hidrogenação de substratos insaturados.

A variação da pressão na hidrogenação de benzeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) preparadas *in situ* em BMI.PF₆ revelou que uma pressão superior a 7 bar não influencia a velocidade de reação, provavelmente devido a efeitos de saturação da fase líquida (Figura 27).

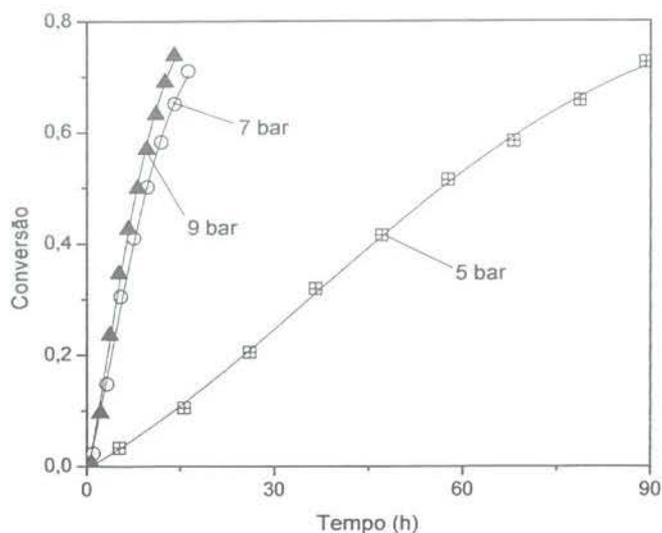


Figura 27. Hidrogenação de benzeno em BMI.PF₆ com partículas preparadas *in situ* com pressão constante de hidrogênio de (⊞) 5 bar, (○) 7 bar e (▲) 9 bar.

As reações realizadas as pressões de 7 bar e 9 bar apresentaram quase a mesma atividade, e um perfil exponencial de desaceleração. Em comparação, a reação realizada a pressão de 5 bar apresenta um perfil sigmoidal, com um período de aceleração da velocidade da reação até cerca de 50 % de conversão, e velocidade média aproximadamente 6 vezes mais baixa, a 75 % de conversão.

Os sistemas bifásicos a base de BMI.BF₄, BMI.PF₆ e água apresentam atividades bastante diferenciadas, conforme o gráfico da Figura 28, indicando que as nanopartículas apresentam atividades diferenciadas em diferentes meios reacionais.

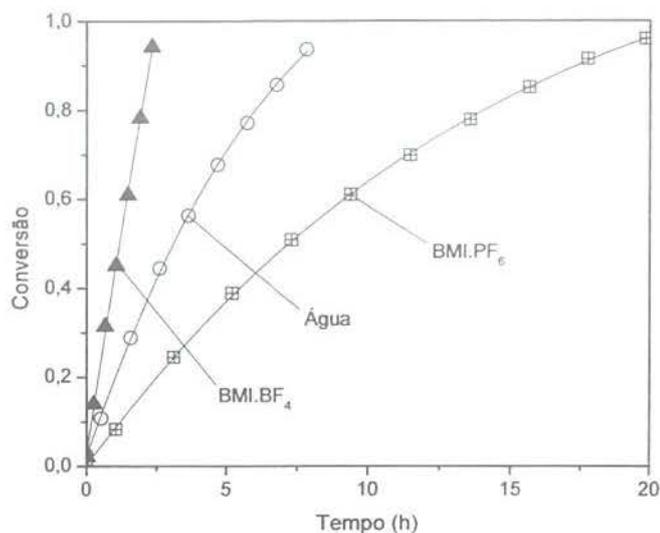


Figura 28. Hidrogenação de benzeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) em meio bifásico usando (⊞) BMI.PF₆, (▲) BMI.BF₄ e (○) água.

A Figura 29 apresenta uma comparação entre a hidrogenação de benzeno em regime heterogêneo, em meio bifásico usando o líquido iônico BMI.PF₆ e diluído em acetona. O comportamento do sistema em regime heterogêneo sem solvente é diferente do comportamento observado em regime bifásico usando o líquido iônico BMI.PF₆ e em regime heterogêneo utilizando acetona como solvente. Os sistemas com solvente apresentam um perfil de reação exponencial, enquanto que o sistema heterogêneo sem solvente apresenta um perfil sigmoidal.

A perda de atividade de nanopartículas de Rh(0) na hidrogenação de benzeno em regime bifásico usando o líquido iônico BMI.BF₄ é observada na Figura 30. O sistema catalítico usando água como solvente em regime bifásico apresentou uma perda de atividade mais evidente, conforme mostra a Figura 31. A Figura 32 apresenta uma TEM das nanopartículas de Rh(0) após três cargas de benzeno em regime bifásico usando o líquido iônico BMI.BF₄. Observa-se um aumento significativo no tamanho das nanopartículas: de $(2,1 \pm 0,1)$ nm antes da catálise, para $(3,9 \pm 0,1)$ nm após a catálise. A Figura 33 apresenta o histograma com a distribuição de tamanho das nanopartículas observadas na micrografia e a Tabela 6 indica os dados obtidos no histograma.

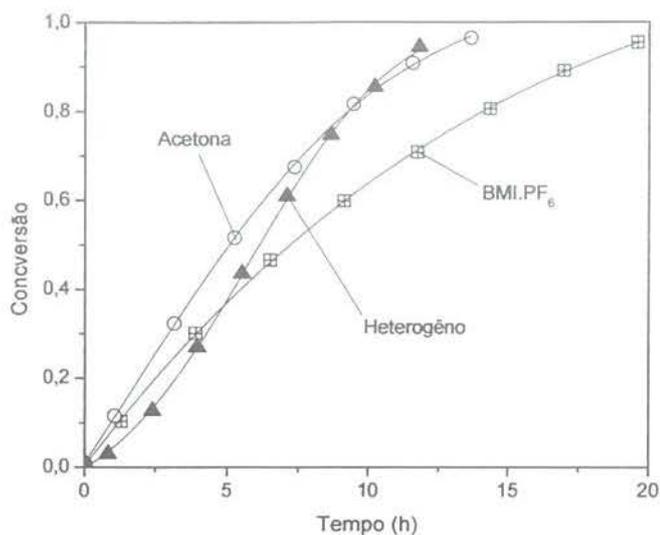


Figura 29. Hidrogenação de benzeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) (◻) usando BMI.PF₆ como solvente bifásico, (○) usando acetona como solvente bifásico e (▲) em regime heterogêneo.

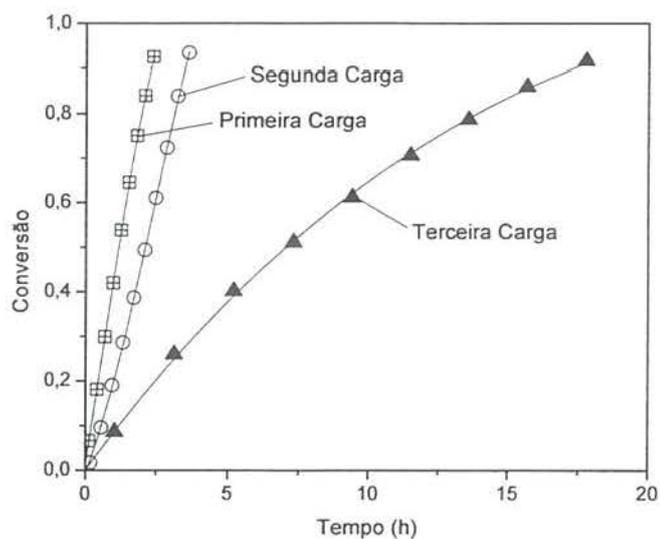


Figura 30. Hidrogenação de benzeno catalisada por nanopartículas de Rh(0) usando o líquido iônico BMI.BF₄ como solvente bifásico. (◻) Primeira carga, (○) segunda carga e (▲) terceira carga.

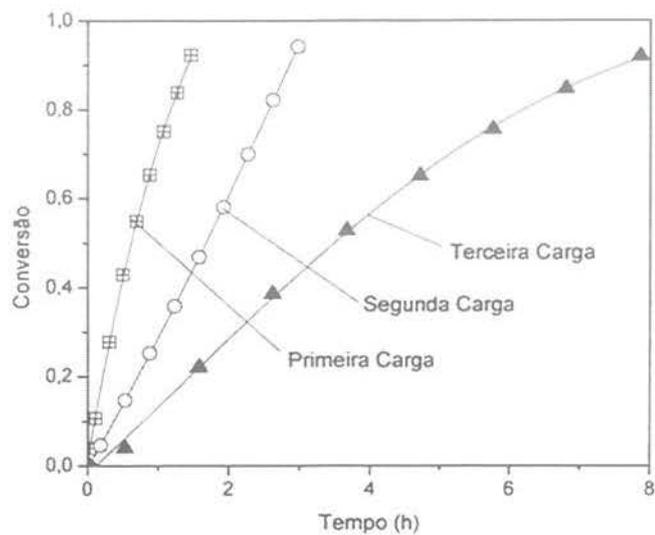


Figura 31. Recargas na hidrogenação catalítica de benzeno em água catalisada por nanopartículas de Rh(0). Legenda: (⊞) Primeira carga, (○) segunda carga, e (▲) terceira carga.

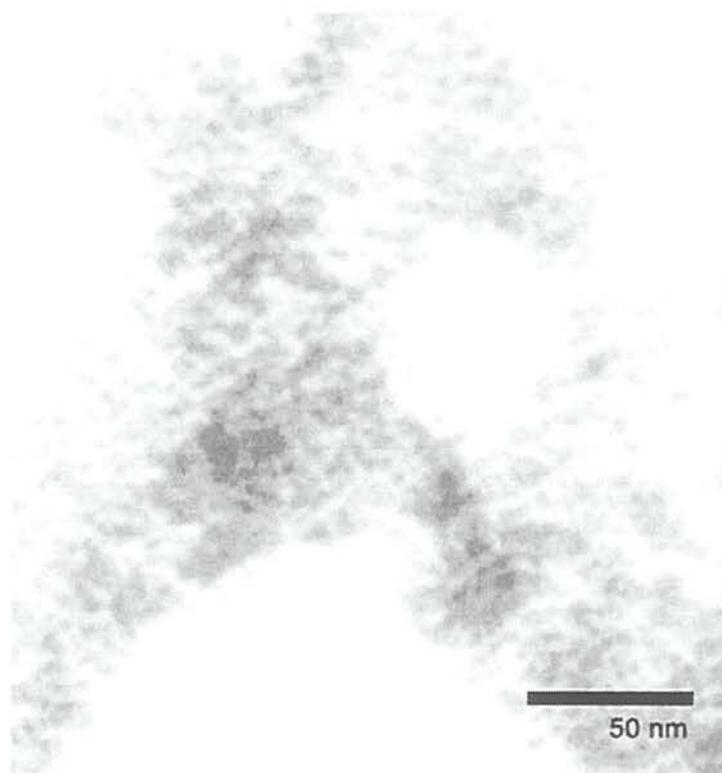


Figura 32. Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) das nanopartículas de Rh(0) após a três cargas de benzeno na reação de hidrogenação.

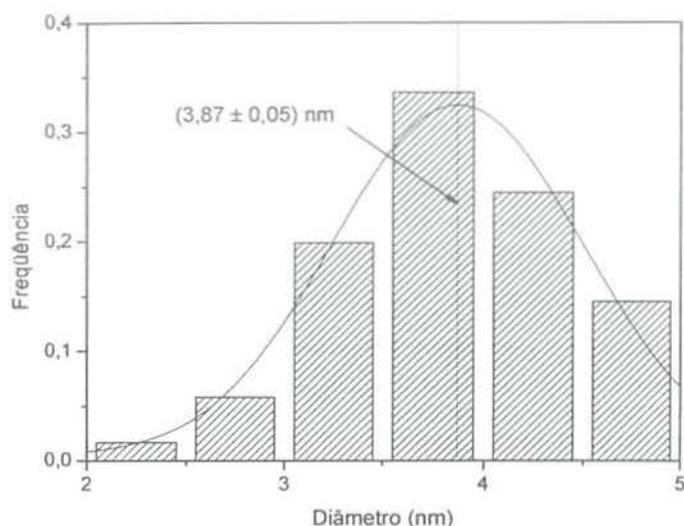


Figura 33. Distribuição de tamanho de nanopartículas de Rh(0) preparadas *in situ* na hidrogenação catalítica de benzeno utilizando o líquido iônico BMI.BF₄ como solvente bifásico a 75 °C e 5 bar; o tamanho médio calculado por ajuste de curva normal foi (3,9 ± 0,1) nm.

Tabela 6. Determinação da área superficial por volume das nanopartículas de Rh(0) calculadas a partir da frequência de número f_i da distribuição de tamanhos D_i obtida por TEM da Figura 32, considerando formato esférico para as partículas.

D_i ^[a] (nm)	f_i ^[b]	$f_i \times D_i^2$ (nm ²)	$f_i \times D_i^3$ (nm ³)
2,0-2,5	0,017 (4)	20,3	45,6
2,5-3,0	0,058 (14)	105,9	291,2
3,0-3,5	0,199 (48)	507,0	1647,8
3,5-4,0	0,336 (81)	1139,1	4271,5
4,0-4,5	0,245 (59)	1065,7	4529,2
4,5-5,0	0,145 (35)	789,7	3751,0

^[a] Fator de forma da área superficial por volume.

A miscibilidade do substrato e do produto de reações catalíticas realizadas em meio bifásico usando líquidos iônicos como solvente é um fator decisivo no desempenho catalítico do sistema. O líquido iônico BMI.PF₆ saturado com benzeno a 75 °C chega a 66 %, enquanto que BMI.PF₆ saturado com ciclo-hexano é da ordem de 10 %. Este comportamento afeta diretamente a cinética de reação, uma vez que o catalisador permanece na fase iônica durante a reação.

O diagrama ternário de benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ foi construído para a temperatura de 75 °C a fim de entender melhor o comportamento do sistema. Experimentos preliminares revelaram que em sistemas bifásicos, o líquido iônico é retido na fase mais pesada, enquanto que o benzeno e o ciclo-hexano se distribuem nas duas fases. Ou seja, em um sistema bifásico do sistema benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆, a fase orgânica é isenta do líquido iônico. Esta particularidade do sistema permitiu que a construção do diagrama ternário fosse realizada usando de um método gravimétrico, aliado a um balanço de material adequado e análise da fase orgânica por CG.

O método utilizado pode ser descrito em quatro etapas: (i) preparar sistemas bifásicos com massas conhecidas dos três componentes, (ii) promover a estabilização das duas fases por agitação do sistema, (iii) determinar a massa e a composição da fase orgânica (refinado) por cromatografia gasosa (CG), e (iv) determinar a composição da fase iônica (extrato) por balanço material.

Com as massas de benzeno m_1 , de ciclo-hexano m_2 , e de BMI.PF₆ m_3 , no sistema e a massa do refinado m^2 , foi possível calcular a composição z_i ($i = 1..3$) do sistema (equação 30), e a massa do extrato m^1 (equação 31).

$$z_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (30)$$

$$m^2 = m_1 + m_2 + m_3 - m^1 \quad (31)$$

Em um sistema ternário bifásico as composições se relacionam duas a duas por três funções: (i) uma função relaciona as composições de dois componentes do refinado, (ii) uma função relaciona as composições de dois componentes do extrato, e (iii) uma função relaciona as composições de um componente no refinado e no extrato. Como o refinado é isento do líquido iônico, a relação funcional (i) é trivial (equações 32 e 33).

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (32)$$

$$y_3 = 0 \quad (33)$$

Como a composição y_i do refinado determinada por CG, o balanço material pode ser realizado usando o que usualmente se chama “regra da alavanca” (equação 34), e as equações 30 e 31.

$$x_i = (z_i - y_i) \frac{m^2}{m^1} + z_i \quad (34)$$

A relação funcional $x_2 = x_2(x_1)$ entre as frações de benzeno e ciclo-hexeno no extrato é obtida por ajuste de curvas para os dados calculados no balanço de massa. A relação funcional $x_1 = x_1(y_1)$ entre as frações de benzeno no extrato e no refinado é obtida também por ajuste de curva para os dados calculados.

Como este tipo de sistema não é familiar a um grande número de pessoas, uma breve explicação sobre o funcionamento de diagramas ternários pode ser de interesse. A Figura 34 apresenta um diagrama ternário fictício de um sistema com as mesmas características (qualitativamente) do sistema real em questão. O gráfico superior tem o formato de um triângulo retângulo. As curvas de composição do extrato e do refinado são indicadas neste gráfico. Para este caso em particular, a “curva” de composição do refinado é a própria diagonal inversa, que representa uma fase onde há apenas os componentes indicados nos eixos, ou seja, é uma fase isenta do terceiro componente. O gráfico inferior apresenta uma curva que relaciona as composições do extrato e do refinado em equilíbrio termodinâmico. A diagonal indicada nesse gráfico serve apenas como um auxiliar gráfico para aquele que maneja o gráfico. O gráfico inferior é em alguns casos preterido por linhas traçadas sobre o gráfico superior, que unem as composições em equilíbrio no extrato e no refinado, usualmente conhecidas como “linhas de amarração”.

Os dados experimentais obtidos para a construção do diagrama ternário a temperatura de 75 °C são apresentados na Tabela 7. A Figura 35 apresenta o diagrama ternário para o sistema benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆. A propagação de erros⁹⁹ inerente ao método utilizado é bastante significativa, entretanto a linha que representa a composição do extrato revela com bastante clareza uma tendência linear entre as frações de benzeno e ciclo-hexano. O ajuste linear é satisfatório (equação 35.1), com coeficiente de correlação $R = 0,93$. Os coeficientes linear e angular encontrados são respectivamente dados pelas equações 35.2 e 35.3. O coeficiente linear A corresponde à miscibilidade de ciclo-hexano no líquido iônico BMI.PF₆.

$$x_2(x_1) = c_1 + c_2 x_1 \quad (35.1)$$

$$c_1 = 0,096 \pm 0,004 \quad (35.2)$$

$$c_2 = -0,15 \pm 0,01 \quad (35.3)$$

A miscibilidade do benzeno no líquido iônico é dada pelos coeficientes linear A e angular B (das equações 35.2 e 35.3) pela equação 36. O valor calculado da miscibilidade de benzeno é $x_1^* = 0,66 \pm 0,05$ (equação 37).

$$x_1^* = -\frac{c_1}{c_2} \quad (36)$$

$$x_1^* = 0,66 \pm 0,05 \quad (37)$$

A equação ajustada para a relação entre as composições de benzeno no extrato e no refinado é dada pela equação 38, com os parâmetros dados pelas equações , e coeficiente de correlação $R > 0,99$.

$$y_1 = \frac{x_1}{x_1^*} + c_3 \left(\frac{x_1}{x_1^*} \right)^{c_4} \left(1 - \frac{x_1}{x_1^*} \right)^{c_5} \quad (38)$$

$$c_3 = 0,6 \pm 0,1 \quad (39)$$

$$c_4 = 1,0 \pm 0,1 \quad (40)$$

$$c_5 = 0,8 \pm 0,2 \quad (41)$$

Os resultados obtidos revelam que benzeno é 6 x mais miscível que ciclo-hexano em BMI.PF₆ a 75 °C. Além disso, a miscibilidade de uma mistura de benzeno e ciclo-hexano em BMI.PF₆ é linearmente proporcional a composição da mistura.

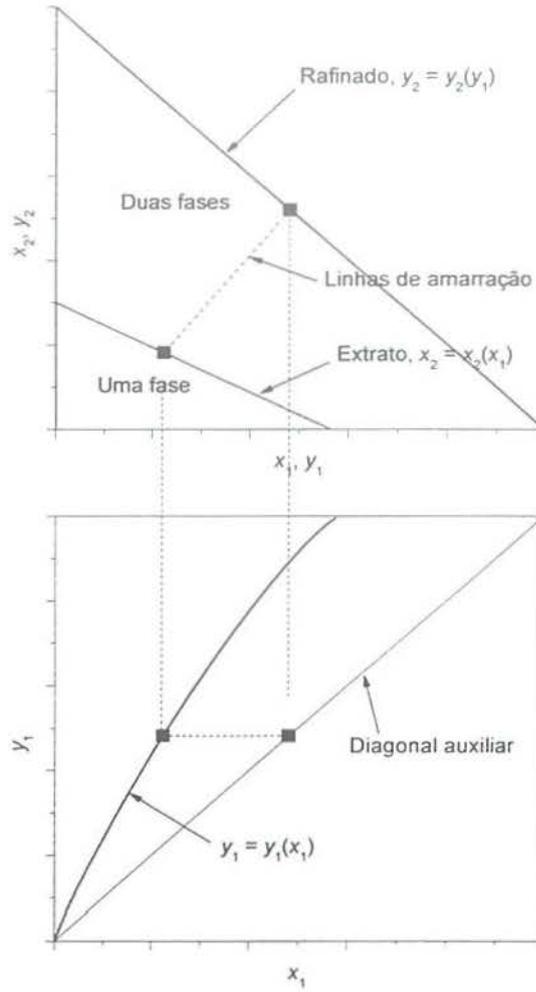


Figura 34. Exemplo fictício de diagrama de fases de um sistema ternário com refinado isento do terceiro componente.

Tabela 7. Dados experimentais obtidos para a construção do diagrama de fases do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ a 75 °C.

m_1 ^[a] (g)	m_2 ^[b] (g)	m_3 ^[c] (g)	m_r ^[d] (g)	y_1 ^[e]
2,186	0,203	2,938	1,156	0,876
2,057	0,423	2,735	1,519	0,777
1,812	0,594	3,036	1,560	0,685
1,632	0,902	2,750	1,906	0,571
1,401	1,006	2,817	1,881	0,526
1,202	1,204	2,442	1,982	0,451
1,001	1,509	2,730	2,148	0,353
0,802	1,671	2,714	2,178	0,280
0,607	1,854	2,609	2,208	0,210
0,428	1,808	2,573	1,983	0,164
0,200	2,009	2,700	1,982	0,076
0,109	2,106	2,659	2,064	0,042
1,631	0,937	2,407	1,982	0,585
0,511	1,824	2,746	2,084	0,179
1,108	1,358	2,714	2,029	0,388
1,724	0,745	2,547	1,775	0,642
1,921	0,511	2,637	1,605	0,727
2,292	0,102	2,698	1,128	0,935

^[a] Massa de benzeno no sistema. ^[b] Massa de ciclo-hexano no sistema. ^[c] Massa de BMI.PF₆ no sistema.

^[d] Massa do refinado. ^[e] Fração molar de benzeno no refinado.

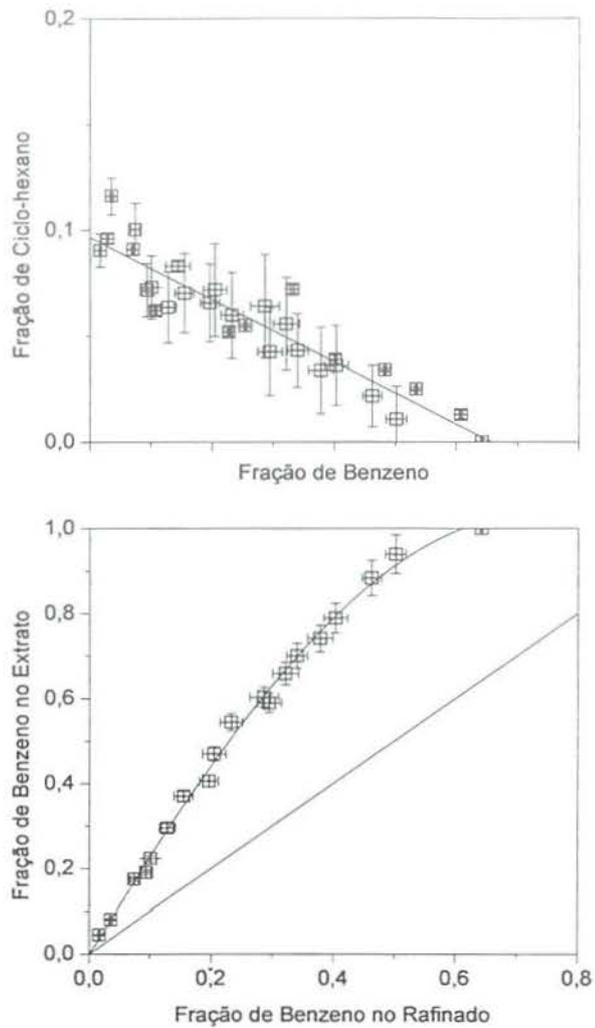


Figura 35. Diagrama de fases do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ a temperatura de 75 °C.

Um estudo recente¹⁰⁰ realizado em nosso grupo de pesquisa sobre a solubilidade de H₂ em BMI.PF₆ revelou uma dependência linear entre a pressão e a concentração de gás no líquido com boa correlação entre os dados experimentais (Figura 36).

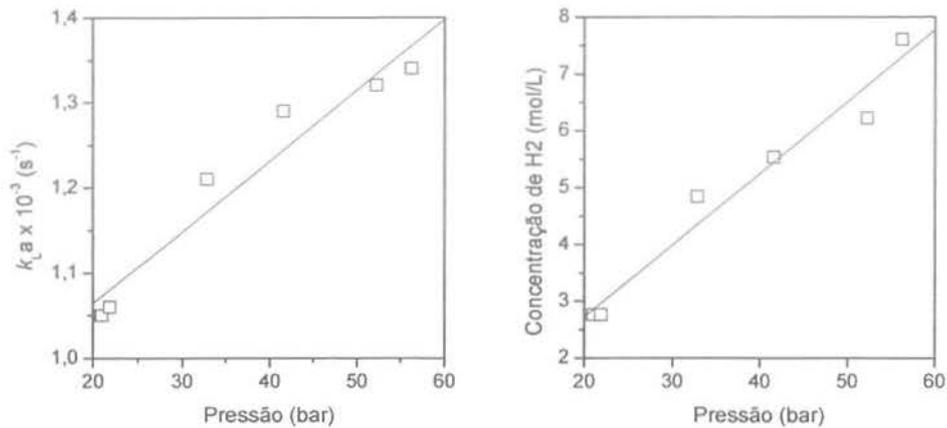


Figura 36. Solubilidade de H₂ em BMI.PF₆, extraído da referência 100.

Além da miscibilidade parcial da fase benzeno/ciclo-hexano em BMI.PF₆, o volume de mistura do extrato é uma função termodinâmica importante do sistema, pois indica a idealidade da mistura (equação 42). Para fins de modelagem da cinética de reação, é mais conveniente indicar o volume do extrato relativo ao volume correspondente à quantidade de BMI.PF₆ no sistema, em que os volumes de benzeno e ciclo-hexano são expressas em termos das composições destas espécies no extrato e suas densidades e massas moleculares.

$$V^{\text{mix}} = V^1 - V_1^1 - V_2^1 - V_3^1 \quad (42)$$

$$V^1 = V_1^1 + V_2^1 + V_3^1 \quad (43)$$

A Figura 37 (esquerda) apresenta o volume relativo do extrato para o sistema binário de benzeno e BMI.PF₆. A linha ajustada indica o volume relativo para um sistema ideal, onde não há tendências de repulsão ou atração intermolecular no líquido, ou seja, com volume de mistura nulo. O volume de mistura calculado para cada ponto é apresentado também na Figura 37 (direita). A imprecisão de cada medida calculada pela propagação de erros é maior que o valor da própria medida em módulo.

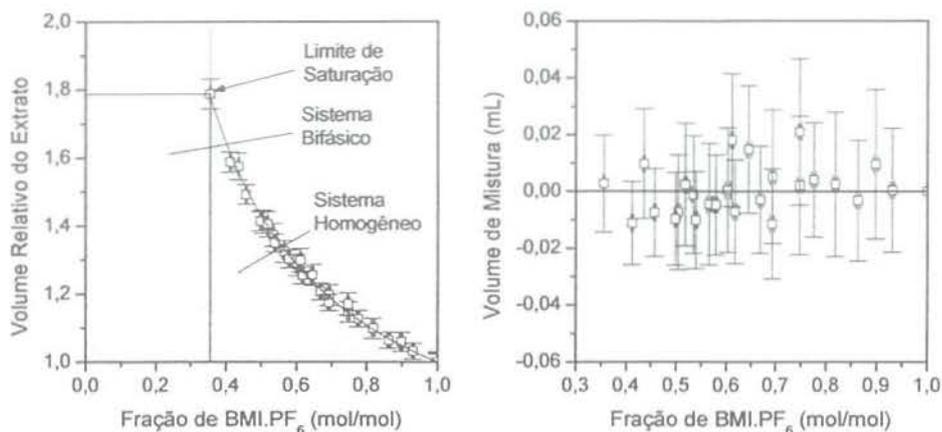


Figura 37. Volume relativo do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ a temperatura de 30 °C. A linha ajustada representa o sistema com volume de mistura nulo. O gráfico a direita indica que não há volume de mistura.

O volume de mistura do extrato do sistema benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ foi também determinado experimentalmente. O método utilizado foi a adição progressiva ao líquido iônico BMI.PF₆ de uma solução benzeno e ciclo-hexano com composição conhecida até a turvação da fase extrato. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 38. A linha ajustada no gráfico indica o volume relativo do extrato com composição determinada pela equação 35, obtida do diagrama ternário da Figura 37. O volume relativo V^1/V_3 pode ser calculado pela equação 45. A fração de líquido iônico no extrato é dada pela equação 44 e a fração de ciclo-hexano em função da fração de benzeno no extrato é dada pela equação 35. O volume relativo do extrato é obtido substituindo-se as equações 32 e 44 na equação 35, lembrando que $m_i = n_i \times M_i$ e que x_i é a fração molar de i . Os resultados obtidos indicam que o volume de mistura do extrato no sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ é desprezível.

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (44)$$

$$\frac{V^1}{V_3} = 1 + \frac{\rho_3}{M_3} \frac{M_1}{\rho_1} \frac{x_1}{1 - x_1 - (c_1 + c_2 x_1)} + \frac{\rho_3}{M_3} \frac{M_2}{\rho_2} \frac{c_1 + c_2 x_1}{1 - x_1 - (c_1 + c_2 x_1)} \quad (45)$$

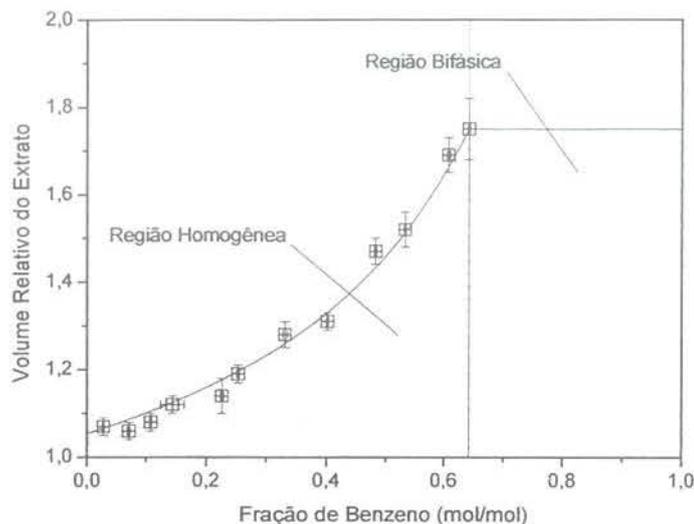


Figura 38. Volume da fase extrato relativo ao volume de BMI.PF₆ correspondente ao de iônico no sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ em função da fração de benzeno e a curva que indica o volume relativo calculado para um volume de mistura nulo.

A determinação da composição das fases e do volume de mistura do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ é de fundamental importância para a interpretação criteriosa do mecanismo de hidrogenação de benzeno a ciclo-hexano por nanopartículas de Rh(0) ou outros catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, que promovam a hidrogenação catalítica de benzeno. A formação de produtos intermediários, como ciclo-hexeno, embora desejável tanto do ponto de vista tecnológico e como do ponto de vista fundamental, representa uma complicação adicional, uma vez que esta situação se trata de um sistema quaternário, onde não valem os resultados apresentados neste trabalho.

O balanço material em um sistema batelada, onde não há entrada ou saída de material, é dado pela equação 46, em que r é a taxa volumétrica de geração e V é o volume da fase reacional. A taxa volumétrica de geração usualmente é dada pela equação 47. Em um sistema onde a fase reacional tem volume constante, o problema se resume a uma cinética de primeira ordem, pois a concentração do catalisador é constante e independente da concentração do substrato. Entretanto, para um sistema onde o volume da fase reacional varia com a concentração do substrato, a conversão não é necessariamente independente das quantidades iniciais do sistema. O volume da fase

reacional deve ser expresso em termos das concentrações dos reagentes, a fim de que as taxas de variação possam ser resolvidas.

$$\frac{d}{dt} n_1^1 = r V^1 \quad (46)$$

$$r = -k[1][4] \quad (47)$$

$$\frac{V^1}{V_3^1} \frac{d}{dt} x_1 = -k[4]_0 dt \quad (48)$$

$$k[4]_0 t = \frac{c_2 + c_3 + c_6}{1 - c_1} \ln \frac{(1 - c_1) - (1 + c_2)x_1}{(1 - c_1) - (1 + c_2)x_1^*} - \frac{1 - c_1 + c_6}{1 - c_1} \ln \frac{x_1}{x_1^*} \quad (49)$$

Na Figura 39 são apresentadas as curvas de conversão das reações de hidrogenação de ciclo-hexeno e 1-hexeno catalisadas por nanopartículas de Rh(0) preparadas pela redução de RhCl₃ dissolvido nos líquidos iônicos BMI.X (X = BF₄, PF₆, CF₃SO₃). A diferença de atividade entre os diferentes sistemas foi comprovada por duplicata. O mesmo comportamento foi observado na hidrogenação de 1-hexeno nas mesmas condições.

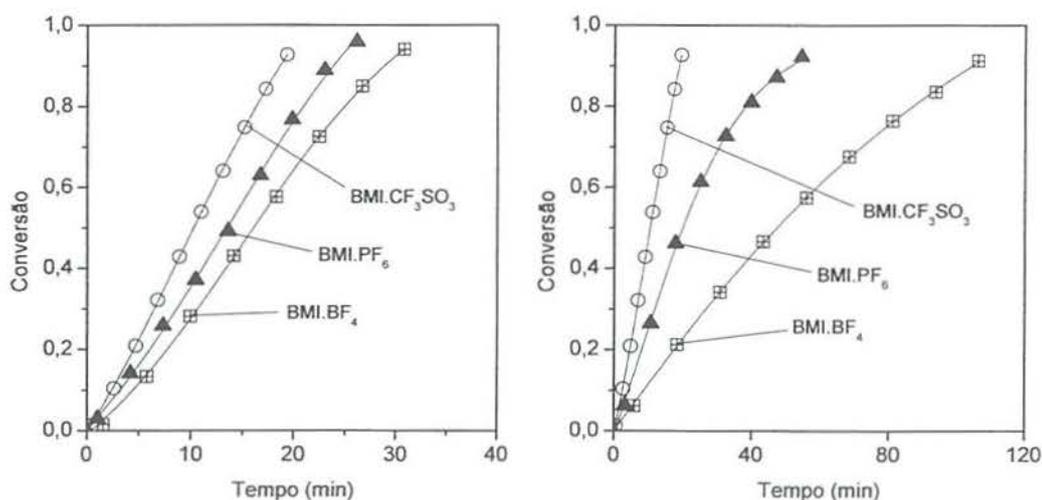


Figura 39. Hidrogenação de ciclo-hexeno (esquerda) e de 1-hexeno (direita) catalisadas por nanopartículas de Rh(0) preparadas em (◻) BMI.BF₄, (○) BMI.CF₃SO₃ e (▲) BMI.PF₆.

O desempenho das nanopartículas preparadas em $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$ como catalisadores para a hidrogenação de 1-hexeno e ciclo-hexeno indica um aumento da atividade catalítica após a primeira carga (Figura 40).

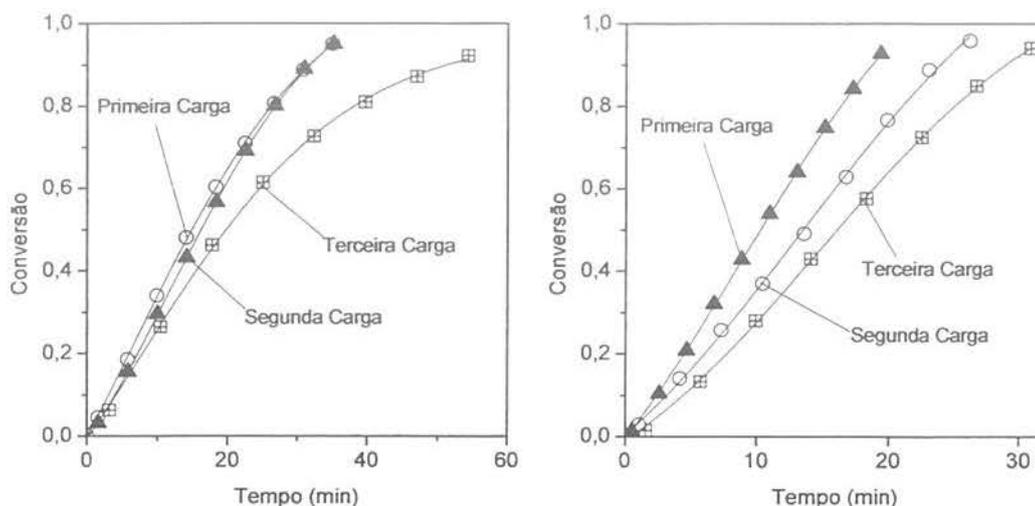


Figura 40. Recargas na hidrogenação de ciclo-hexeno (esquerda) e de 1-hexeno (direita) catalisadas por nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ preparadas em $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$.

1.3 Conclusões Parciais

Nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ com tamanho entre $(2,1 \pm 0,1)$ nm foram sintetizadas pela redução de RhCl_3 em líquidos iônicos do cátion 1,3-dialquilimidazólio. O método descrito para síntese das nanopartículas é inédito na literatura, e comparativamente mais simples e mais limpo. As nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ apresentaram atividade catalítica para a hidrogenação de olefinas e aromáticos, comparável à dos sistemas catalíticos mais eficientes reportados. Além disso, a diferença de atividade catalítica observada entre nanopartículas preparadas em diferentes líquidos iônicos, e a sistemática perda de atividade das nanopartículas sugerem que o líquido iônico participa como estabilizante das nanopartículas.

Os resultados obtidos com os testes catalíticos de hidrogenação de olefinas e aromáticos usando as nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ como catalisadores sugerem um mecanismo de reação de superfície. Embora as reações catalíticas utilizadas não se tenham prestado como sonda química para a seletividade das nanopartículas, a

possibilidade de estender a outros metais de transição o mesmo método de síntese de nanopartículas representa uma perspectiva interessante para a continuação do trabalho.

Capítulo 2

Nanopartículas de Pd(0) em LIs

A expectativa de obter nanopartículas de Pd(0) pela redução de sais de Pd imobilizados em líquidos iônicos levou ao desenvolvimento do trabalho apresentado neste capítulo. Esta expectativa se justifica não apenas por estender ao Pd o novo método de preparação de nanopartículas, mas pelo fato de que as reações de hidrogenação usando Pd como catalisador podem servir exemplarmente para um estudo da seletividade de nanopartículas de Pd.

A seção 2.1 apresenta os resultados obtidos na síntese e caracterização das nanopartículas de Pd(0). A seção 2.2 apresenta os resultados obtido nos testes catalíticos usando as nanopartículas de Pd(0) como catalisadores para a hidrogenação de 1,3-butadieno. As conclusões do trabalho apresentado neste capítulo são apresentadas na seção 2.3.

2.1 Síntese e caracterização das Nanopartículas de Pd(0)

As nanopartículas de Pd(0) foram preparadas pela redução por H₂ (5 bar) de Pd(acac)₂ imobilizado em BMI.PF₆ a 75 °C por 5 minutos. Nas mesmas temperatura e pressão, a redução do Pd(acac)₂ em BMI.BF₄ não ocorreu senão após exposição prolongada (superior a 4 h). Também foi observado que a formação de nanopartículas de Pd(0) em BMI.BF₄ não ocorreu a temperatura de 40 °C. Esta inércia à redução do precursor é bastante singular, contrariando a tendência acentuada do Pd(II) à redução frente a H₂.

A estrutura policristalina com empacotamento cfc e tamanho na escala nanométrica foi observada por XRD, conforme a Figura 41. Os picos do difratograma foram ajustados por lorentzianas e os ângulos de Bragg calculados correspondem aos ângulos de reflexão do Pd(0). O parâmetro de rede calculado a partir dos ângulos de Bragg foi (0,3888 ± 0,0002) nm. O tamanho médio das nanopartículas calculado pela equação de Scherrer foi (8,9 ± 3,2) nm.

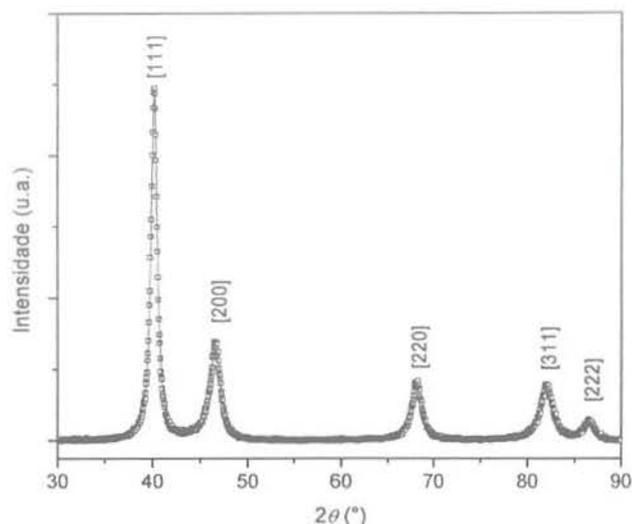


Figura 41. Difratoograma de raios-x de pó (XRD) das nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução por H₂ (5 bar) de Pd(acac)₂ imobilizado em BMI.PF₆ a 75 °C por 5 min.

Tabela 8. Valores calculados para os ângulos de reflexão de Bragg e para as larguras a meia altura máxima dos picos de difração da Figura 41.

hkl ^[a]	2θ ^[b] (°)	β ^[c] (°)	a ^[d] (nm)	D ^[e] (nm)
[111]	40,16	0,628	0,38863	13,4
[200]	46,67	1,14	0,38896	7,5
[220]	68,19	1,04	0,38864	9,1
[311]	82,11	1,52	0,38900	6,9
[222]	86,68	1,46	0,38880	7,4

^[a] Plano de difração. ^[b] Ângulo de Bragg. ^[c] Largura do pico a meia altura máxima. ^[d] Parâmetro de rede calculado. ^[e] Tamanho de partícula calculado pela equação de Scherrer (equação 17).

A Figura 42 apresenta uma TEM das nanopartículas de Pd(0). A micrografia indica boa dispersão das nanopartículas e ausência de aglomerados. O histograma apresentado na Figura 43 indica a distribuição de tamanhos das nanopartículas na micrografia. A contagem das partículas revelou uma distribuição entre $(4,9 \pm 1,5)$ nm.

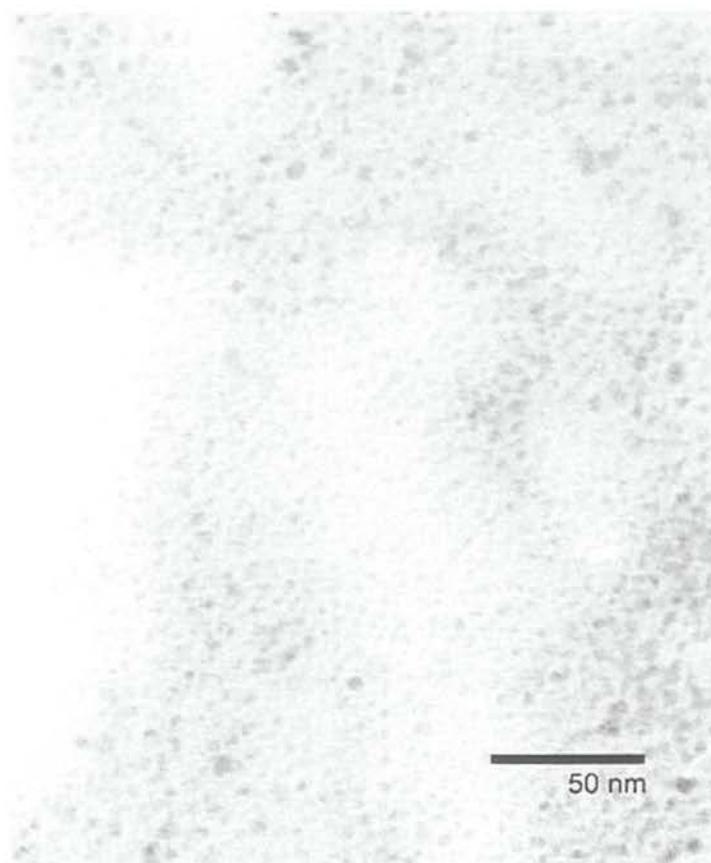


Figura 42. Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) de nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução por H₂ (5 bar) de Pd(acac)₂ imobilizado em BMI.PF₆ a 75 °C por 5 min.

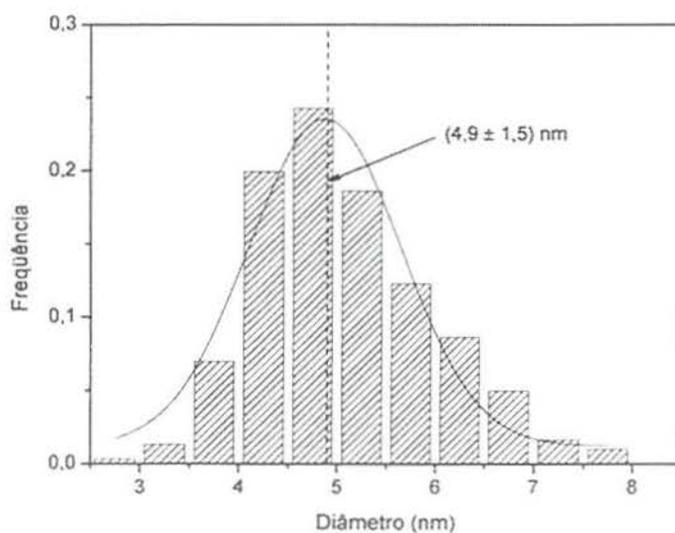


Figura 43. Distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução de Pd(acac)₂ em BMI.PF₆ por hidrogênio molecular (5 bar) a 75 °C por 5 min.

A área superficial por volume calculada para as nanopartículas de Pd(0) foi calculada segundo o mesmo procedimento descrito na sessão 1.1. A Tabela 9 apresenta os dados referentes ao histograma da Figura 43. O valor calculado para a área superficial por volume foi de $1,3 \text{ nm}^{-1}$. O diâmetro nominal correspondente calculado foi de 5,4 nm.

O EDS da amostra (Figura 44) confirma a presença de Pd. Os picos de dispersão de energia associados ao cobre e ao carbono podem ser explicados por interações do feixe com a tela. A SAD (Figura 45) da amostra corrobora com os dados obtido em XRD para uma estrutura policristalina de empacotamento cfc. O padrão de anéis simulado (Figura 45, a direita) com parâmetro de rede de 0,389 nm ajusta-se perfeitamente ao padrão de anéis obtido pela difração da amostra (Figura 45, a esquerda).

Tabela 9. Determinação da área superficial por volume das nanopartículas de Pd(0) calculadas a partir da distribuição de tamanhos obtida por TEM, considerando formato esférico para as partículas.

D_i ^[a] (nm)	f_i ^[b]	$f_i \times D_i^2$ (nm ²)	$f_i \times D_i^3$ (nm ³)
2,5-3,0	0,0033 (1)	7,6	20,8
3,0-3,5	0,013 (4)	42,3	137,3
3,5-4,0	0,070 (21)	295,3	1107,4
4,0-4,5	0,20 (60)	1083,8	4605,9
4,5-5,0	0,024 (73)	1647,1	7823,5
5,0-5,5	0,19 (56)	1543,5	8103,4
5,5-6,0	0,12 (37)	1223,3	7034,0
6,0-6,5	0,086 (26)	1015,6	6347,7
6,5-7,0	0,050 (15)	683,4	4613,2
7,0-7,5	0,017 (5)	262,8	1905,4
7,5-8,0	0,010 (3)	180,2	1396,5

^[a] Fator de forma da área superficial por volume.

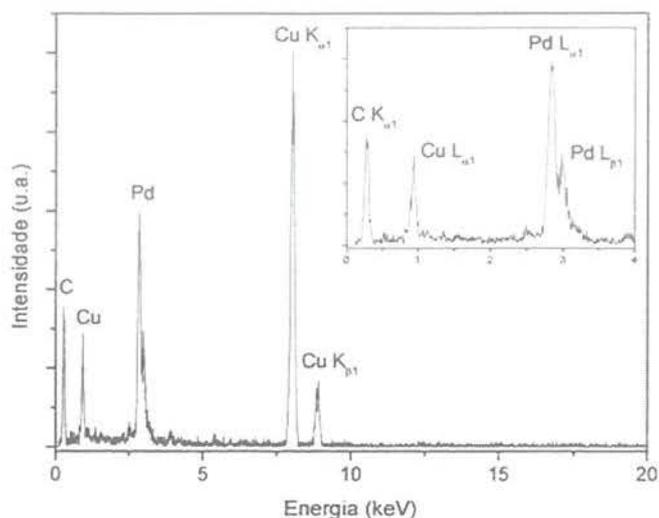


Figura 44. Espectro de dispersão de energia (EDS) de nanopartículas de Pd(0).

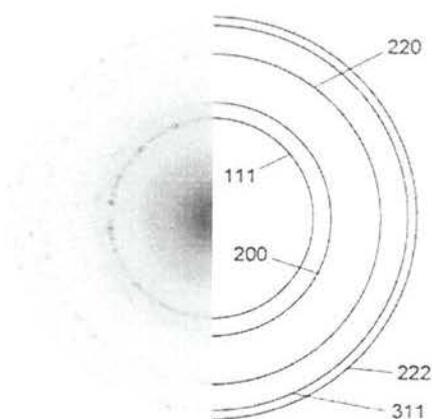


Figura 45. Difração de área selecionada (SAD) de nanopartículas de Pd(0) da Figura 42, os anéis são identificados com os índices hkl de seus respectivos planos de reflexão.

A análise de uma amostra de nanopartículas usadas para a hidrogenação de 1,3-butadieno revelou aglomeração e aumento do tamanho das nanopartículas.

O XPS indica a presença de paládio, flúor, carbono e, em menor quantidade, de fósforo. Na Figura 45 é apresentado o espectro obtido correspondente às regiões Pd 3d e F 1s (no detalhe da Figura 45). O espectro Pd 3d indica que existem dois estados químicos do Pd na superfície do material, com diferentes energias de ligação. A contribuição principal corresponde à ligação Pd-Pd, ($\text{Pd}^{5/2}$ a 335 eV), e a contribuição corresponde à ligação ($\text{Pd}^{5/2}$ a 336,7 eV). A relação entre as áreas dos espectros Pd-Pd e

Pd-F é 2,8, o que corresponde a 74 % de ligações Pd-Pd e 26 % de ligações Pd-F na superfície das nanopartículas.

Ainda, cabe salientar que a energia de ligação da camada de valência (4d, 5s), foi observada em torno e 0,8 eV relativo ao nível de Fermi, e este valor é bastante similar ao valor correspondente ao Pd(0) puro. A presença de óxidos e outras impurezas não foram detectadas. Os resultados desta análise constituem um indicativo claro da forte interação entre o líquido iônico e as nanopartículas de Pd.

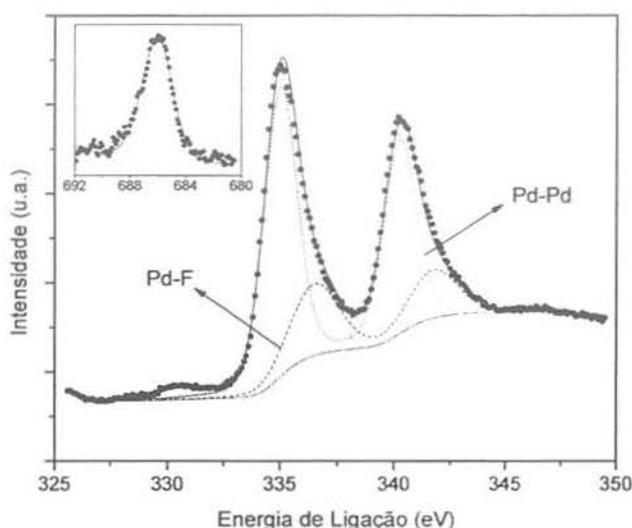


Figura 46. Espectro de foto-emissão de raios-x (XPS) de nanopartículas de Pd(0) e a deconvolução do espectro em duas componentes para as ligações Pd-Pd e Pd-F, e o segmento do espectro correspondente a transição eletrônica do flúor (no detalhe).

A TGA das nanopartículas de Pd(0) revelou a perda de até 10 % em massa do material até 1000 °C (Figura 47). Esse resultado corresponde a uma perda da ordem de 50 % em mol, admitindo-se que o material decomposto seja essencialmente carbono. O material recolhido do porta-amostra do TGA após a análise apresentava a aparência uma pasta negra. Este fato e o próprio termograma obtido são resultados inesperados. Embora fosse esperada uma fração de matéria orgânica no material, a perda de massa observada foi além do esperado, indicando que uma quantidade significativa de líquido iônico pode ainda permanecer nas nanopartículas após o procedimento de isolamento.

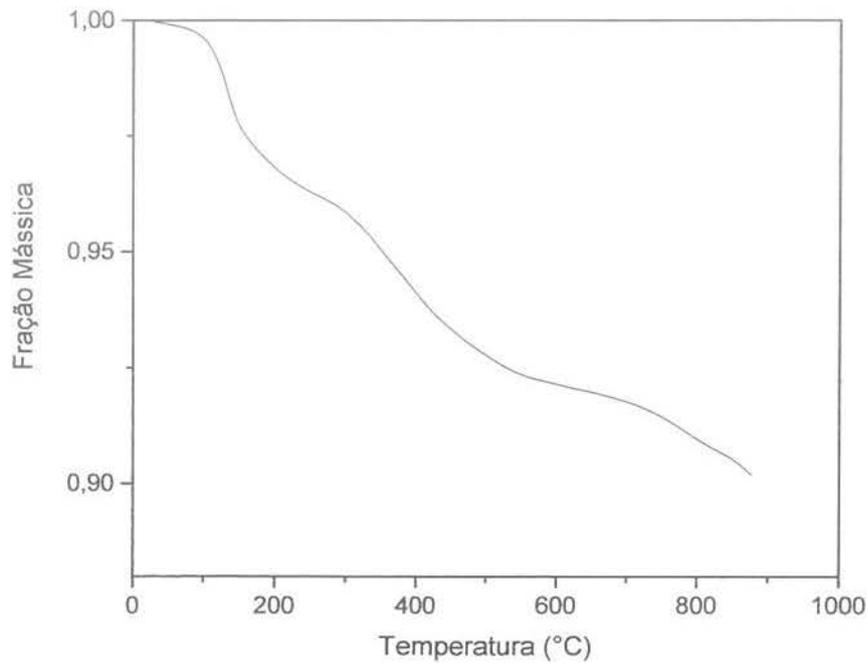


Figura 47. Análise termogravimétrica (TGA) das nanopartículas de Pd(0) preparadas a partir da redução de Pd(acac)₂ dissolvido em BMI.PF₆ a 75 °C e 5 bar.

O mesmo material foi submetido à análise de isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio. Os resultados obtidos foram tratados por BET (Figura 48). A área superficial específica calculada foi de $S_m = (14,5 \pm 0,3) \text{ m}^2/\text{g}$. A declividade da reta é $(0,300 \pm 0,006) \text{ m}^{-3}$ e a intersecção com o eixo vertical é $(0,0026 \pm 0,0009) \text{ m}^{-3}$. A histerese observada entre as curvas de adsorção e dessorção indica uma fração muito pequena de poros, de acordo com o modelo de BET.

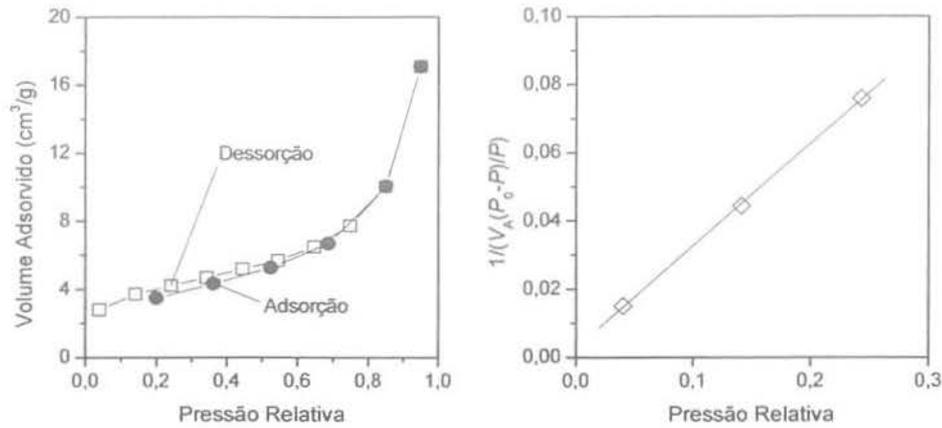


Figura 48. Isotermas de (●) adsorção e (□) dessorção de N₂ sobre as nanopartículas de Pd(0) tratadas por BET.

A massa m da partícula é dada pelo produto do seu volume V pela sua massa específica ρ (equação 50). A densidade do material pode ser calculada pela massa molecular M , pelo número de átomos na cela unitária (para um sistema cúbico de face centrada esse valor é $4/N_A$) e pelo parâmetro de rede a (equação 51).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (50)$$

$$\rho = \frac{\frac{4}{N_A} M}{a^3} \quad (51)$$

A área específica do material pode ser calculada pela equação 27. A forma sólida com menor relação área superficial por volume é uma esfera. Substituindo as equações 50 e 50 na equação 27 é possível encontrar o diâmetro de uma esfera de paládio com a mesma área superficial específica observada pela isoterma de adsorção (equação 53). O parâmetro de rede do Pd(0) é 0,39 nm e a massa molecular é do Pd 106 g/mol. Substituindo estes valores e o valor calculado pela isoterma de adsorção para a área superficial específica na equação 53, foi calculado o diâmetro desta partícula com o valor de 37 nm (equação 54). Este valor é da ordem de 7,5 vezes maior que o tamanho médio das nanopartículas determinado por TEM.

$$\frac{A}{m} = \frac{A}{V} \frac{\alpha^3}{\frac{4}{N_A} M} \quad (52)$$

$$D = \frac{6}{\frac{A}{m}} \frac{\alpha^3}{\frac{4}{N_A} M} \quad (53)$$

$$D = 37 \text{ nm} \quad (54)$$

2.2 Hidrogenação Parcial de 1,3-Butadieno

A hidrogenação parcial de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) foi realizada em regime heterogêneo e usando as nanopartículas embebidas no líquido BMI.BF₄. A pressão de vapor do 1,3-butadieno, dos butenos e do *n*-butano foram calculadas pela equação 55.¹⁰¹ Os valores para as constantes C_i ($i = 1..5$) são indicados na Tabela 10.

$$\ln(P/\text{Pa}) = C_1 + \frac{C_2}{T/\text{K}} + C_3 \ln(T/\text{K}) + C_4 (T/\text{K})^{C_5} \quad (55)$$

Tabela 10. Constantes para a determinação da pressão de vapor do 1,3-butadieno, dos butenos e *n*-butano para a equação 55.^[a]

Líquido	C_1	C_2	C_3	$C_4 \times 10^{-6}$	C_5
<i>n</i> -Butano	66,343	-4363,2	-7,046	9,4509	2
1-Buteno	68,49	-4350,2	-7,4124	10,503	2
<i>cis</i> -2-Buteno	102,62	-5260,3	-13,764	19183	1
<i>trans</i> -2-Buteno	70,589	-4530,4	-7,7229	10,928	2
1,3-Butadieno	73,522	-4564,3	-8,1958	11,58	2

^[a] A equação usada para determinação das pressões de vapor destes líquidos é dada pela equação 55, obtida da referência 101.

A Figura 49 apresenta um gráfico das pressões de vapor dos líquidos 1,3-butadieno, butenos e *n*-butano entre 20 °C e 50 °C. O abaixamento da temperatura de 40 °C para 25 °C implica um abaixamento da pressão de vapor do mais volátil de 4,5 bar para 2,8 bar.

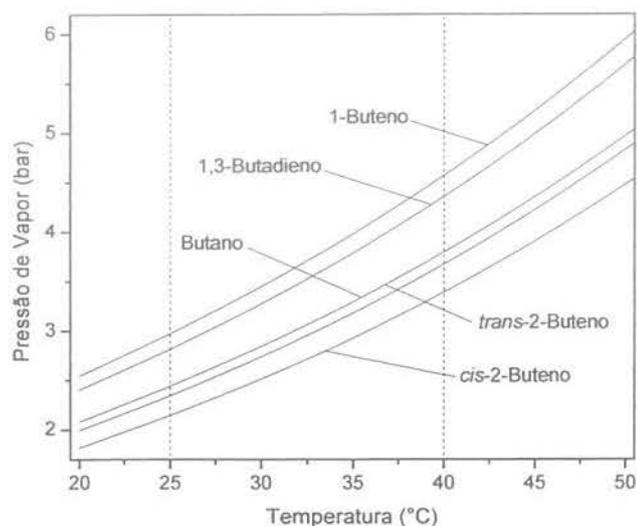


Figura 49. Pressão de vapor de *n*-butano, butenos e 1,3-butadieno.

As nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo e multifásico apresentaram atividades comparáveis às dos sistemas mais eficientes descritos na literatura para a hidrogenação catalítica de 1,3-butadieno. A formação de *n*-butano e a isomerização do 1-buteno em butenos internos foram observadas mesmo em conversões baixas a 40 °C e a pressão de 5 bar.

Os resultados obtidos para a hidrogenação de 1,3-butadieno em regime heterogêneo são apresentados de forma resumida na Tabela 11. Embora este sistema apresente problemas de reprodutibilidade, as variações observadas foram confirmadas qualitativamente em testes de duplicata. Os gráficos das Figura 50 e Figura 51 apresentam os resultados obtidos de forma mais visual. As reações de hidrogenação parcial de 1,3-butadieno realizadas com variações de temperatura e pressão em torno de 40 °C e 5 bar apresentaram menor seletividade na obtenção de 1-buteno. A variação de temperatura entre 30 °C e 50 °C resultou em taxas mais altas de transformação do 1-buteno a *n*-butano comparadas com aquela obtida a 40 °C. Testes realizados a pressão de 4 bar apresentaram seletividade comparável a da reação realizada a 5 bar. Com o aumento da pressão de reação para 6 bar foi observado um sensível aumento na taxa de conversão dos butenos a *n*-butano, resultando uma seletividade bastante inferior em 1-buteno comparada a da reação a 5 bar.

Tabela 11. Resultados obtidos na hidrogenação parcial de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo com variação de pressão e temperatura.^[a]

P ^[b] (bar)	T (°C)	t (min)	Conv. (%) ^[c]	Selet. (%) ^[d]
4	40	30	64	23
5	30	52	80	9
5	40	44	86	26
5	50	46	91	6
6	40	16	75	8

^[a] Condições reacionais: 5 mg de nanopartículas de Pd(0), 2,7 g de 1,3-butadieno, agitação magnética de 600 rpm. ^[b] Pressão absoluta total no reator. ^[c] Os dados reportados nesta tabela referem-se às alíquotas com maior quantidade de 1-buteno em reação; conversão e seletividades calculadas por CG. ^[d] Seletividade em 1-buteno.

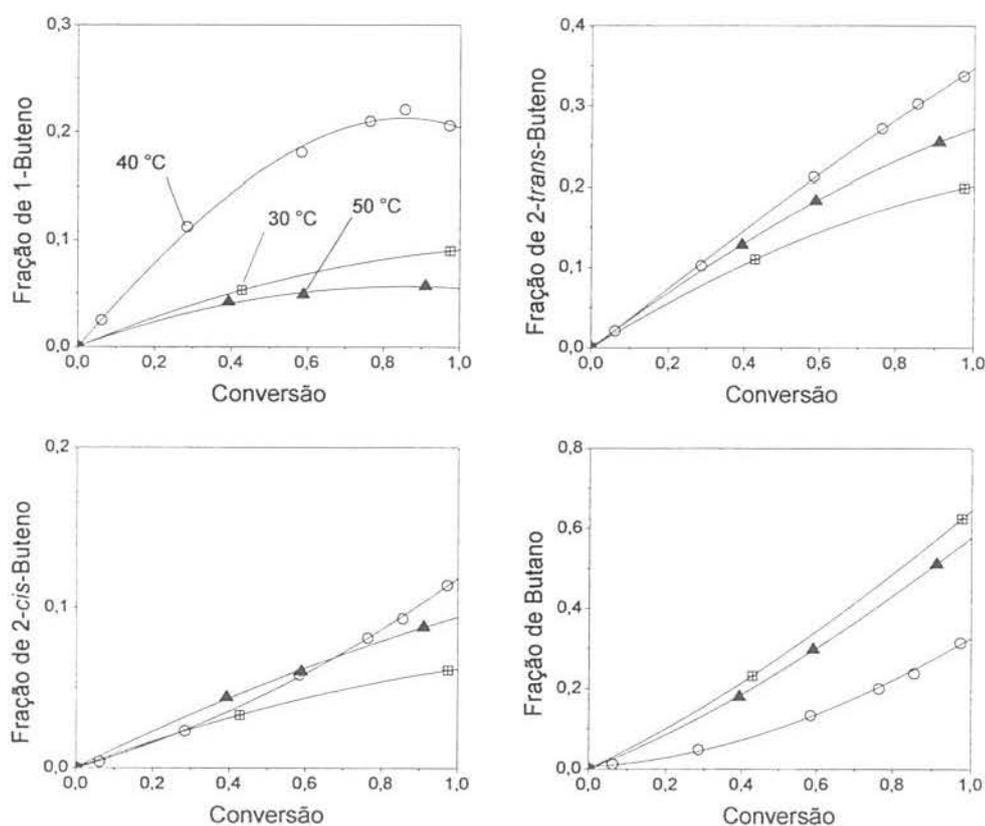


Figura 50. Hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo a 5 bar a (⊠) 30 °C, (○) 40 °C e (▲) 50 °C.

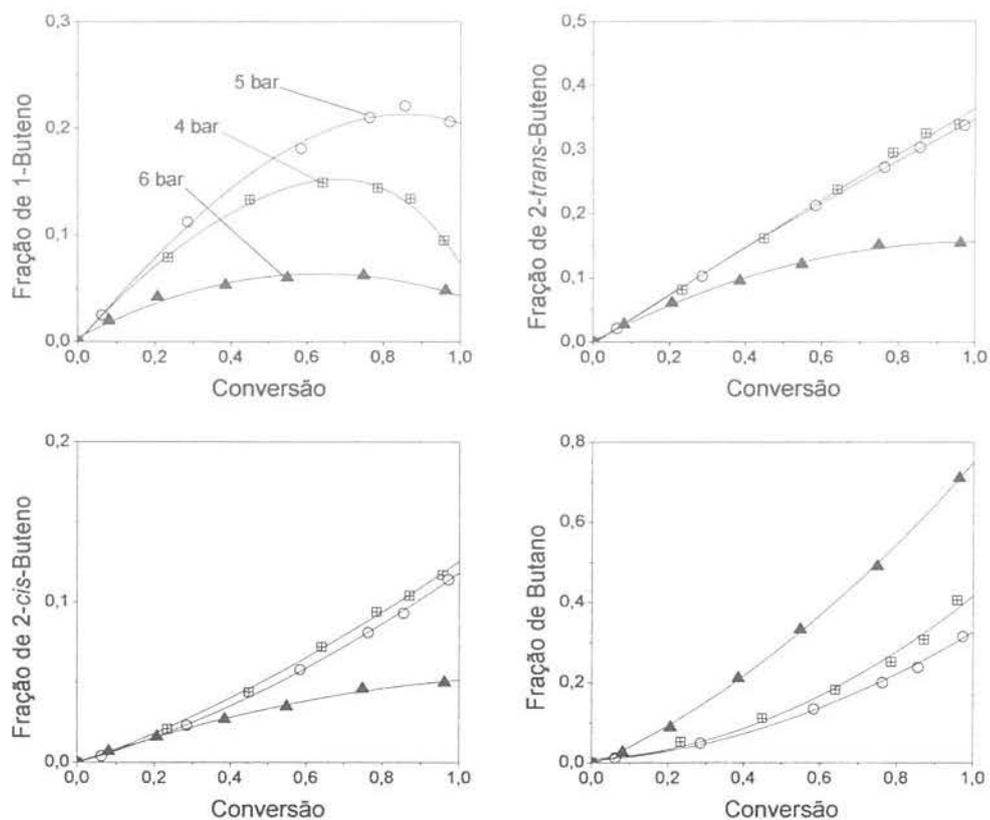


Figura 51. Hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo a 40 °C a (■) 4 bar, (○) 5 bar e (▲) 6 bar.

A reutilização das nanopartículas de Pd(0) como catalisadores da hidrogenação de 1,3-butadieno foi testada em recargas de 1,3-butadieno. A perda de atividade foi sentida já na segunda carga, e na terceira carga foi observada a perda de atividade do catalisador. A Figura 52 apresenta a conversão das ligações duplas no sistema obtidas a partir do consumo de hidrogênio. Após as recargas de 1,3-butadieno as nanopartículas Pd(0) foram isoladas e analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A micrografia apresentada na Figura 53 indica a aglomeração das nanopartículas em estruturas maiores da ordem de 20 nm.

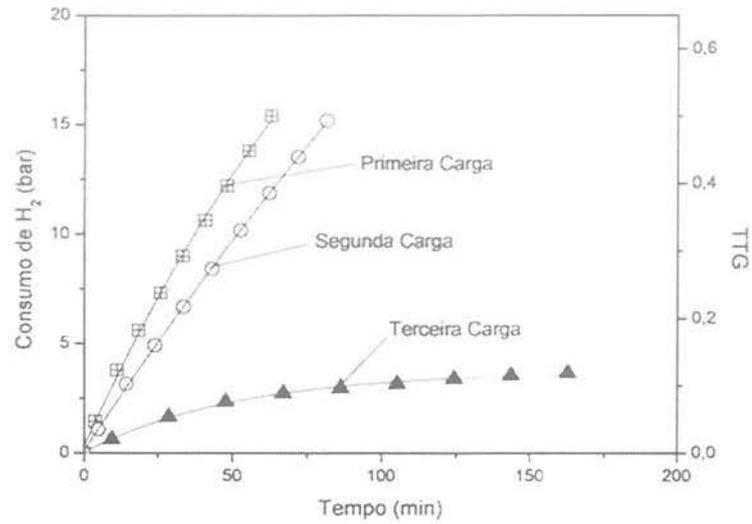


Figura 52. Recargas na hidrogenação de 1,3-butadieno catalisado por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo. Legenda: (\boxplus) primeira carga, (\circ) segunda carga e (\blacktriangle) terceira carga.

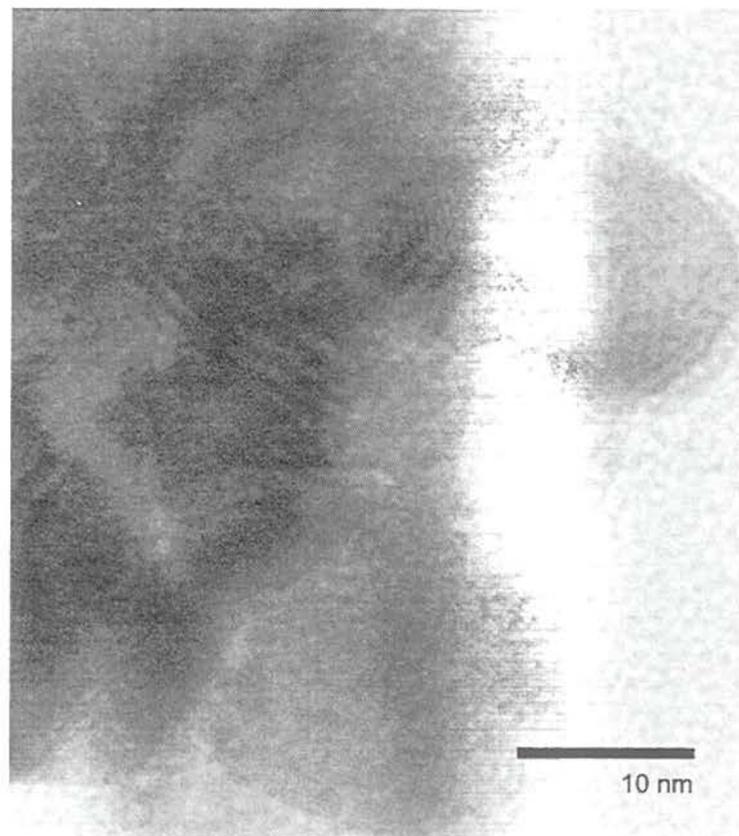


Figura 53. Micrografia transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) de nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução por H₂ (5 bar) de Pd(acac)₂ imobilizado em BMI.PF₆ a 75 °C, após três cargas de 1,3-butadieno.

A hidrogenação de 1-buteno realizada a 40 °C e 5 bar também apresentou taxas consideráveis de isomerização a butenos internos, conforme a Figura 55. A hidrogenação de *trans*-2-buteno (Figura 55) nas mesmas condições apresentou taxas de isomerização mais baixas comparadas a taxa de hidrogenação a *n*-butano. A formação de 1-buteno a partir do *trans*-2-buteno é bastante baixa, de forma que a concentração máxima de 1-buteno não ultrapassou 10 %.

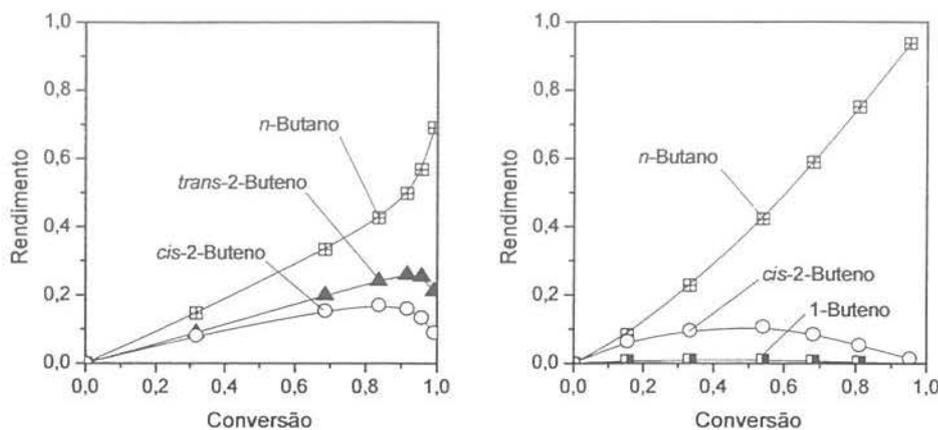


Figura 54. Hidrogenação de 1-buteno (esquerda) e de *trans*-2-buteno (direita) catalisada por nanopartículas de Pd(0) em regime heterogêneo. Legenda: (⊠) *n*-Butano, (○) *cis*-2-Buteno, (▲) *trans*-2-Buteno e (■) 1-Buteno.

A hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) é apresentada na Figura 55 em forma de um gráfico de rendimento em função do tempo. Também neste caso, a formação de butenos internos é bastante evidente e o rendimento máximo em 1-buteno não ultrapassa 30 %. A mesma reação realizada em regime bifásico utilizando o líquido iônico BMI.BF₄ apresentou uma seletividade significativamente superior em butenos, notadamente, em 1-buteno, e formação de *n*-butano em rendimentos inferiores a 2 % até 80 % de conversão do 1,3-butadieno. A atividade do sistema bifásico, contudo, é sensivelmente mais baixa comparada a da reação em regime heterogêneo, mesmo considerando a alta taxa de formação de *n*-butano em regime heterogêneo, conforme a Figura 56.

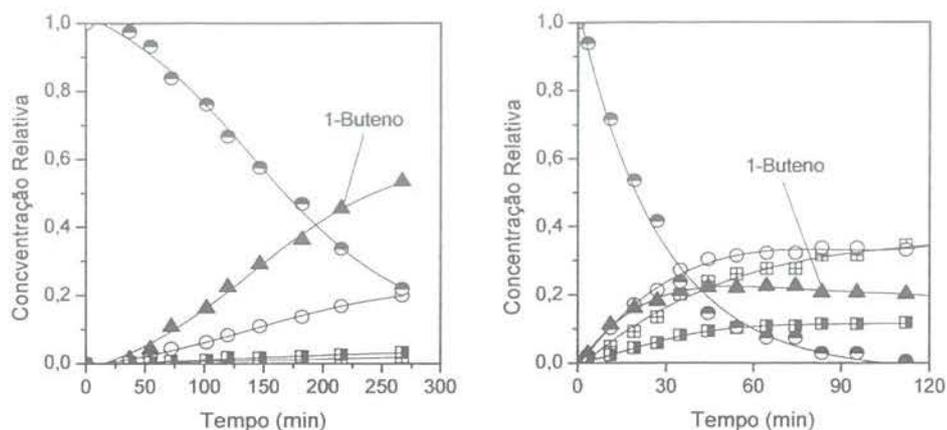


Figura 55. Hidrogenação de 1,3-butadieno a 40 °C e 5 bar utilizando em regime bifásico (2,7 g de 1,3-butadieno, 1 mL de BMI.BF₄) (esquerda) e em regime heterogêneo (direita). Legenda: (●) 1,3-butadieno, (▲) 1-buteno, (○) *trans*-2-buteno, (■) *cis*-2-buteno e (□) *n*-butano.

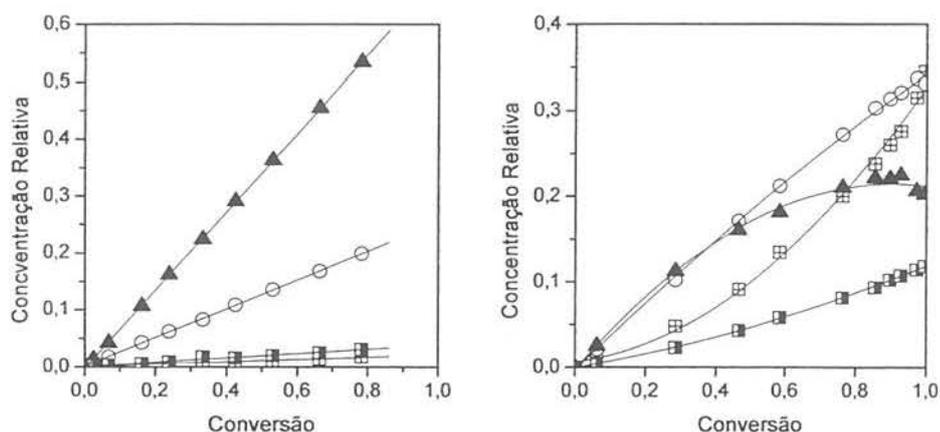


Figura 56. Hidrogenação de 1,3-butadieno a 40 °C e 5 bar utilizando em regime bifásico (2,7 g de 1,3-butadieno, 1 mL de BMI.BF₄) (esquerda) e em regime heterogêneo (direita). Legenda: (▲) 1-buteno, (○) *trans*-2-buteno, (■) *cis*-2-buteno e (□) *n*-butano.

A utilização de BMI.BF₄ como solvente bifásico para a hidrogenação de diolefinas é um expediente simples utilizado para aumentar a seletividade dos produtos mono-insaturados, devido a miscibilidade parcial de dienos e olefinas neste líquido iônico. A diminuição da atividade catalítica do sistema é um efeito negativo que

acompanha o melhoramento da seletividade, devido ao fato de a miscibilidade parcial de olefinas ser relativamente baixa.

A diminuição da atividade de sistemas catalíticos onde o meio reacional é a própria fase onde está confinado o líquido iônico, ou seja, sistemas em que o catalisador é retido na fase iônica pode ser compensada pela redução progressiva do líquido iônico, de forma a aumentar a concentração da espécie ativa no meio reacional. A quantidade de BMI.BF₄ utilizada na hidrogenação de 1,3-butadieno foi reduzida para até 2 000 000 sem que fosse observada qualquer variação na seletividade do sistema. A Figura 57 apresenta a seletividade do sistema utilizando quantidades de BMI.BF₄ variando entre 1 x 10⁻³ L e 5 x 10⁻⁷ L.

A relação entre rendimento dos produtos e a conversão do substrato é linear (Figura 57), o que sugere claramente um mecanismo de reação de ordem zero. A Figura 58 apresenta as seletividades dos sistemas catalíticos utilizando diferentes quantidades de líquido iônico BMI.BF₄.

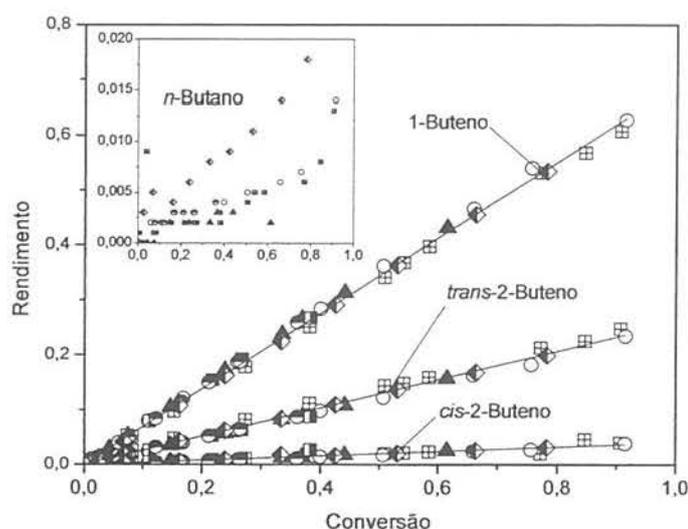


Figura 57. Hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF₄ (1 X 10⁻⁶ L) a 40 °C e 5 bar. Legenda: (⊞) 5 x 10⁻⁷ L, (○) 1 x 10⁻⁵ L, (▲) 4 x 10⁻⁵ L, (■) 1 x 10⁻⁴ L, (●) 3 x 10⁻⁴ L e (◆) 1 x 10⁻³ L.

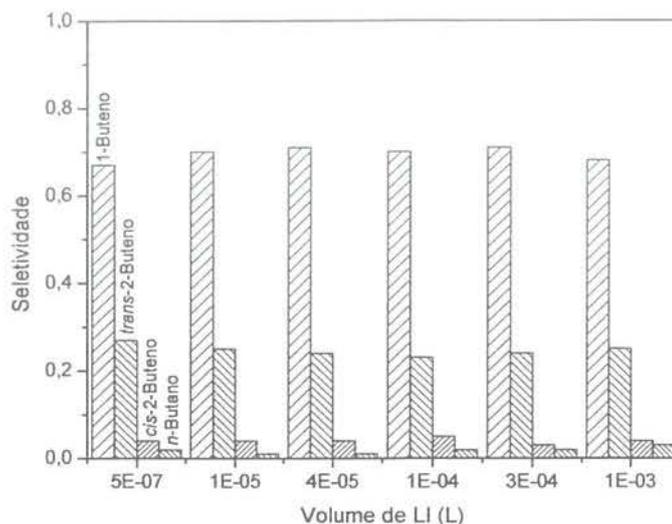


Figura 58. Seletividade da hidrogenação de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF₄ (1 X 10⁻⁶ L).

Os resultados obtidos revelaram que não existe uma dependência funcional entre a atividade catalítica do sistema e a relação entre os tamanhos das fases (quantidades iniciais de líquido iônico e de substrato). A Tabela 12 apresenta alguns dados de atividade do sistema catalítico utilizando nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF₄. As diferenças observadas nas atividades das reações não são significativas e provavelmente estão associadas com a aglomeração e a aderência das nanopartículas nas paredes do vaso reacional, isoladamente da fase contínua. Aparentemente este efeito é intrínseco do sistema e está relacionado com as propriedades dinâmicas das nanopartículas e da fase contínua. O experimento realizado com 5 x 10⁻⁷ L de BMI.BF₄ é um exemplo característico deste problema, em que a coagulação das nanopartículas no meio reacional foi observada mais sensivelmente. Contudo, a seletividade do sistema se manteve inalterada.

Tabela 12. Resultados obtidos na hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em (LI) BMI.BF₄.^[a]

Volume de LI ^[b] (L)	Tempo (min)	Conv. (%) ^[c]	Selet. (%) ^[d]
1 x 10 ⁻³	270	78	53
3 x 10 ⁻⁴	300	36	26
1 x 10 ⁻⁴	270	38	27
4 x 10 ⁻⁵	290	62	43
5 x 10 ⁻⁷	250	95	62
1 x 10 ⁻⁵ ^[d]	520	91	63

^[a] Condições reacionais: 5 mg de nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução de Pd(acac)₂ em BMI.PF₆, embebidas em BMI.BF₄, 2,7 g d 1,3-butadieno, pressão total de 5 bar, 75 °C. ^[b] Quantidade de líquido iônico BMI.BF₄ utilizada. ^[c] Conversão de 1,3-butadieno; conversão e seletividades calculadas por CG. ^[d] Seletividade em 1-buteno. ^[d] Particularmente neste experimento, os efeitos de aglomeração e aderência das nanopartículas nas paredes do vaso reacional foram críticos.

A coordenada de reação da hidrogenação de 1,3-butadieno pode ser comparada à conversão de hidrogênio (ou conversão de ligações duplas). Esta variável corresponde à coordenada de reação (CR, equação 56) da reação, e pode ser uma opção mais adequada para a comparação da seletividade de reações com produtos intermediários ou de reações cujo substrato sofre isomerização rapidamente no meio reacional. A formação de butenos é um aspecto bastante importante na hidrogenação de 1,3-butadieno por Pd. As reações paralelas de isomerização não interferem na coordenada de reação pois não há consumo de hidrogênio.

$$CR = \frac{1}{2} \frac{2[\text{Butano}] + [\text{Buteno}]}{[\text{Butano}] + [\text{Buteno}] + [\text{Butadieno}]} \quad (56)$$

A comparação das atividades para a hidrogenação de 1,3-butadieno em regime heterogêneo e multifásico é ilustrada na Figura 59. Embora a quantidade utilizada de líquido iônico nos sistemas multifásicos seja aparentemente pouco relevante, a ausência total do líquido iônico (regime heterogêneo) exerce um efeito relevante sobre a atividade do sistema.

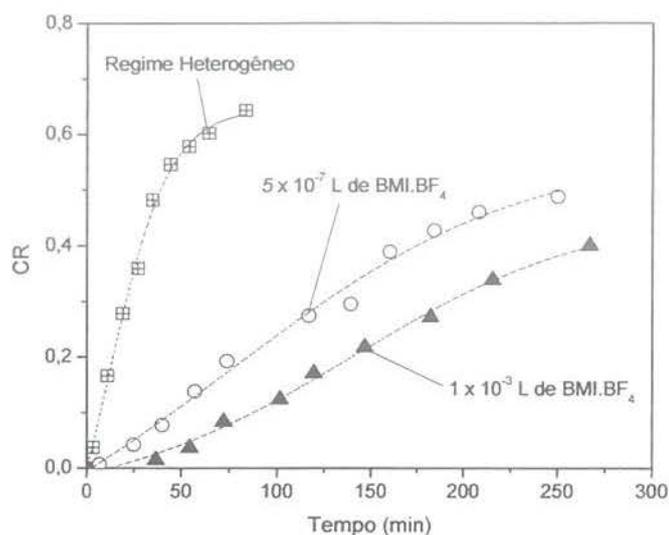


Figura 59. Hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) a 5 bar e 75 °C em (⊞) regime heterogêneo, e com nanopartículas embebidas (○) em 1×10^{-3} L de BMI.BF₄ e (▲) em 5×10^{-7} L de BMI.BF₄.

Recargas de 1,3-butadieno usando o mesmo catalisador não apresentaram modificações significativas na seletividade e na atividade. Figura 60 e Figura 61

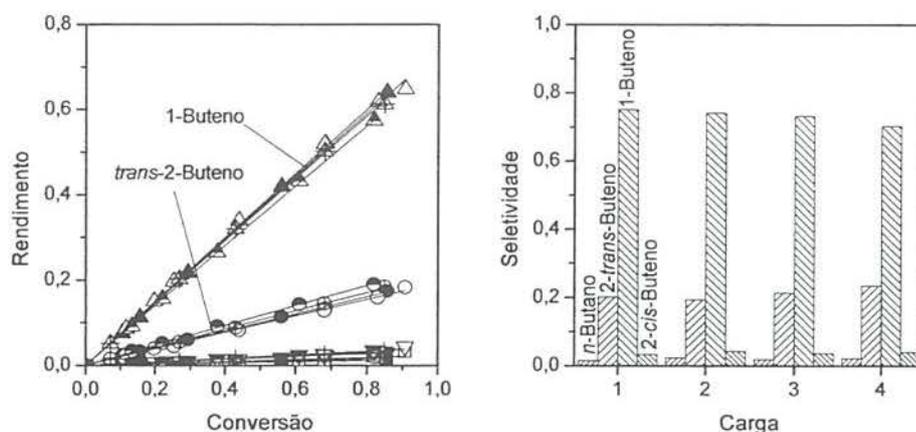


Figura 60. Rendimento (esquerda) e seletividade (direita) em recargas na hidrogenação de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF₄ (1×10^{-6} L) a 5 bar e 40 °C. Legenda: (símbolos fechados) Primeira carga, (símbolos abertos) segunda carga, (símbolos mistos) terceira carga e (símbolos cruzados) quarta carga.

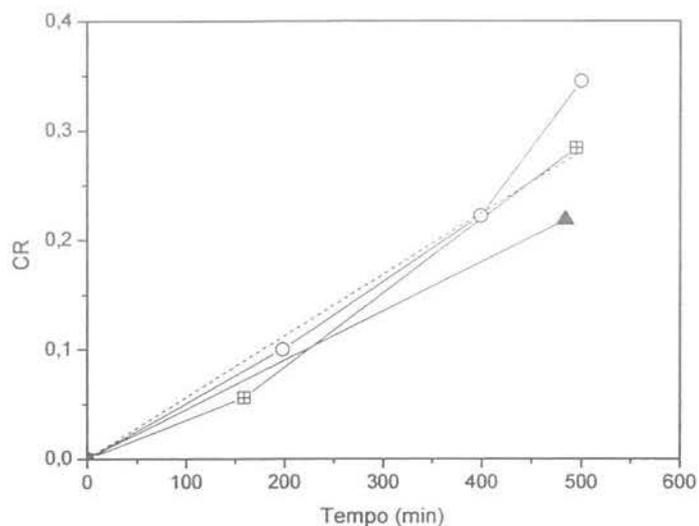


Figura 61. Atividade na hidrogenação de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF₄ (1×10^{-6} L) a 5 bar e 40 °C. Legenda: (⊞) Primeira carga, (○) segunda carga e (▲) terceira carga.

Testes de hidrogenação realizados em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C não apresentaram diferenças significativas na seletividade do sistema a conversões baixas.

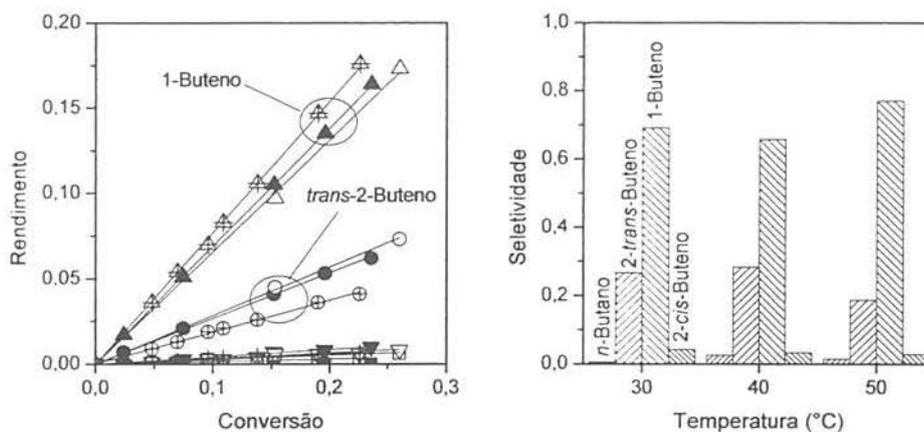


Figura 62. Rendimento e seletividade na hidrogenação de 1,3-butadieno (2,7 g, 50 mmol) catalisada por nanopartículas de Pd(0) embebidas em BMI.BF₄ (2×10^{-4} L) a 5 bar em diferentes temperaturas. Legenda: (símbolos sólidos) 30 °C, (símbolos abertos) 40 °C e (símbolos cruzados) 50 °C.

A utilização do líquido iônico BMI.PF₆ foi testada e apresentou seletividade e atividade comparáveis às do líquido iônico BMI.BF₄. Além disso, foi verificado o efeito da presença de água no sistema usando BMI.BF₄. Em nenhum dos casos a forma observadas modificações apreciáveis na seletividade do sistema.

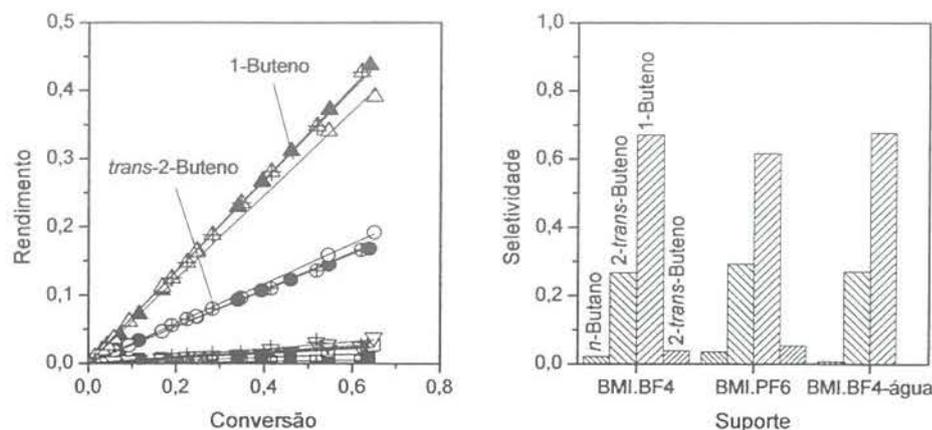


Figura 63. Hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) suportadas a 5 bar e 40 °C em (1 x 10⁻⁵ L) de (símbolos fechados) BMI.BF₄, (símbolos abertos) BMI.PF₆ e (símbolos mistos) BMI.BF₄/água (1:1 v:v).

2.3 Conclusões Parciais

O método de síntese de nanopartículas descrito no capítulo anterior foi estendido para Pd. A redução por hidrogênio molecular de Pd(acac)₂ imobilizado em BMI.PF₆ resultou em nanopartículas de Pd(0) com tamanho entre (4,9 ± 1,5) nm, observado por TEM. Este é um dos raros exemplos de nanopartículas de Pd(0) não suportadas descrito na literatura Além disso, a XRD e o XPS das nanopartículas revelaram um material policristalino com empacotamento cfc isento de óxidos, e a presença de ligações Pd-F na superfície das estruturas. Devido à tendência acentuada à aglomeração destas nanopartículas em solução na presença de hidrogênio, as suas propriedades catalíticas não puderam ser plenamente exploradas na hidrogenação de 1,3-butadieno, principalmente no tocante à atividade. Contudo, a utilização de líquidos iônicos do cátion 1,3-dialquilimidazólio como solvente em regime bifásico (em quantidades comparáveis à de substrato) ou como suporte das nanopartículas (em quantidades significativamente inferiores à de substrato) permitiu a continuação do estudo.

Os resultados obtidos nos testes catalíticos indicam que a seletividade do sistema é a mesma em regime bifásico usando o líquido iônico BMI.BF₄ e em regime “heterogêneo” usando o líquido iônico como suporte para as nanopartículas de Pd(0). Entretanto, a presença do líquido iônico é indispensável para a modificação da seletividade catalítica do sistema. Além disso, a seletividade destes sistemas sugere um mecanismo de reação de ordem zero, típico da catálise de superfícies. Uma comparação das atividades destes sistemas indica que quanto maior a quantidade de líquido iônico, menos ativo o sistema se torna, possivelmente devido à razões de transporte de massa.

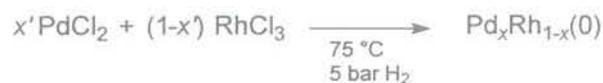
Nanopartículas Bimetálicas de Pd-Rh(0) em LIs

A expectativa de obter nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd(0) através da redução por hidrogênio molecular dos cloretos metálicos em líquidos iônicos levou ao desenvolvimento do trabalho apresentado neste capítulo. Foram estudadas as possibilidades de controlar a composição das nanopartículas e de associar as suas propriedades catalíticas com a composição. Na seção 3.1 são apresentada a síntese e caracterização das nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh(0). Na seção 3.2 são apresentados os resultados obtidos nos testes catalíticos usando as nanopartículas como catalisadores para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno. As conclusões do trabalho apresentado neste capítulo são apresentadas na seção 2.3.

3.1 Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de Pd e Rh

As nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh(0) foram sintetizadas pela redução de PdCl₂ e RhCl₃ immobilizados em BMI.X (X = BF₄, PF₆) por hidrogênio molecular a 75 °C. As nanopartículas bimetálicas forma sintetizadas variando a composição inicial e o tempo de reação. A composição média das nanopartículas foi determinada por XRD, aplicando a lei de Vegard. Os resultados apresentados na Tabela 13 indicam que a redução do PdCl₂ é sensivelmente mais rápida que a redução do RhCl₃ neste sistema. De acordo como os dados experimentais, a redução de PdCl₂ em BMI.BF₄ é completa em 5 minutos (Figura 64). Em contraste, o rendimento obtido na preparação de nanopartículas bimetálicas Pd-Rh(0) (x = 0,30) é sensivelmente mais lenta (Figura 65), e até 90 minutos de exposição ao H₂ não foi observada a redução completa da mistura.

Tabela 13. Parâmetros reacionais, rendimento e composição média de nanopartículas bimetálicas Pd_xRh_{1-x}(0) preparadas em BMI.BF₄ por redução por H₂ conforme a equação química abaixo.^[a]



E.	x' (%) ^[b]	t ^[d] (min)	Rend. (%) ^[c]	x (%) ^[f]
1	0	15	9	-
2	10	15	30	-
3	20	15	42	81 ± 2
4	30	2	12	-
5	30	4	21	-
6	30	5	43	62 ± 1
7	30	15	57	-
8	30	30	65	-
9	30	60	73	-
10	30	90	71	-
11	41	15	59	64 ± 1
12	50	5	57	85 ± 2
13	50	15	66	74 ± 2
14	60	15	77	81 ± 2
15	70	5	68	90 ± 1
16	70	15	86	88 ± 2
17	80	15	87	89 ± 2
18	90	5	86	97 ± 2
19	90	15	94	93 ± 2
20	100	2	52	-
21	100	3	71	-
22	100	4	83	-
23	100	5	98	-
24	100	15	97	-

^[a] Condições reacionais: todas as reações foram realizadas a 75 °C e 5 bar de hidrogênio, 0,3 mmol de (Pd + Rh) e 5 mL de BMIBF₄. ^[b] Fração molar inicial de Pd. ^[c] Líquido iônico utilizado. ^[d] Tempo de reação. ^[e] Rendimento mássico da reação. ^[f] Fração molar média das nanopartículas determinada por XRD.

Tabela 14. Parâmetros reacionais, rendimento e composição média de nanopartículas bimetálicas Pd_xRh_{1-x}(0) preparadas em BMI.PF₆ por 5 minutos de exposição ao H₂ conforme a equação química abaixo.^[a]



E.	x' (%) ^[b]	Rend. (%) ^[c]	x (%) ^[f]
25	10	11	-
26	20	17	-
27	30	37	-
28	42	37	-
29	50	62	81 ± 2
30	70	80	84 ± 3
31	90	97	-
32	100	97	-

^[a] Condições reacionais: todas as reações foram realizadas a 75 °C e 5 bar de H₂, 0,3 mmol de (Pd + Rh) e 5 mL de BMI.PF₆. ^[b] Fração molar inicial de Pd. ^[c] Líquido iônico utilizado. ^[d] Tempo de reação. ^[e] Rendimento mássico da reação. ^[f] Fração molar média das nanopartículas determinada por difração de raios-x de pó (XRD).

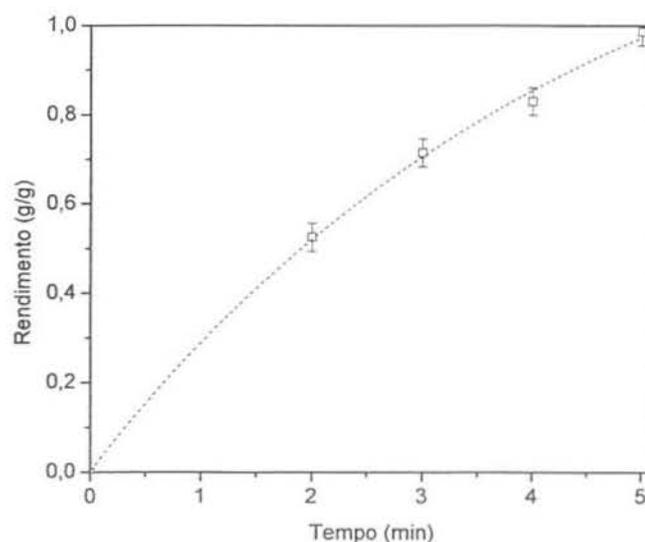


Figura 64. Rendimento obtido na síntese de nanopartículas de Pd(0) preparadas pela redução de PdCl₂ e de RhCl₃ dissolvidos em BMI.BF₄.

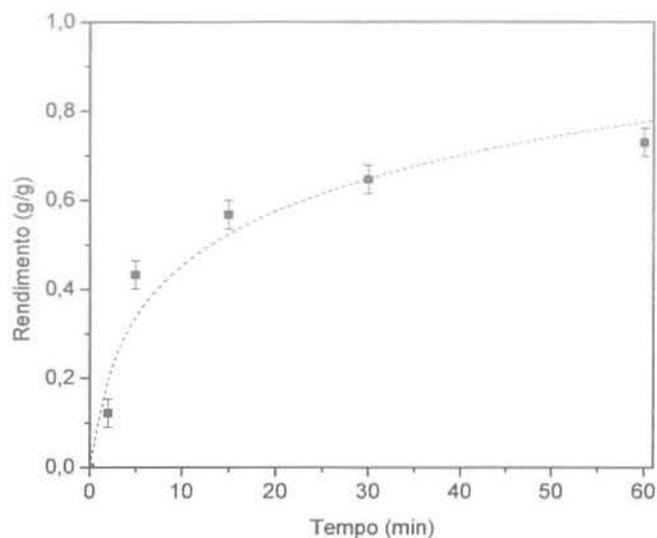


Figura 65. Rendimento obtido na síntese de nanopartículas bimetálicas de $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ preparadas pela redução de PdCl_2 e de RhCl_3 dissolvidos em BMI.BF_4 .

O rendimento reação de redução de sistemas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ em BMI.BF_4 por 5 minutos e 15 minutos de exposição ao hidrogênio em função da composição inicial do sistema é apresentado na Figura 66. O formato das curvas ajustadas para os dados experimentais evidencia o fato de que o rendimento da reação aumenta de forma “acelerada” em função da razão $\text{PdCl}_2/\text{RhCl}_3$ inicial no sistema para 5 minutos de reação, e de forma desacelerada para 15 minutos.

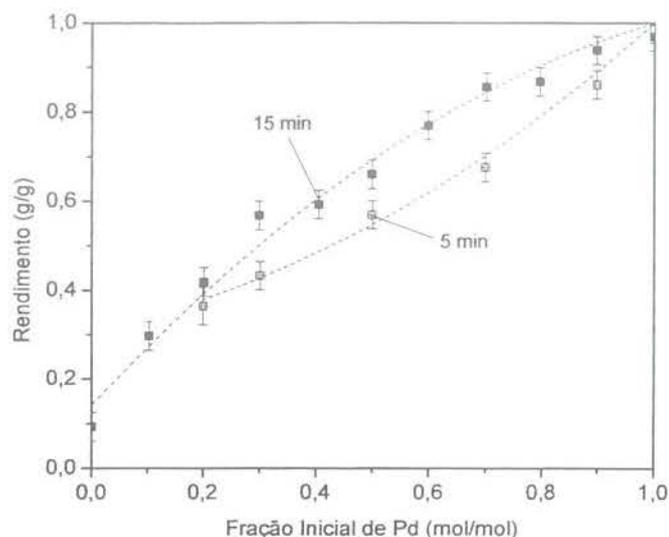


Figura 66. Rendimentos obtidos na preparação de nanopartículas bimetálicas de $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ em BMI.BF_4 por exposição ao H_2 de (□) 5 minutos e (■) 15 minutos.

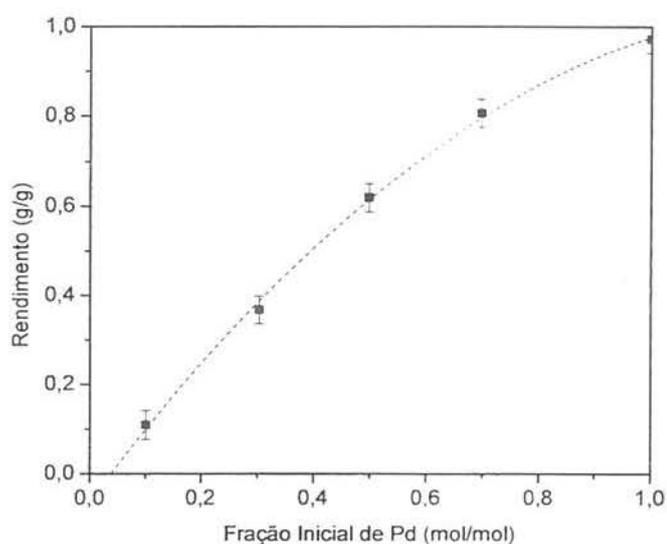


Figura 67. Rendimentos obtidos na preparação de nanopartículas bimetálicas de $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ em BMI.PF_6 por exposição ao H_2 de 5 minutos.

Os XRDs das nanopartículas sintetizadas revelaram um arranjo cristalino com empacotamento cfc e ângulos de reflexão de Bragg intermediários entre aqueles simulados para $\text{Pd}(0)$ e para $\text{Rh}(0)$ (Figura 68). Calculando os parâmetros de rede e aplicando a Lei de Vegard foi possível calcular a composição média aproximada das nanopartículas. A reação de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno foi utilizada como

sonda para avaliar as propriedades das nanopartículas como catalisadores de diolefinas. A XRD foi utilizada como principal ferramenta de análise física, a fim de determinar a composição das nanopartículas. Em vista do grande número de composições preparadas, foi necessário selecionar apenas algumas amostras para análise por TEM.

Os ângulos de Bragg da XRD revelam uma estrutura homogênea (liga metálica), policristalina, com empacotamento cfc. Pela teoria de difração, duas estruturas com o mesmo empacotamento cristalino e parâmetros de rede diferentes apresentam ângulos de reflexão (representados pelos índices hkl) referentes aos mesmos planos cristalinos deslocados. A Figura 68 apresenta os XRD calculados matematicamente pela lei de Bragg para estruturas cristalinas de Pd metálico e de Rh metálico, ou seja, para estruturas cristalinas com empacotamento cfc e parâmetros de rede de 0,38907 nm e 0,38034 nm, respectivamente.

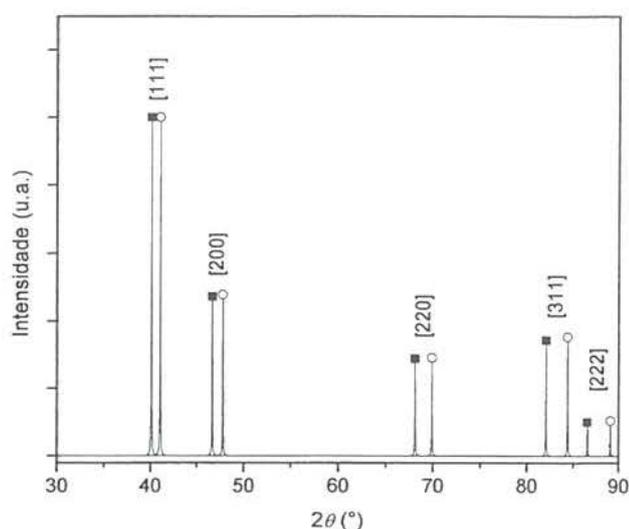


Figura 68. Difratogramas de (\square) Pd(0) e de (\diamond) Rh(0) calculados pela lei de Bragg.

Ligas metálicas de dois metais com mesmo empacotamento cristalino apresentam ângulos de reflexão em posições intermediárias entre os ângulos dos seus componentes puros. A partir dos ângulos obtidos na XRD de uma liga metálica, é possível calcular o parâmetro de rede da estrutura, desde que se conheça a relação funcional entre a composição e o parâmetro de rede. A lei de Vegard (equação 57) relaciona linearmente a composição e o parâmetro de rede; assim, pela lei de Vegard, a fração x de Pd na liga pode ser expressa em função do parâmetros de rede a da liga e dos parâmetro de rede do Pd(0), a_1 , e do Rh(0), a_2 .

$$x = \frac{a_2 - a}{a_2 - a_1} \quad (57)$$

A Figura 69 apresenta a composição média final das nanopartículas em função da composição inicial. Os resultados obtidos usando BMI.BF₄ e 15 minutos de exposição ao hidrogênio revelam uma boa relação funcional entre as composições final e inicial (linha tracejada, Figura 69). A redução do tempo de exposição de 15 minutos para 5 minutos revelou um aumento apenas sensível na fração de Pd na composição final das nanopartículas. Estes resultados estão de acordo com os testes preliminares, indicando que a redução do Pd por hidrogênio molecular em líquidos iônicos é sensivelmente mais rápida que a redução do Rh.

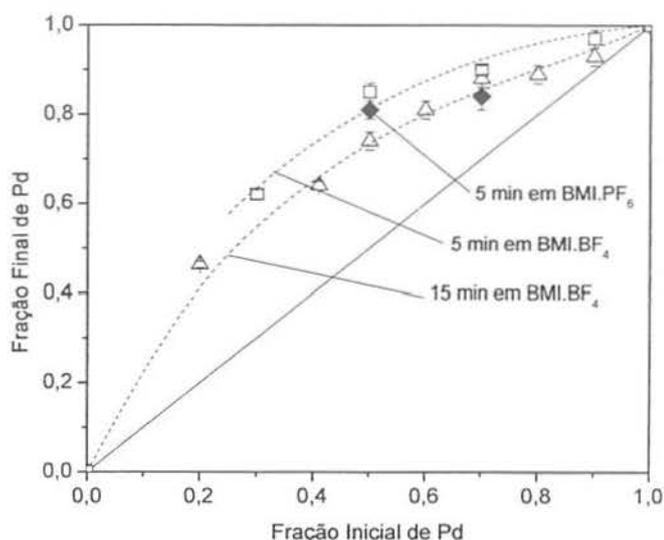


Figura 69. Composição média final das nanopartículas preparadas em BMI.BF₄ por (□) 5 minutos e (■) por 15 minutos de exposição ao hidrogênio, e (◆) nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ por 5 minutos de exposição ao H₂, calculada pela lei de Vegard.

A Figura 70 apresenta o tamanho médio das nanopartículas calculados pela equação de Scherrer (equação 17, sessão 1.1). O tamanho médio das nanopartículas parece não depender significativamente da sua composição. O tamanho médio encontrado foi de $(9,1 \pm 0,8)$ nm.

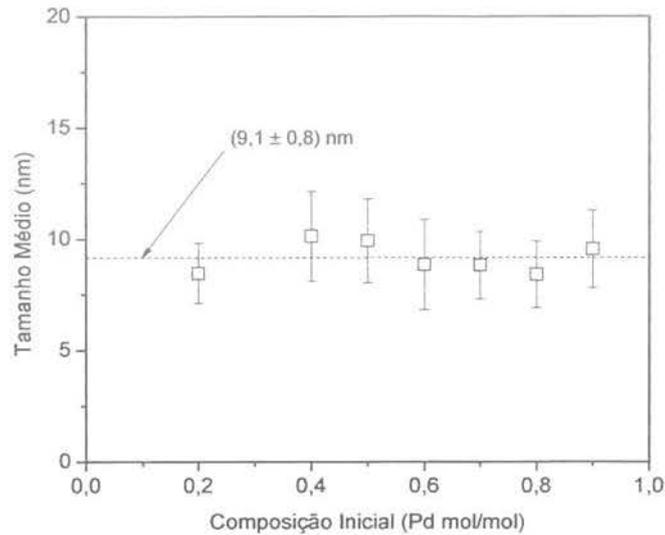


Figura 70. Tamanho médio de nanopartículas bimetalicas de $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ preparadas em BMI.BF_4 por 15 minutos de exposição ao H_2 calculado pela fórmula de Scherrer.

O refinamento dos XRD revelou tensão residual nas estruturas em função da composição. Os dados refinados são apresentados na Figura 71 para nanopartículas preparadas em BMI.BF_4 por 15 minutos de exposição a hidrogênio molecular. A aplicação da equação de Williamson-Hall (equação 19, sessão 1.1) aos dados obtidos pelo refinamento obtém-se a Figura 71. Os dados obtidos, embora, não sejam conclusivos, revelam uma tensão residual nas nanopartículas dependente da relação Pd/Rh.

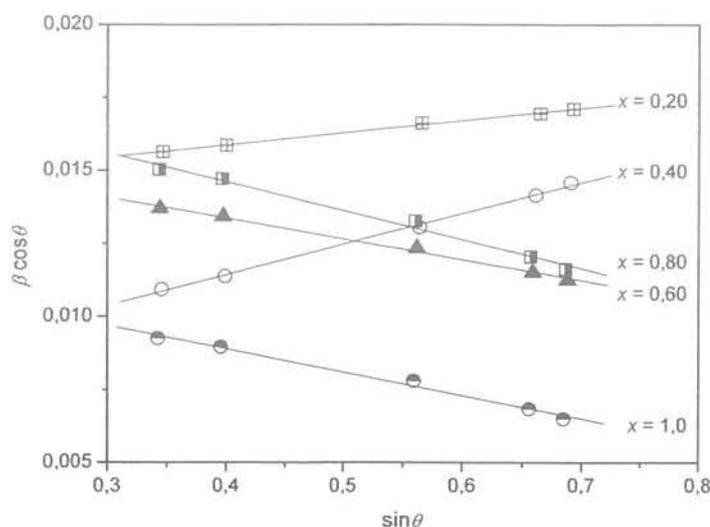


Figura 71. Gráfico de Williamson-Hall para nanopartículas bimetálicas Pd_xRh_{1-x}(0) preparadas pela redução dos cloretos metálicos dissolvidos em BMI.BF₄ por 15 minutos a 75 °C e a 5 bar de H₂. Legenda: (⊠) x = 0,20, (○) x = 0,40, (▲) x = 0,60, (■) x = 0,80 e (●) x = 1,0.

Os dados obtidos por ajuste linear no gráfico de Williamson-Hall são apresentados na Tabela 15. Embora o tamanho de partícula calculado pelo refinamento dos dados experimentais não apresente boa coerência, a tensão residual calculada aparentemente depende da composição média nas nanopartículas.

Tabela 15. Coeficientes linear ($\lambda K/L$) e angular (η) obtidos por ajuste linear para os dados experimentais do gráfico de Williamson-Hall (Figura 71) para os resultados obtidos por difração de raios-x de pó das nanopartículas Pd_xRh_{1-x}(0).

x (%)	$K \lambda/L (10^{-3})$	$\eta (10^{-3})$	R ^[a]
20	14,2 ± 0,1	4,2 ± 0,1	> 0,99
40	7,2 ± 0,2	10,5 ± 0,3	> 0,99
60	16,2 ± 0,2	-7,1 ± 0,3	> 0,99
80	18,6 ± 0,4	-9,9 ± 0,6	0,99
100	12,1 ± 0,2	-8,0 ± 0,4	0,99

^[a] Coeficiente de correlação.

A TEM de nanopartículas bimetálicas Pd_xRh_{1-x}(0) é apresentada na Figura 73. A micrografia apresenta um aglomerado de nanopartículas com tamanho entre 50-60 nm.

O mesmo padrão foi observado em toda a tela. A micrografia de nanopartículas $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ preparadas em BMI.BF_4 por 5 min de exposição ao H_2 . A Figura 74 apresenta um micrografia de nanopartículas preparadas em BMI.BF_4 por 90 min de exposição ao H_2 . A comparação entre as duas micrografias revela que o aumento do tempo de exposição ao H_2 provocou a aglomeração sensível das nanopartículas. Os tamanhos médios das nanopartículas preparadas em 5 minutos e 90 minutos calculados pela equação de Scherrer são $(8,1 \pm 1,6)$ nm e $(7,1 \pm 2,0)$ nm, respectivamente.

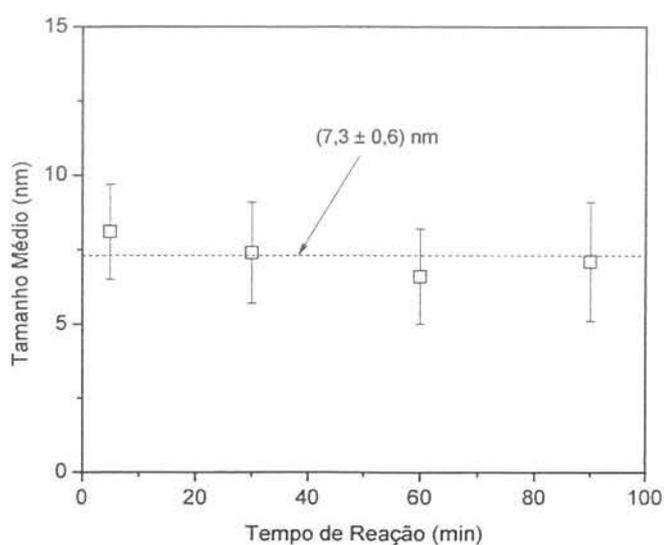


Figura 72. Tamanho médio das nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ (composição inicial) preparadas em BMI.BF_4 em tempos diferentes de reação.

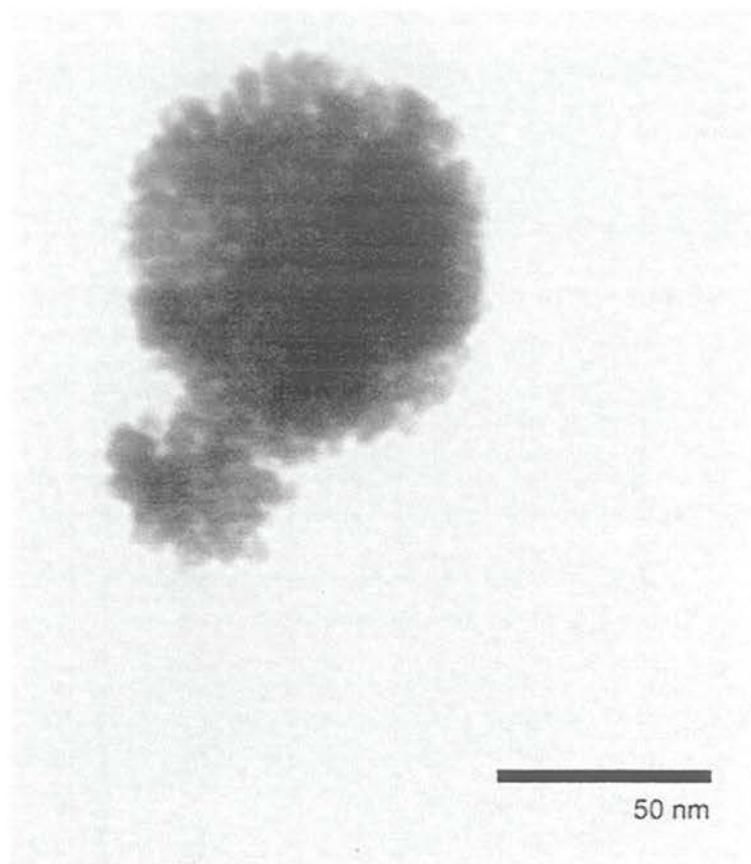


Figura 73. Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) de nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ (composição inicial) preparadas em BMI.BF_4 por 5 minutos de exposição ao hidrogênio.

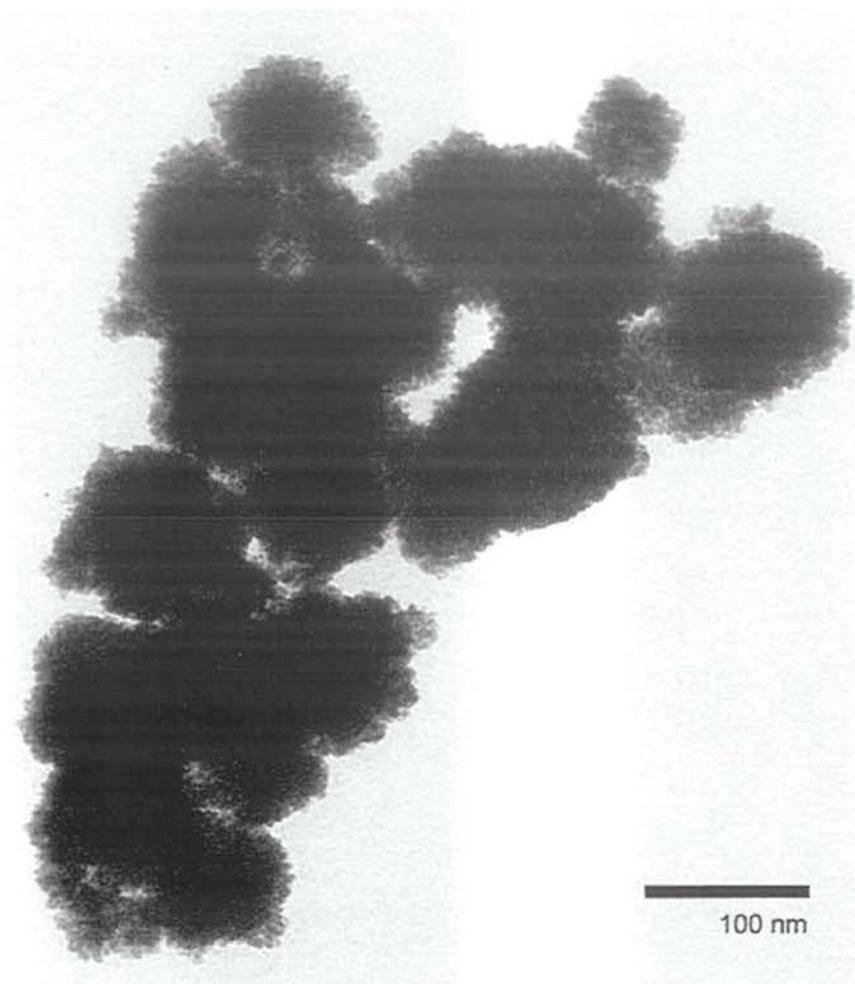
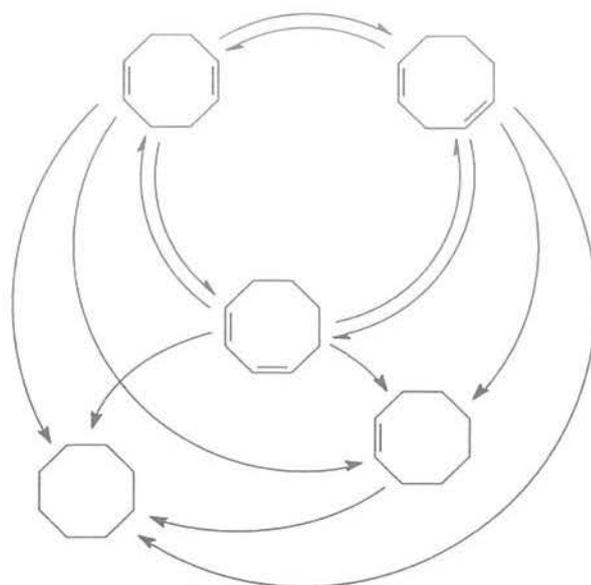


Figura 74. Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) de nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ (composição inicial) preparadas em BMI.BF_4 por 90 minutos de exposição ao hidrogênio.

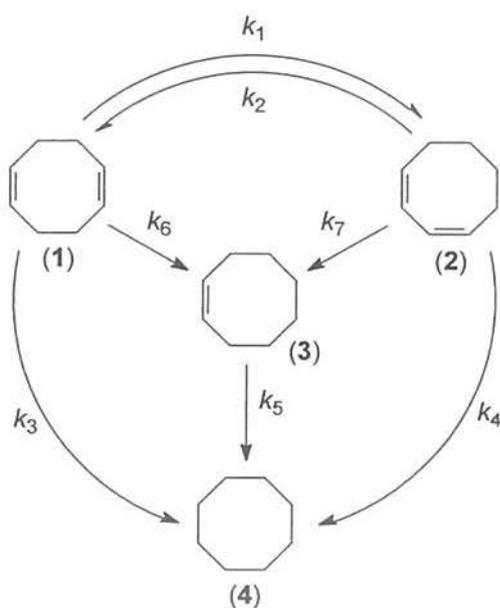
3.2 Hidrogenação de 1,5-Ciclo-octadieno

O mecanismo geral de hidrogenação parcial de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ pode ser representado pelo Esquema 4. Testes catalíticos preliminares revelaram que a concentração relativa de 1,4-ciclo-octadieno no meio reacional é inferior a 3%, indicando que a taxa de formação deste isômero é significativamente baixa comparada com as demais etapas do mecanismo.



Esquema 4

Se a presença de 1,4-ciclo-octadieno puder ser desconsiderada, o mecanismo apresentado no Esquema 4 pode ser significativamente simplificado, conforme o Esquema 5. Como os resultados preliminares indicasse também um perfil de primeira ordem para todas as etapas da reação, o mecanismo do Esquema 5 foi resolvido analiticamente admitindo-se que todas as etapas são de primeira ordem.



Esquema 5

Para um sistema operando em batelada a volume constante, o balanço material e as taxas de variação das componentes podem ser combinadas e expressas pelas equações diferenciais 58-60 e pela equação 61.

$$\frac{d}{dt}C_1 = -(k_1 + k_3 + k_6)C_1 + k_2C_2 \quad (58)$$

$$\frac{d}{dt}C_2 = -(k_2 + k_4 + k_7)C_2 + k_1C_1 \quad (59)$$

$$\frac{d}{dt}C_3 = -k_5C_3 + k_3C_1 + k_4C_2 \quad (60)$$

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = C_5 \quad (61)$$

O Apêndice C apresenta detalhadamente a resolução analítica do mecanismo de reação do Esquema 5. Por economia de espaço, é preferível apresentar as equações integradas em função de outras funções internas da resolução analítica geradas a partir das constantes cinéticas k_i . Os parâmetros a (equação 35.2) e b (equação 35.3) são usados para a expressão das constantes k_8 (equação 64), k_9 (equação 65) e C_6 (equação 66).

$$b = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_6 + k_7 \quad (62)$$

$$c = (k_1 + k_3 + k_6)(k_2 + k_4 + k_7) - k_1k_2 \quad (63)$$

$$k_8 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (64)$$

$$k_9 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (65)$$

$$C_6 = C_5 \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_9}{k_9 - k_8} \quad (66)$$

Como o mecanismo do Esquema 5 é composto exclusivamente por etapas de primeira ordem, é possível normalizar as concentrações C_i e trabalhar com as suas frações relativas C_i^* , definidas pelas equações 133-136. As equações 58-60 integradas e

normalizadas de acordo com as equações 133-136 são expressas pelas equações 67-136 em função das constantes k_i ($i = 1..6$).

$$C_1 = C_6 e^{k_4 t} + (C_5 - C_6) e^{k_9 t} \quad (67)$$

$$C_2 = C_6 \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_8}{k_2} e^{k_4 t} + (C_5 - C_6) \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_9}{k_2} e^{k_9 t} \quad (68)$$

$$C_3 = C_6 \left[\frac{k_3}{k_5 + k_8} + \frac{k_4}{k_5 + k_8} \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_8}{k_2} \right] (e^{k_4 t} - e^{-k_5 t}) + (C_5 - C_6) \left[\frac{k_3}{k_5 + k_9} + \frac{k_4}{k_5 + k_9} \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_9}{k_2} \right] (e^{k_9 t} - e^{-k_5 t}) \quad (69)$$

O método numérico desenvolvido para a determinação das constantes cinéticas é apresentado no fluxograma da Figura 97. O método consiste em encontrar a melhor combinação de valores a partir de um valor inicial. Para todos os testes de hidrogenação do 1,5-ciclo-octadieno, as constantes cinéticas foram otimizadas até uma variação de 2 % a partir do valor inicial. Este método não leva em consideração o efeito de tempo, mas apenas a seletividade do sistema em função da coordenada de reação, devido a problemas de transferência de massa e de baixa reprodutibilidade da atividade.

Para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno, a coordenada de reação pode ser expressa como a conversão de hidrogênio ou o consumo de ligações duplas. A taxa de transformação global usada neste capítulo é definida pela equação 70.

$$CR = \frac{1}{2} \frac{C_3 + 2C_4}{C_1 + C_2 + C_3 + C_4} \quad (70.1)$$

$$CR = \frac{C_3^* + 2C_4^*}{2} \quad (70.2)$$

Os testes de hidrogenação do 1,5-ciclo-octadieno foram realizados em regime heterogêneo a 75 °C e 5 bar utilizando nanopartículas bimetálicas Pd_xRh_{1-x}(0) como catalisador, preparadas conforme o procedimento descrito na seção 3.1. Os dados experimentais são expressos em termos da concentração relativa dos componentes pela CR da reação.

A atividade destas nanopartículas bimetálicas na reação de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno aumenta com a razão Rh/Pd, conforme é a Figura 75. A Figura 76 apresenta os dados experimentais de rendimento em função da coordenada de reação e as curvas ajustadas numericamente para as reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno por $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ preparadas em $\text{BMI}.\text{BF}_4$ por 15 minutos de exposição a hidrogênio molecular.

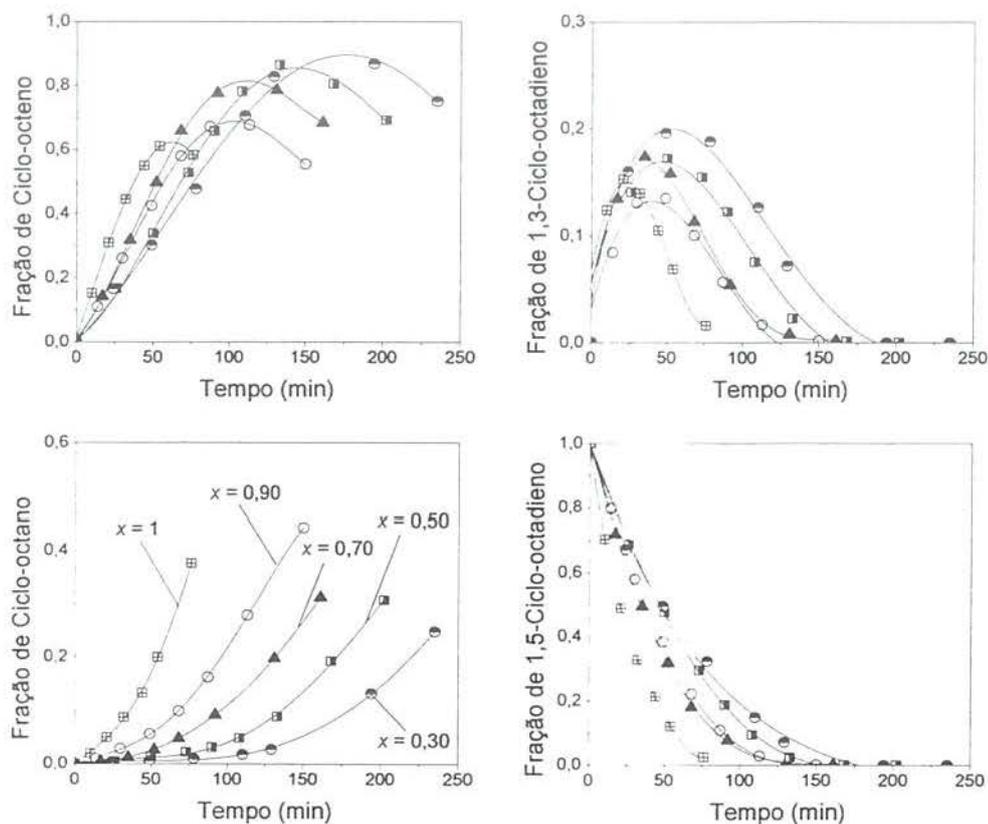


Figura 75. Hidrogenação de 1,5-COD com nanopartículas preparadas em 15 min em BF_4 (atividade).

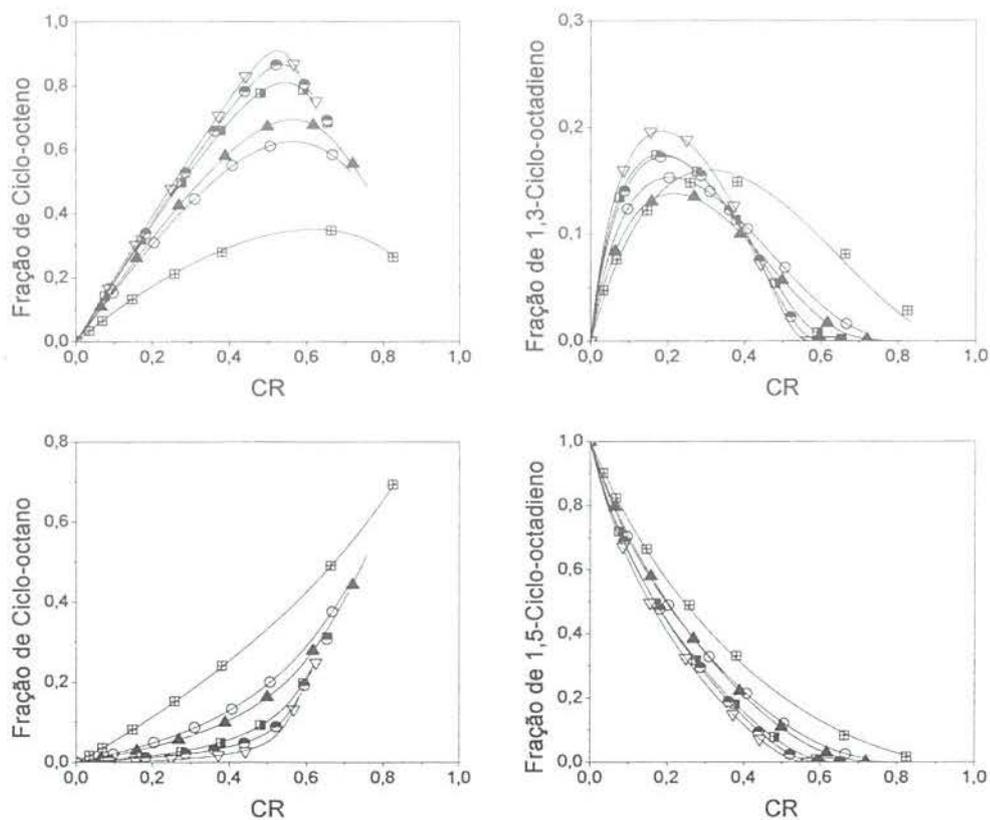


Figura 76. Rendimento das reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $Pd_xRh_{1-x}(0)$ preparadas em $BMI.BF_4$ a $75\text{ }^\circ\text{C}$ e 5 bar por 15 minutos. Legenda: (\boxplus) $x = 0$, (\circ) $x = 0,30$, (\blacktriangle) $x = 0,50$, (\boxplus) $x = 0,70$, (\bullet) $x = 0,90$, (∇) $x = 1$.

A Tabela 16 apresenta as constantes cinéticas otimizadas pelo algoritmo numérico para os dados experimentais obtidos para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno por nanopartículas bimetálicas de $Pd_xRh_{1-x}(0)$ com diferentes composições preparadas em $BMI.BF_4$ por 15 minutos de exposição a hidrogênio molecular. Na Figura 77 estas constantes podem ser visualizadas graficamente. A medida que o teor de Pd inicial aumenta, a constante k_1 de isomerização e as constantes k_6 e k_7 de hidrogenação parcial do ciclo-octadieno a ciclo-octeno (do Esquema 5) aumentam significativamente.

Tabela 16. Constantes cinéticas k_i ($i = 1..7$) relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisadas por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}$ preparadas em BMI.BF_4 por 15 minutos de exposição a hidrogênio molecular, de acordo com a equação química abaixo.^[a]



x' (%)	x (%)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_6	k_7
0	0	2	1,8	0,79	1,3	1,5	2
30	-	4,1	2,6	0,33	0,7	3	9,3
50	74 ± 2	5,4	2,7	0,31	1,8	5,3	14
70	88 ± 2	12	2,6	0,14	0,73	7	29
90	93 ± 2	22	1,2	0,3	1,5	14	54
1	1	51	0,5	0,3	1,5	27	110

^[a] Condições reacionais: 0,3 mmol de (Pd + Rh), 5 mL de BMI.BF_4 , 75 °C, 5 bar de hidrogênio e 15 min de reação.

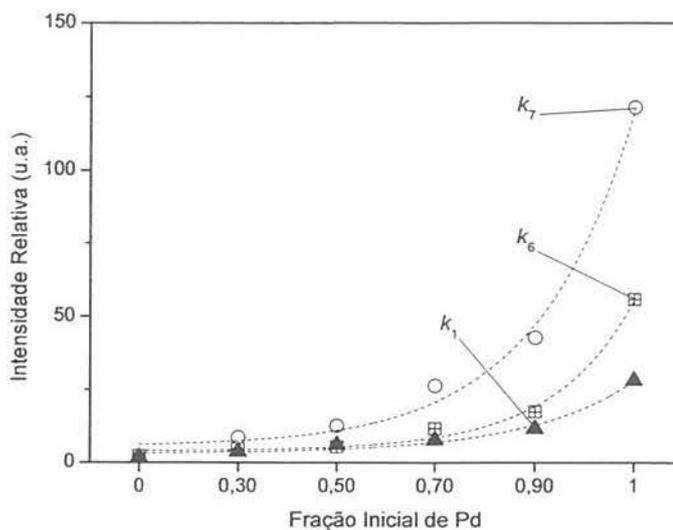


Figura 77. Constantes cinéticas relativas das nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ na hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno com a variação da composição inicial do sistema preparadas em BMI.BF_4 por 15 minutos de exposição ao hidrogênio. Legenda: (\blacktriangle) k_1 , (\triangle) k_2 , (\blacktriangleleft) k_3 , (\bullet) k_4 , (\circ) k_5 , (\boxplus) k_6 , (\blacklozenge) k_7 .

A Figura 78 apresenta um perfil relativo das constantes cinéticas da hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ e de $\text{Pd}(0)$.

Os dois metais apresentam comportamentos diferenciados. (i) isomerização do 1,5- a 1,3-ciclo-octadieno, (ii) consumo rápido de 1,5- e de 1,3-ciclo-octadieno para a formação preferencial de ciclo-octeno e (iii) baixa seletividade para ciclo-octano. A seletividade das nanopartículas de Rh(0) favorece a hidrogenação direta de 1,5- e de 1,3-ciclo-octadieno em ciclo-octano e a hidrogenação de ciclo-octeno a ciclo-octano.

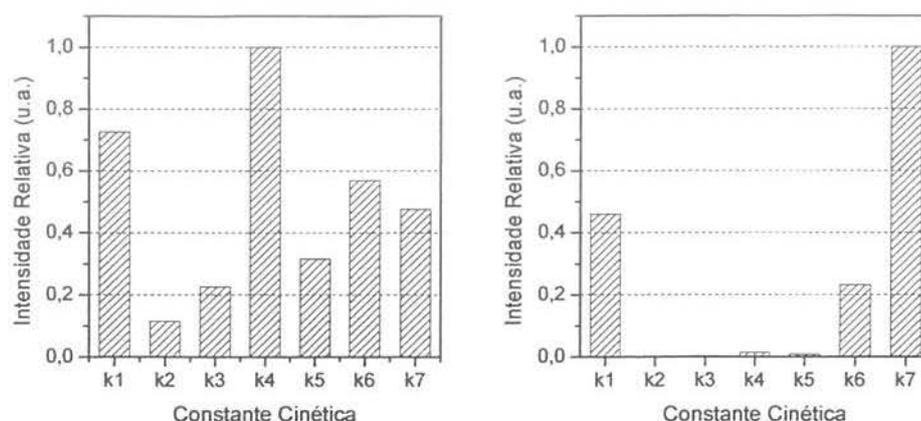
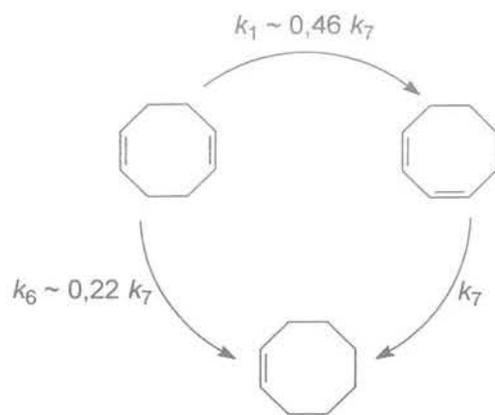


Figura 78. Constantes cinéticas relativas do modelo proposto no Esquema 5 para hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas de Rh(0) (à direita) e por nanopartículas de Pd(0) (à esquerda).

O Esquema 6 apresenta um mecanismo reacional simplificado para hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno por nanopartículas de Pd(0). Neste mecanismo, ocorrem as etapas de isomerização do 1,5- em 1,3-ciclo-octadieno e de hidrogenação parcial dos dienos a ciclo-octeno. A etapa mais rápida é a hidrogenação de 1,3-ciclo-octadieno a ciclo-octeno. As taxas de hidrogenação parcial e de isomerização do 1,5-ciclo-octadieno são aproximadamente 22 % e 46 % da taxa de hidrogenação parcial do 1,3-ciclo-octadieno.



Esquema 6

A hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ preparadas em BMI.BF_4 por 5 minutos é apresentada na Figura 79.

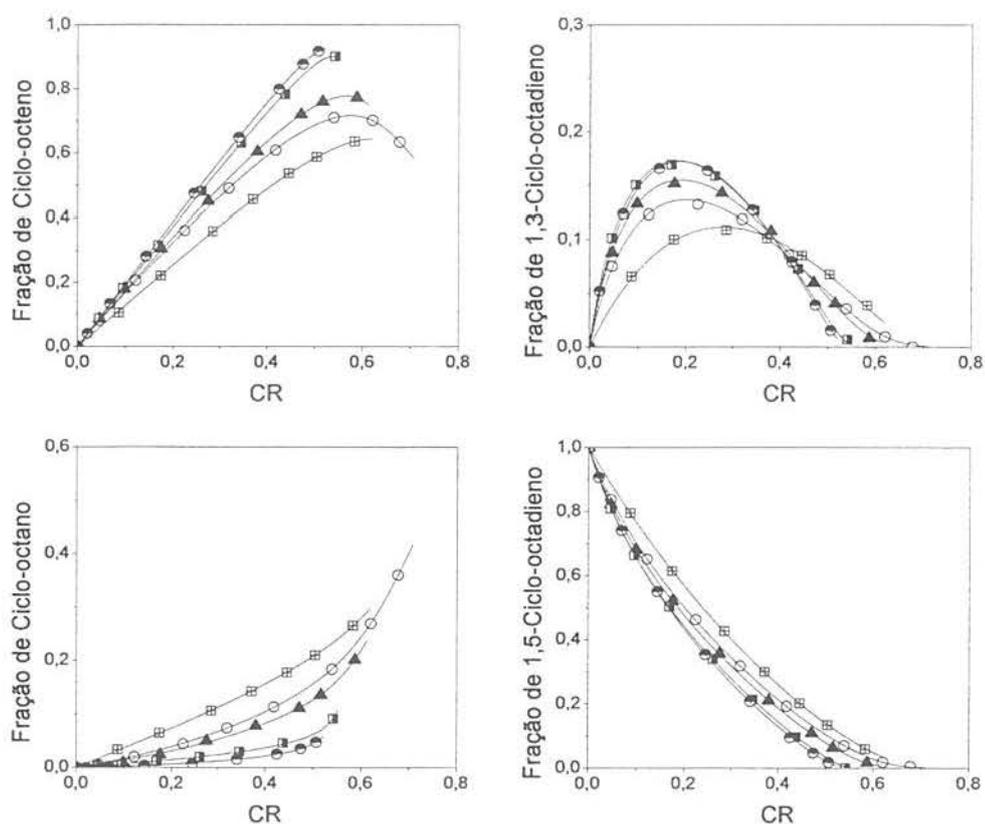
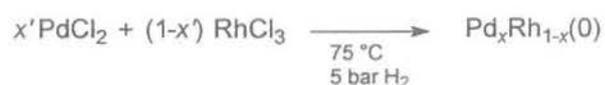


Figura 79. Rendimento das reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}(0)$ preparadas em BMI.BF_4 a 75°C e 5 bar por 5 minutos. Legenda: (\square) $x = 0,30$, (\circ) $x = 0,50$, (\blacktriangle) $x = 0,70$, (\blacksquare) $x = 0,90$, (\bullet) $x = 1$.

O mesmo perfil de seletividade é observado nestas reações, porém com uma seletividade ligeiramente maior em ciclo-octeno, e menor em 1,3-ciclo-octadieno e ciclo-octano. As constantes cinéticas relativas otimizadas numericamente são apresentadas na Tabela 17, e visualizadas na Figura 80.

Tabela 17. Constantes cinéticas relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}$ preparadas em BMI.BF_4 por 5 minutos de exposição a hidrogênio molecular, de acordo com a equação química abaixo.^[a]



x' (%)	x (%)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_6	k_7
30	62 ± 1	5,2	0,89	2	3,1	7,2	16
50	85 ± 2	7,6	2,8	0,32	3,7	6,2	21
70	90 ± 1	16	0,65	1,1	3,2	10	44
90	97 ± 2	31	0,57	0,57	1,5	17	84
1	1	42	0,57	0,35	0,94	25	114

^[a] Condições reacionais: 0,3 mmol de (Pd + Rh), 5 mL de BMI.BF_4 , 75 °C, 5 bar de hidrogênio e 15 min de reação.

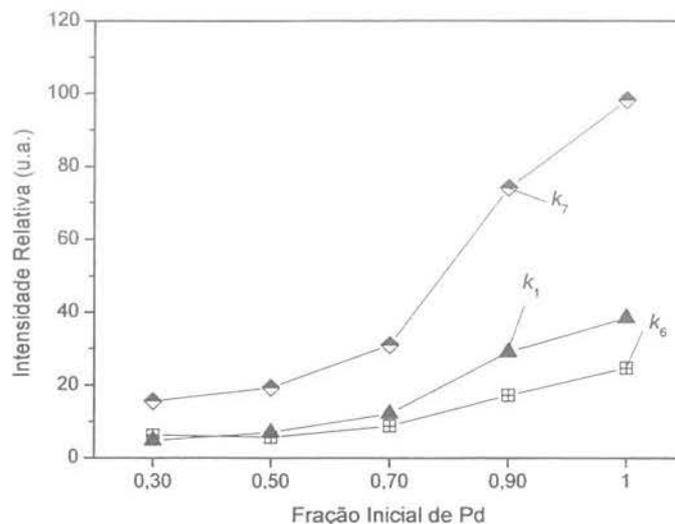


Figura 80. Constantes cinéticas relativas das nanopartículas bimetálicas $Pd_xRh_{1-x}(0)$ na hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno com a variação da composição inicial do sistema preparadas em $BMI.BF_4$ por 5 minutos de exposição ao hidrogênio. Legenda: (▲) k_1 , (△) k_2 , (◄) k_3 , (●) k_4 , (○) k_5 , (⊞) k_6 , (◆) k_7 .

A seletividade destes catalisadores apresenta em relação aos análogos preparados em $BMI.BF_4$ por 15 minutos, um caráter de Pd mais acentuado. Ou seja, as propriedades catalíticas das nanopartículas bimetálicas $Pd_xRh_{1-x}(0)$ são uma combinação das propriedades catalíticas das nanopartículas de Pd(0) e de Rh(0). As nanopartículas $Pd_xRh_{1-x}(0)$ preparadas em $BMI.BF_4$ por 5 minutos de reação apresentam propriedades catalíticas mais parecidas com aquelas das nanopartículas de Pd(0) do que aquelas preparadas com 15 minutos de reação.

Os rendimentos obtidos nas reações de síntese das nanopartículas indicam que a redução do Pd é praticamente completa após 5 minutos de reação, enquanto que a redução do Rh é sensivelmente mais lenta. Além disso, a fração de Rh nas nanopartículas preparadas em 15 minutos de reação é ligeiramente maior que naquelas preparadas em 5 minutos.

A hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas $Pd_xRh_{1-x}(0)$ preparadas em $BMI.PF_6$ por 5 minutos revelou um comportamento similar ao comportamento exibido por nanopartículas preparadas em $BMI.BF_4$ nas mesmas condições. Contudo, o perfil das curvas de rendimento em função da TTG das reações de hidrogenação sugere propriedades catalíticas com maior caráter de Rh do que aquelas

realizadas usando nanopartículas preparadas em BMI.BF_4 . As constantes cinéticas otimizadas numericamente são apresentadas na Tabela 18 e visualizadas na Figura 82, onde fica evidenciado o fato de as constantes cinéticas de hidrogenação parcial e isomerização do 1,5-ciclo-octadieno somente sofrem uma inclinação forte para o caráter Pd em frações de Pd superiores a 90 %.

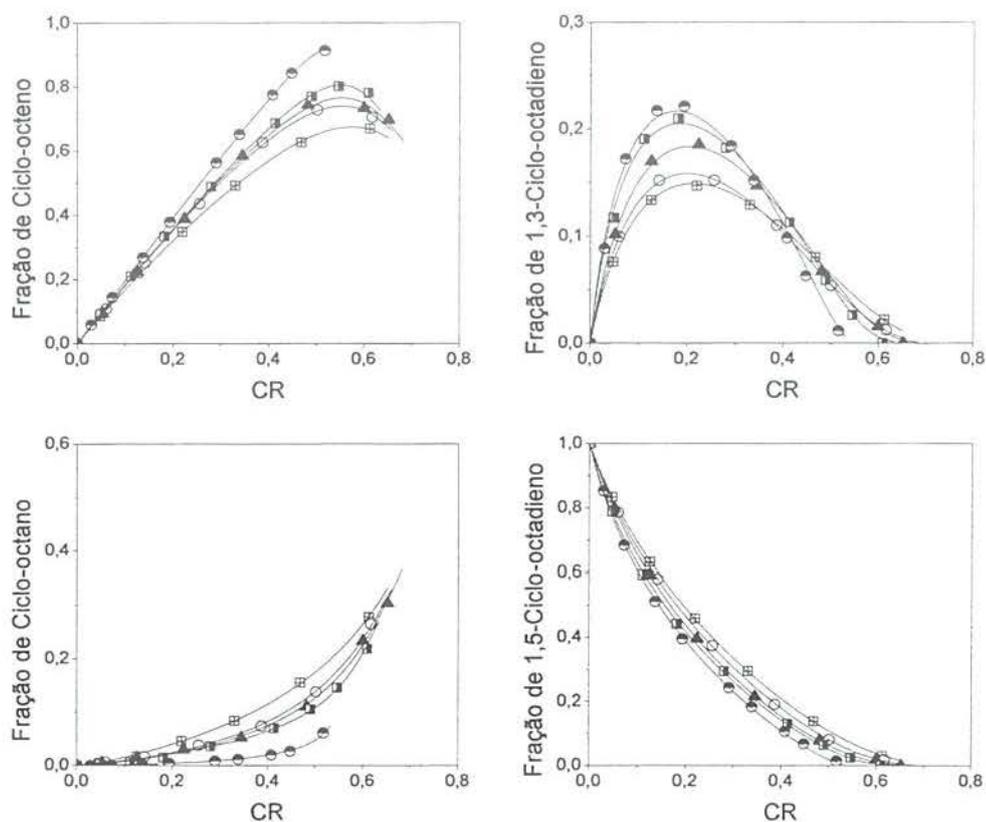
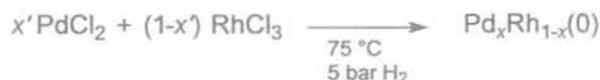


Figura 81. Rendimento das reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}$ preparadas em BMI.PF_6 a 75°C e 5 bar por 5 minutos. Legenda: (\square) $x = 0,30$, (\circ) $x = 0,50$, (\blacktriangle) $x = 0,70$, (\blacksquare) $x = 0,90$, (\ominus) $x = 1$.

Tabela 18. Constantes cinéticas relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}$ preparadas em BMI.PF_6 por 5 minutos de exposição a hidrogênio molecular, de acordo com a equação química abaixo.^[a]



x' (%)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_6	k_7
30	5,5	5,2	0,36	0,96	4,6	11
50	7,2	4,7	0,22	0,57	5,8	15
70	9,4	4,1	0,23	0,55	6,7	17
90	13	3,2	0,18	0,46	6,1	23
1	33	2	0,078	0,21	16	80

^[a] Condições reacionais: 0,3 mmol de (Pd + Rh), 5 mL de BMI.BF_4 , 75 °C, 5 bar de hidrogênio e 15 min de reação.

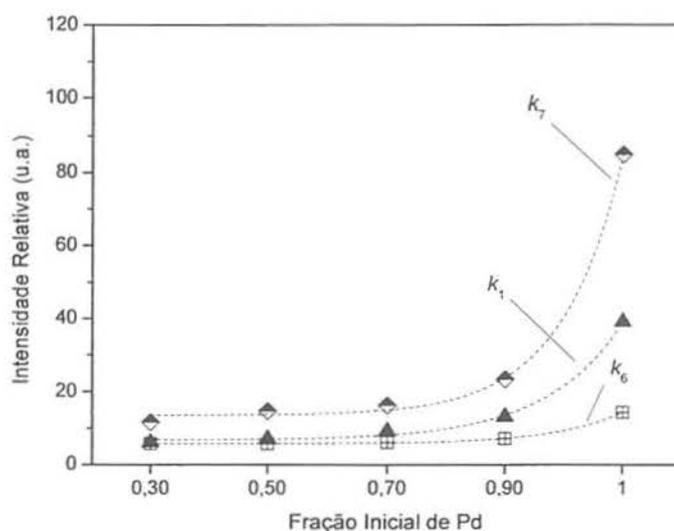


Figura 82. Constantes cinéticas relativas das nanopartículas de Pd-Rh na hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno com a variação da composição inicial do sistema preparadas em BMI.PF_6 por 5 minutos de exposição ao hidrogênio. Legenda: (\blacktriangle) k_1 , (\triangle) k_2 , (\blacktriangleleft) k_3 , (\bullet) k_4 , (\circ) k_5 , (\boxplus) k_6 , (\blacklozenge) k_7 .

A Figura 83 apresenta uma comparação entre as reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas $\text{Pd}(0)$ preparadas em BMI.BF_4 por 5 minutos e 15 minutos e em BMI.PF_6 por 5 minutos. Embora os três sistemas

apresentem comportamentos bastante similares, os resultados sugerem que as nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ apresentam propriedades catalíticas ligeiramente deslocadas em direção às propriedades catalíticas das nanopartículas de Rh(0).

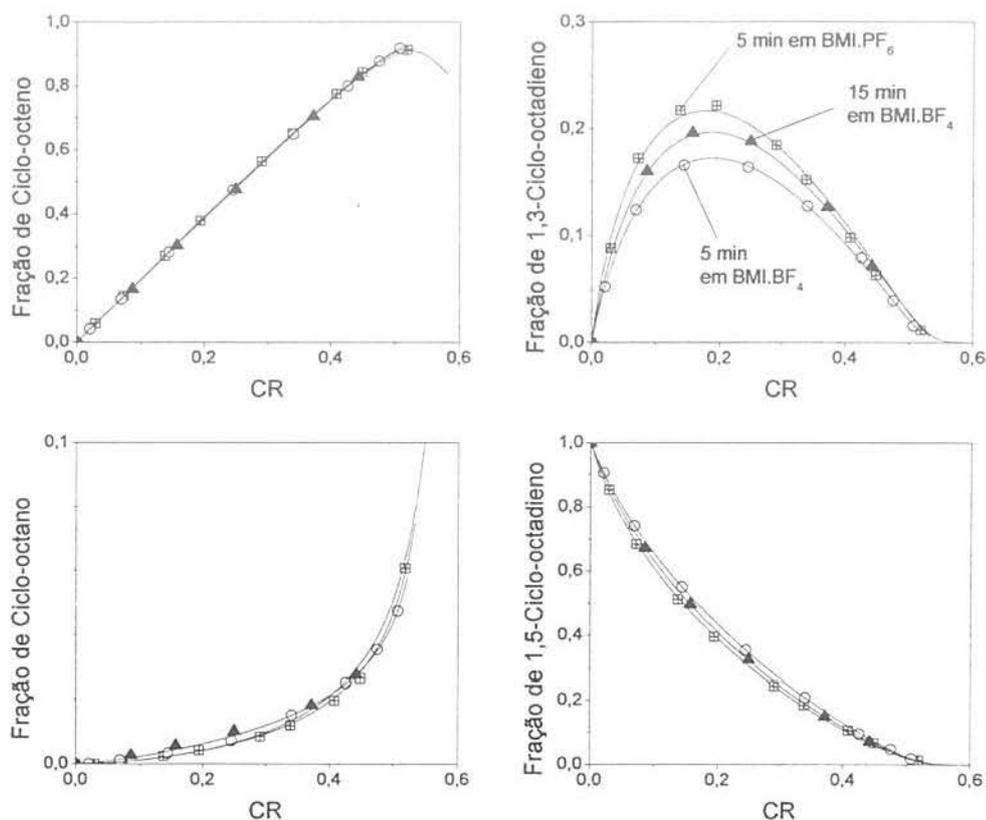


Figura 83. Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0) preparada em diferentes condições reacionais. Legenda: exposição ao hidrogênio de 5 minutos em (⊞) BMI.PF₆ e em (○) BMI.BF₄, e (▲) exposição de 15 minutos em BMI.BF₄.

Reações de hidrogenação do 1,5-ciclo-octadieno catalisadas por nanopartículas de Pd(0) realizadas em diferentes temperaturas revelam que a seletividade do sistema não sofre influência significativa da temperatura entre 40-85 °C. A Figura 84 apresenta as curvas de seletividade destas reações como rendimento em função da TTG. A variação de temperatura em reações catalisadas por nanopartículas bimetálicas Pd_{0,30}Rh_{0,70}(0) revelou um comportamento similar, embora uma seletividade menor em 1,3-ciclo-octeno tenha sido observada, conforme a Figura 85.

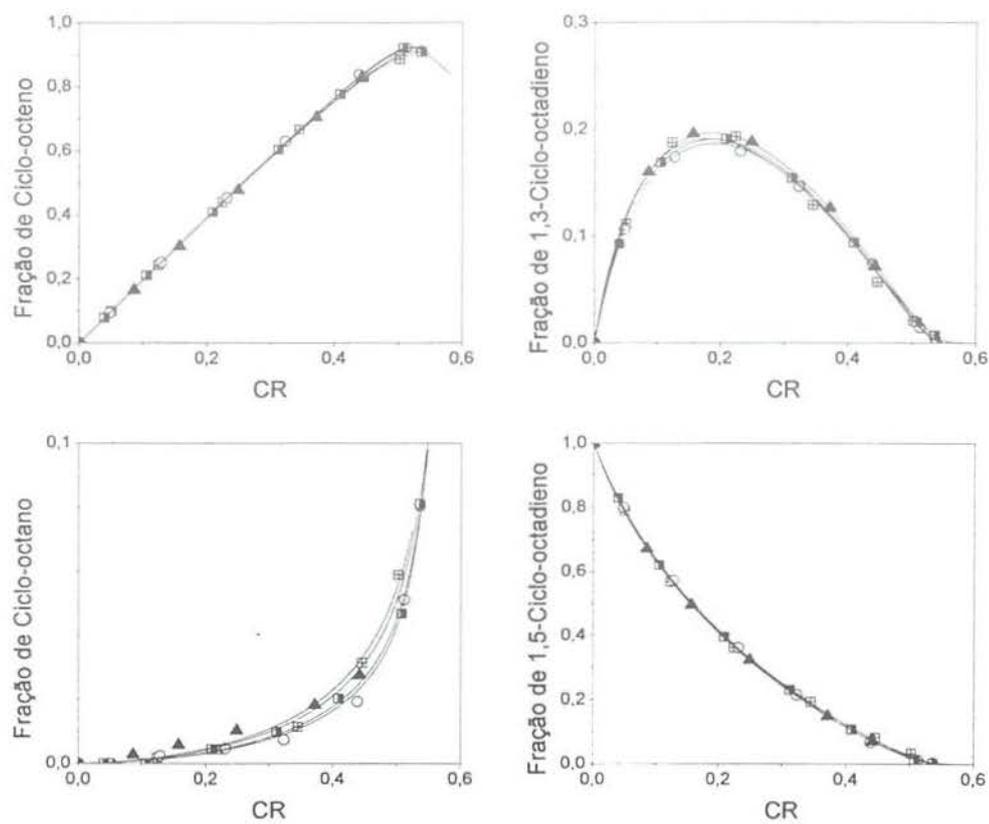


Figura 84. Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno em diferentes temperaturas catalisada por nanopartículas de Pd(0) preparada em diferentes por 15 minutos em BMI.BF₄. Legenda: (⊕) 40 °C, (○) 65 °C, (▲) 75 °C e (■) 85 °C.

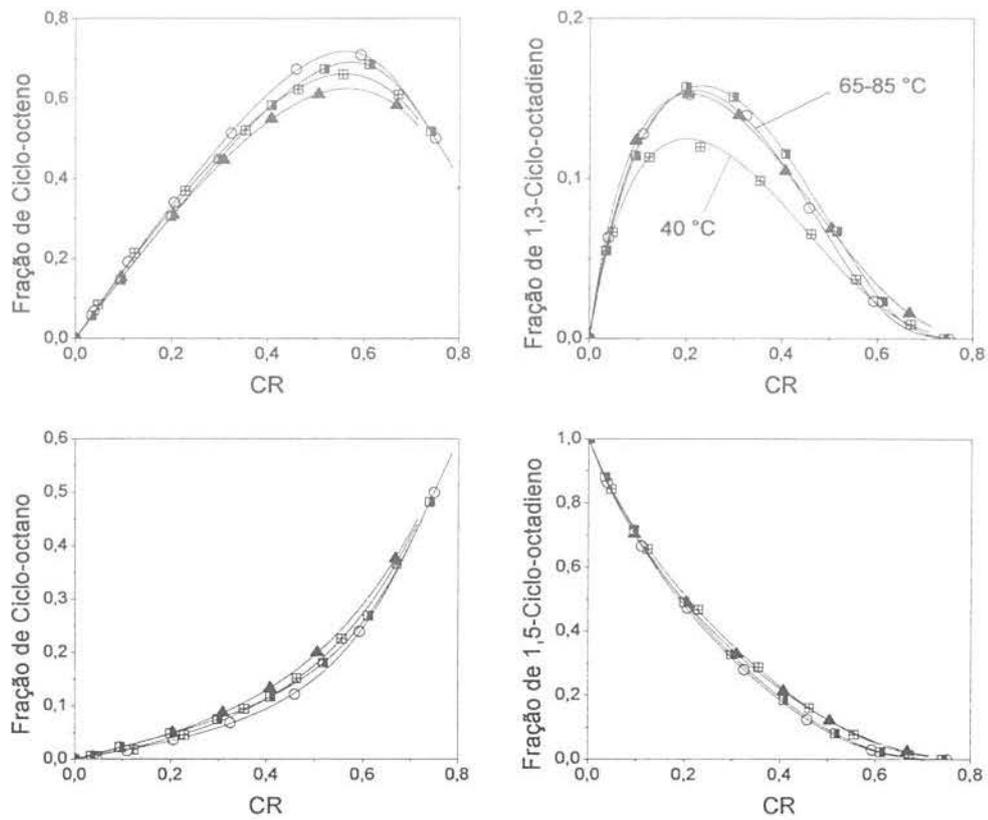


Figura 85. Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno em diferentes temperaturas catalisada por nanopartículas de $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}$ ($x = 0,30$, composição inicial) preparada em diferentes por 15 minutos em BMI.BF_4 . Legenda: (◻) 40 °C, (○) 65 °C, (▲) 75 °C e (◼) 85 °C.

A Tabela 19 apresenta as constantes cinéticas otimizadas numericamente para as reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisadas por nanopartículas bimetalicas de $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$. Os mesmos resultados podem ser melhor visualizados pela Figura 86.

Tabela 19. Constantes cinéticas relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ preparada em BMI.BF_4 por 15 minutos.^[a]

T (°C)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_6	k_7
40	3,51	0,96	0,30	0,34	1,52	12,52
65	5,13	0,39	0,35	0,14	4,22	14,39
75	3,53	0,62	0,33	0,29	2,28	10,30
85	5,15	0,29	0,66	0,29	4,24	13,34

^[a] Condições reacionais: 0,3 mmol de (Pd + Rh), 5 mL de BMI.BF_4 , 75 °C, 5 bar de hidrogênio e 15 min de reação.

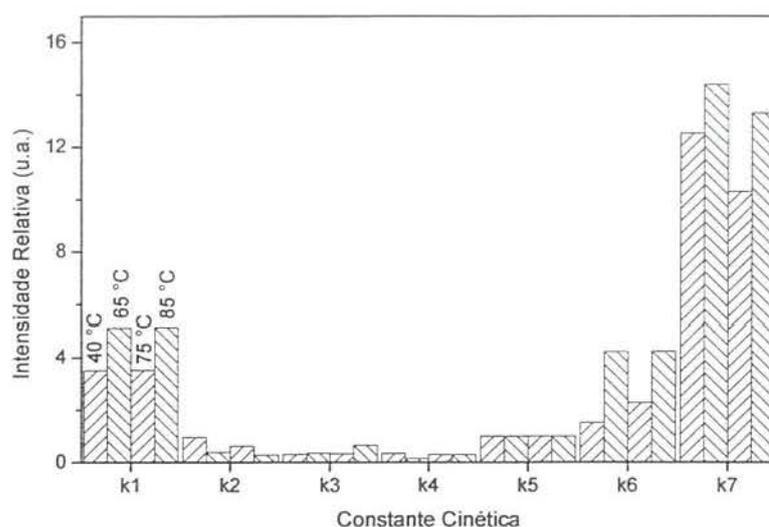


Figura 86. Constantes cinéticas otimizadas numericamente para as curvas de rendimento em função da TTG de reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas de $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ entre 40-85 °C.

Como a redução do Rh é mais lenta que a redução do Pd, foram preparadas nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh(0) em BMI.BF_4 com diferentes tempos de exposição ao H_2 , com o objetivo de avaliar a relação dentre o tempo de reação e a composição das nanopartículas. A Figura 87 apresenta as curvas de rendimento em função da TTG das reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ preparadas em BMI.BF_4 com período de exposição ao H_2 entre 5-90 min.

Os resultados obtidos indicam claramente um aumento do caráter Rh nas propriedades catalíticas das nanopartículas com o aumento do tempo de exposição ao H_2 . As constantes cinéticas otimizadas numericamente para estas reações são apresentadas na Tabela 20, e podem ser melhor visualizadas na Figura 88. Estes resultados indicam claramente que existe um gradiente de composição nas nanopartículas bimetalicas de Pd-Rh(0) entre o centro e a periferia das estruturas. Na seção anterior foram apresentados os resultados indicando que a redução do Pd nestas mesmas condições é completo em 5 minutos e que a redução do Rh é incompleta até 90 minutos.

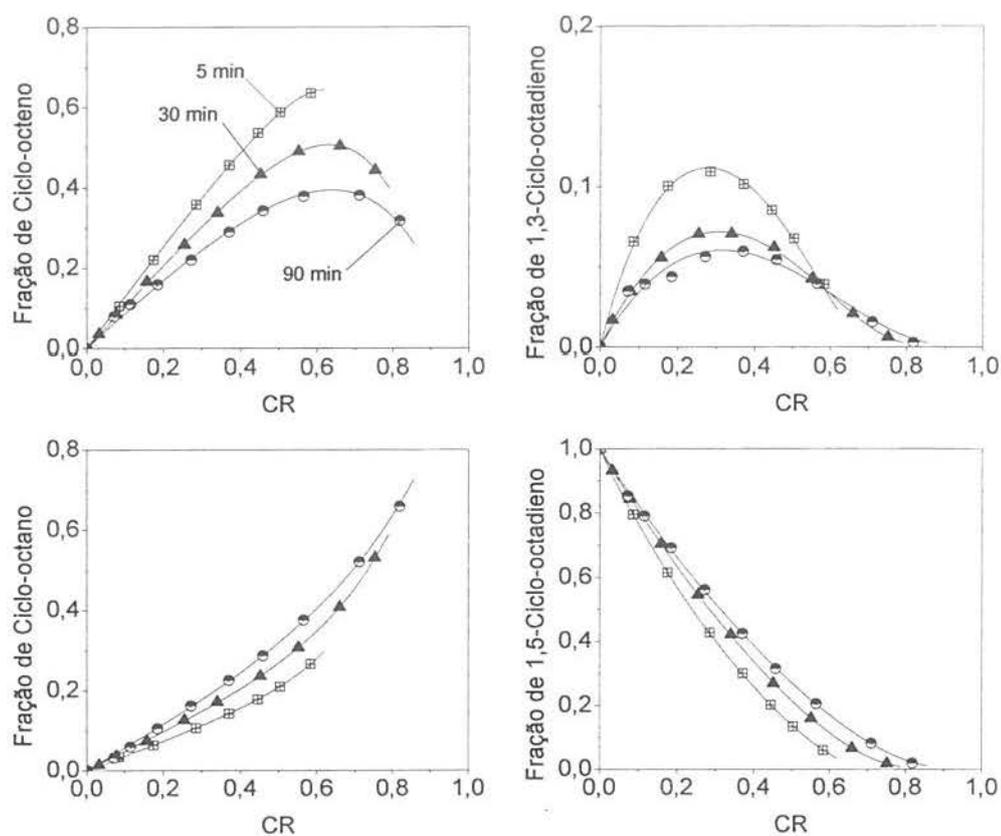


Figura 87. Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetalicas de $Pd_{0,30}Rh_{0,70}(0)$ preparada em $BMI.BF_4$ expostas ao H_2 por (⊠) 5 min, (○) 30 min e (▲) 90 min.

Tabela 20. Constantes cinéticas relativas à k_5 otimizadas numericamente para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ preparada em BMI.BF_4 entre 5-90 minutos.^[a]

t (min)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_6	k_7
5	4,8	0,65	1,9	1,8	6,3	15,6
30	1,9	2,0	1,5	4,4	4,0	5,9
90	1,4	2,9	1,3	5,7	2,6	3,6

^[a] Condições reacionais: 0,3 mmol de (Pd + Rh), 5 mL de BMI.BF_4 , 75 °C, 5 bar de hidrogênio.

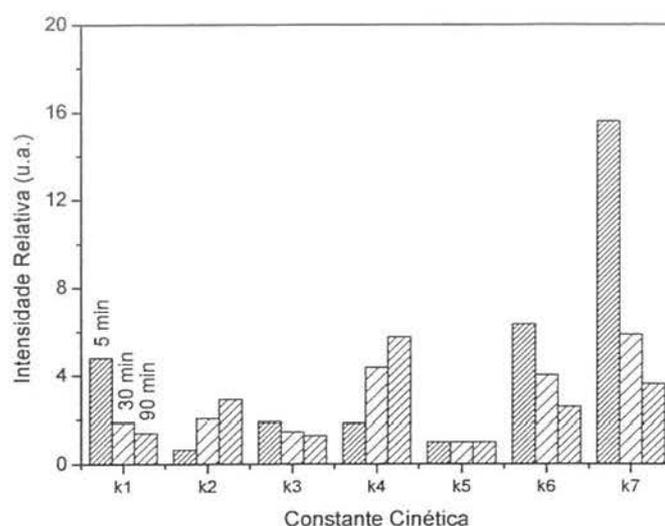


Figura 88. Constantes cinéticas da hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas de $\text{Pd}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}(0)$ preparada em BMI.BF_4 com tempos com exposição ao H_2 .

A hidrogenação de ciclo-hexadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd-Rh(0) evidenciou (i) a formação de benzeno e (ii) a não formação de isômeros. Estes resultados indicam um mecanismo de reação bastante diverso da hidrogenação do 1,5-ciclo-octadieno. A Figura 89 apresenta os resultados obtidos com a hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas Pd-Rh(0) com diferentes composições. Novamente, a formação de ciclo-hexano é favorecida para composições mais ricas em Rh. A formação de ciclo-hexeno e de benzeno são mais favorecidas com o aumento da quantidade de Pd, o que aumenta a taxa de desaparecimento do dieno.

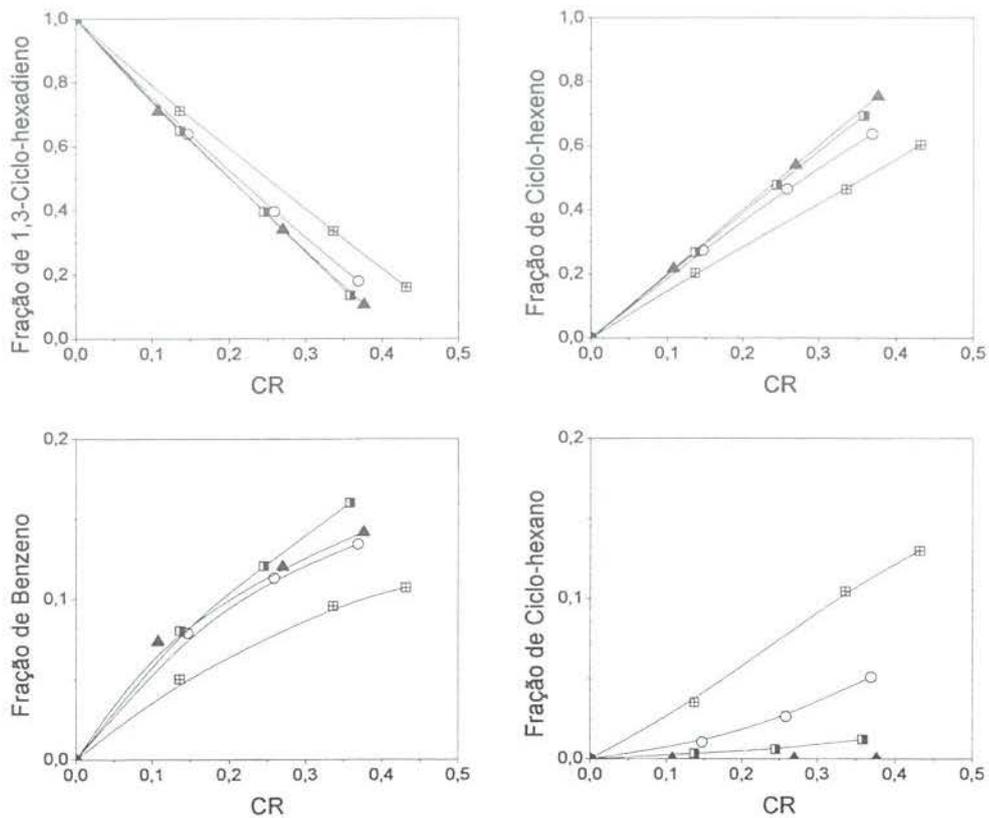


Figura 89. Hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno catalisada por nanopartículas de $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}$ a pressão de constante de 5 bar e 75°C . Legenda: (◻) $x = 0,20$, (○) $x = 0,40$, (▲) $x = 0,60$ e (■) $x = 0,80$.

Também para a hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno, a temperatura não apresentou uma influência significativa na seletividade do sistema. A Figura 90 apresenta o rendimento dos produtos em função da TTG da reação entre $65\text{--}85^\circ\text{C}$. A reação realizada a 65°C aparentemente foi menos seletiva para a formação de benzeno. Este resultado sugere que na presença de hidrogênio e nesta faixa de temperatura, a reação de de-hidrogenação é menos favorecida que a reação de hidrogenação com o abaixamento da temperatura.

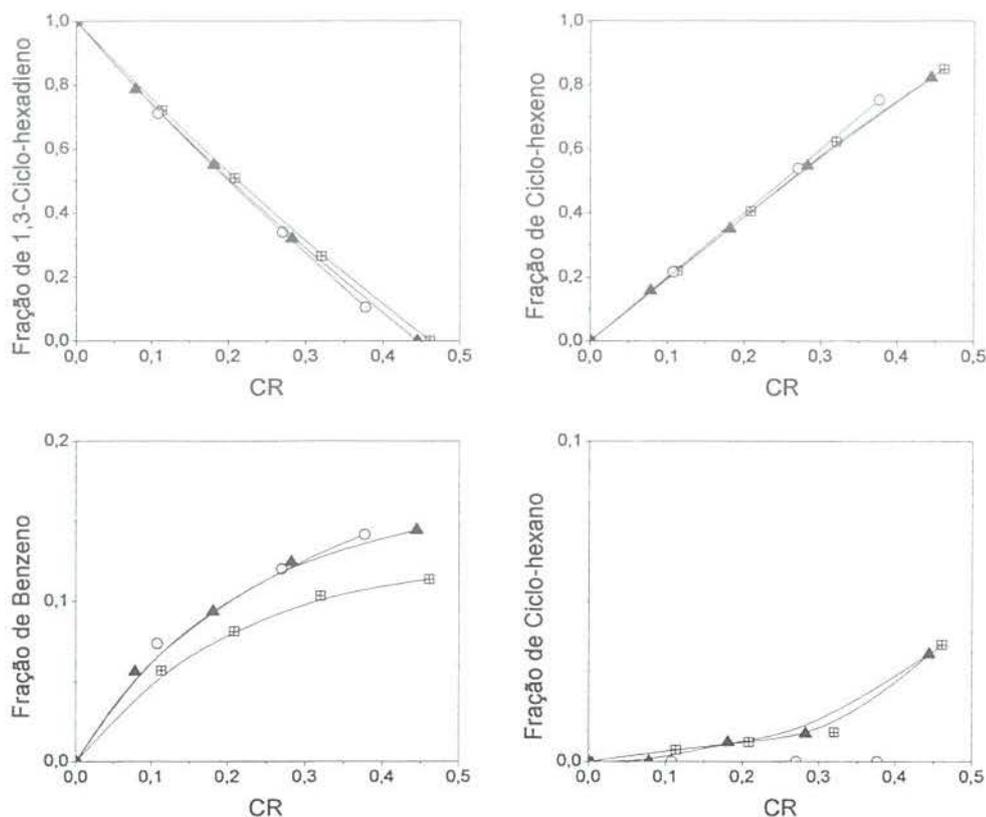


Figura 90. Hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno catalisada por nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh com 60 % de Pd a pressão de constante de 5 bar e a (◻) 65 °C, (○) 75 °C e (▲) 85 °C.

A hidrogenação de 1,4-ciclo-hexadieno foi testada sem pressão de H₂. a temperatura de 75 °C a reação não ocorre, senão em taxas muito baixas. A 120 °C, porém, a reação se processa em taxa comparável às demais reações de hidrogenação (Figura 91). Neste caso, a seletividade da reação em benzeno e ciclo-hexeno foi significativamente mais elevada que nas reações de hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno. Embora uma relação direta entre estas reações não possa ser estabelecida, estes dados podem ser encarados como resultados preliminares para o desenvolvimento de uma nova reação de sonda química para a determinação de propriedades catalíticas de nanopartículas de metais de transição.

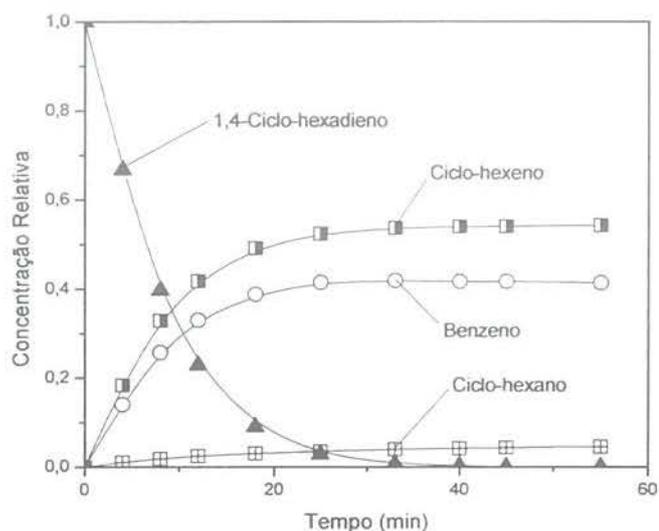


Figura 91. Hidrogenação de 1,4-ciclo-hexadieno com nanopartículas de Pd-Rh com fração inicial de 80 % de Pd.

Com o objetivo de estender o estudo de nanopartículas bimetálicas de Pd e Rh foi proposta a obtenção de nanopartículas do tipo *core-shell*. Conforme foi descrito no Capítulo 2, a redução de Pd(acac)₂ não ocorre em BMI.BF₄ a 40 °C. Por isso, foi experimentada a redução de Pd(acac)₂ por H₂ (5 bar) nestas condições em presença de nanopartículas de Rh(0), previamente preparadas. As nanopartículas forma isoladas com alto rendimento (> 99 %) e usada como catalisador na hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno. Neste caso, houve a formação do isômero 1,4- ciclo-octadieno em até 10 % (quantidade relativa máxima). Contudo, somando a quantidade do isômero 1,4- à do isômero 1,3- ciclo-octadieno foi traçado o perfil de reação com o rendimento em função da CR da reação, conforme a Figura 92. O ajuste das curvas pelo algoritmo descrito no Capítulo 3, sugere um comportamento diverso daquele observado para nanopartículas bimetálicas homogêneas de Pd_xRh_{1-x}(0). A Figura 93 apresenta uma relação entre as constantes cinéticas do Pd(0), do Rh(0) e das nanopartículas (Rh)*core*-(Pd)*shell* para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno.

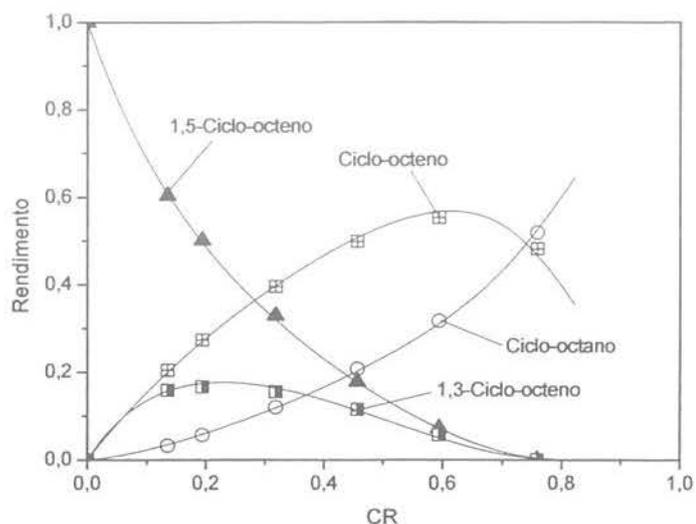


Figura 92. Hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno catalisada por nanopartículas bimetalicas (Rh)*core*-(Pd)*shell*.

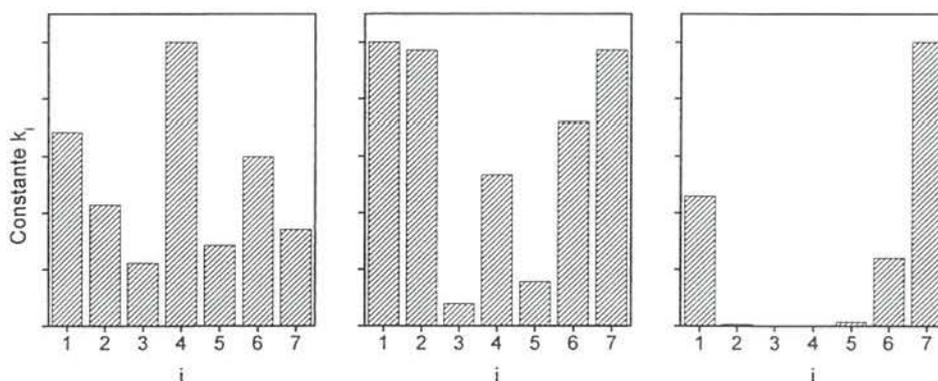


Figura 93. Constantes cinéticas para nanopartículas de Rh(0) (esquerda) e Pd(0) de (direita) e para nanopartículas (Rh)-*core*-(Pd)-*shell* (centro).

Pelo mesmo procedimento, foi experimentada a obtenção de nanopartículas bimetalicas (Pd)*core*-(Co)*shell*. O principal interesse nestas composições com metais com propriedades magnéticas é que nanopartículas devem apresentar propriedades magnéticas únicas, devidas às interações intermetálicas entre os dois metais na escala nanométrica. A análise de difração de raios-x de pó (Figura 94) das nanopartículas revelaram a presença de Co(0) com empacotamento cfc, típico de Co(0) em cristais de tamanho reduzido. A histerese observada na magnetização e desmagnetização induzida (Figura 95) com variação do campo das nanopartículas sugere uma estrutura

nanoparticuladas de duas fases, e não a mistura de dois metais nanoparticulados preparados separadamente e misturados.

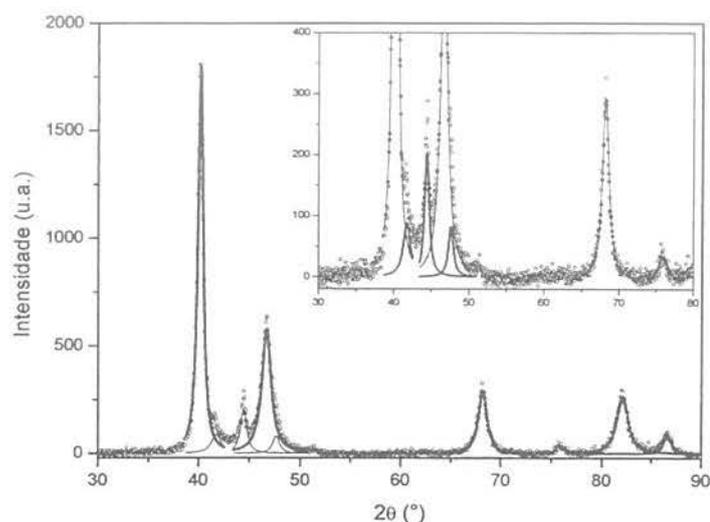


Figura 94. Difratoograma de nanopartículas (Pd)*core*-(Co)*shell*.

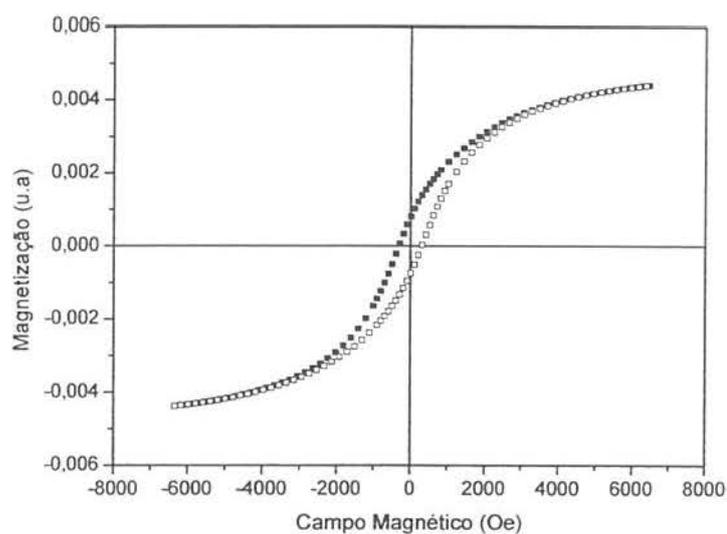


Figura 95. Magnetização de nanopartículas (Pd)*core*-(Co)*shell*.

Estes resultados indicam que a preparação de nanopartículas bimetálicas *core-shell* pode ser realizada pela redução de um sal metálico sobre as nanopartículas de outro metal, de forma controlada, com a escolha adequada do líquido iônico e das condições reacionais. A simplicidade e a eficiência deste protocolo devem ser

aproveitadas para o estudo das propriedades óptica, magnéticas e catalíticas de nanopartículas bimetálicas com combinações de metais de transição.

3.3 Conclusões Parciais

O método para síntese de nanopartículas de Rh(0) e Pd(0) em líquidos iônicos descrito nos capítulos Capítulo 1 e Capítulo 2 foi estendido para a obtenção de nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh(0). As nanopartículas foram sintetizadas pela redução concomitante dos respectivos cloretos metálicos em BMI.X ($X = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) por hidrogênio molecular, em diferentes reações de Pd(II)/Rh(III). A caracterização físico-química por XRD e TEM revelou que as nanopartículas apresentam uma única fase, podendo ser descritas como ligas metálicas. Além disso, foi observado que a composição média das nanopartículas pode ser regulada mediante controle das condições reacionais, especialmente da razão inicial de Pd(II)/Rh(III), do tempo de exposição ao H_2 e do líquido iônico, e que o tamanho das nanopartículas, calculado pela fórmula de Scherrer, é independente da composição média das nanopartículas.

A reação de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno foi utilizada como sonda química para o estudo das propriedades catalíticas das nanopartículas bimetálicas. Os resultados obtidos indicam variações evidentes na atividade e na seletividade das nanopartículas em função de sua composição média. Foi observado que um teor mais elevado de Pd favorece (i) um aumento na taxa de formação do intermediário monossaturado, em função da diminuição da taxa de formação do produto saturado, e (ii) um aumento na taxa de formação do isômero 1,3-ciclo-octadieno, devido ao aumento da taxa de isomerização do 1,5- a 1,3-ciclo-octadieno e à diminuição da taxa de hidrogenação completa dos dienos no produto saturado. Um mecanismo de reação de primeira ordem foi proposto a fim de ajustar as curvas de rendimento em função da CR da reação e relacionar as constantes cinéticas da reação com a composição do catalisador.

Por fim foi verificado que as nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh(0) promovem a de-hidrogenação de ciclo-hexadieno, formando benzeno e ciclo-hexeno em rendimentos elevados, a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e sem a presença de H_2 . Na presença de H_2 , a de-hidrogenação também ocorre, porém a uma taxa de formação comparável às taxas de hidrogenação das espécies insaturadas presentes no meio reacional.

Embora não tenha sido possível determinar a estequiometria da reação, este último sugere mais uma vez um mecanismo de reação de superfície. Além disso, a reação de de-hidrogenação de ciclo-hexadieno aparece como uma alternativa promissora para um estudo das propriedades catalíticas de nanopartículas bimetálicas, em vista de não exigir a presença de hidrogênio no meio reacional, responsável, segundo os resultados obtidos neste trabalho sugerem, pela aglomeração e conseqüente desativação das nanopartículas.

Capítulo 4

Experimental

Materiais. Todos os procedimentos de bancada foram realizados utilizando técnica de Schlenk sob atmosfera inerte de Ar. O Ar utilizado na bancada foi de grau 9.5. O H₂ utilizado nas reações de hidrogenação foi de grau 5. O sal BMI.Cl e os líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.CF₃SO₃ e BMI.PF₆ foram sintetizados no laboratório conforme o procedimento descrito a seguir. Todos os demais reagentes utilizados foram obtidos de fontes comerciais. O ciclo-hexeno utilizado nas reações de hidrogenação foi tratado com bissulfito de sódio, filtrado em alumina e destilado previamente. O 1,3-butadieno, o 1-buteno e o *trans*-2-buteno utilizados foram destilados imediatamente antes de ser utilizados.

As análises de XRD foram realizadas em um Philips X'Pert MRD com geometria de Bragg-Bretano utilizando um cristal de grafite como monocromador. As análises de TEM foram realizadas em um microscópio Jeol 2010 operando a 200 kV com resolução nominal de 0,25 nm. As isotermas de BET foram realizadas em um Micrometrics Gemini 2360. As análises de CG/MS foram feitas em um Shimadzu QP-5050 com uma coluna DB-5 de 30 m. As amostras para TEM foram preparadas pingando uma gota de uma dispersão homogênea das nanopartículas em diclorometano sobre uma tela de cobre recoberta com um filme de carbono. As análises de CG foram realizadas em um Varian Star 3400 CX com detector FID e hidrogênio como gás de arraste. Os produtos das reações de hidrogenação de olefinas e aromáticos (Capítulo 1) foram separados em uma coluna capilar DB-1 de 30 m em isoterma de 50 °C com 5 psig na cabeça da coluna e identificados por coinjeção. Os produtos das reações de hidrogenação de 1-buteno, *trans*-2-buteno 1,3-butadieno (Capítulo 2) foram separados em uma coluna Megabor Alumina (0,53 μm) de 30 m em isoterma de 40 °C com 4 psig na cabeça da coluna e identificados por padrões de cromatografia. Os produtos das reações de hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno e de 1,3- e 1,4-ciclo-hexadieno (Capítulo 3) foram separados em uma coluna capilar Optima-5 de 30 m de comprimento em isoterma de 80 °C e 50 °C , respectivamente com 5 psig na cabeça da coluna.

Síntese das nanopartículas de Rh(0). As nanopartículas de Rh foram sintetizadas pela redução de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ imobilizado em BMI.PF₆ por hidrogênio molecular. Em um experimento típico, o precursor $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (26 mg, 0,1 mmol) é dissolvido em metanol (ca. 3 mL) dentro do reator modificado Fischer-Porter e o líquido iônico BMI.PF₆ (1 mL) é adicionado, formando uma solução vermelho-escura. O metanol é removido sob pressão reduzida e o reator é conectado ao sistema de hidrogenação com temperatura controlada em 75 °C. A entrada de hidrogênio (5 bar) é admitida e o tempo de reação começa a ser contado. Com a exposição do sistema ao hidrogênio observa-se o progressivo escurecimento da solução e a formação de uma suspensão preta finamente dividida no líquido iônico. Ao final da reação a pressão do sistema foi aliviada e a suspensão foi isolada por centrifugação e lavada com diclorometano (1 x 8 mL) e metanol (5 x 8 mL). Os voláteis foram removidos sob pressão reduzida. O produto final obtido foi um sólido preto finamente dividido. As nanopartículas foram analisadas por difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de dispersão de energia.

Síntese das nanopartículas de Pd(0). As nanopartículas foram preparadas pela redução de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ dissolvido em BMI.PF₆ por H₂. Em um experimento típico, 2 mL de BMI.PF₆ foram adicionados a uma solução de 30 mg (0,1 mmol) de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ em metanol (ca. 1 mL) em um reator Fischer-Porter modificado. A solução formada foi aquecida e mantida a 100 °C por 10 min, e os voláteis foram removidos sob pressão reduzida. O sistema foi resfriado a 75 °C e exposto a H₂ (5 bar) por 5 min. A redução do $\text{Pd}(\text{acac})_2$ foi seguida de escurecimento progressivo da solução e formação de um sólido preto finamente dividida em suspensão no líquido iônico. A suspensão foi filtrada por centrifugação e lavado com diclorometano (2 x 10 mL) e metanol (5 x 10 mL) e seca sob pressão reduzida. O rendimento final da reação foi superior a 99%. As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios-x e por microscopia de transmissão eletrônica.

Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de Pd-Rh(0). As nanopartículas bimetálicas de Pd-Rh foram preparadas pela redução de PdCl_2 e RhCl_3 (0,3 mmol de Pd + Rh) dissolvidos em BMI.X (X = BF₄, PF₆) (5 mL) por H₂ molecular (5 bar) a 75 °C. Durante a reação foi observado o progressivo escurecimento do meio reacional devido à formação de uma suspensão preta no líquido iônico. Após o período de exposição ao hidrogênio, a suspensão foi isolada por centrifugação e lavada com diclorometano

(1 x 8 mL) e metanol (5 x 8 mL). Os voláteis foram removidos sob pressão reduzida. O produto final obtido foi um sólido preto finamente dividido. As nanopartículas foram analisadas por difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de dispersão de energia.

Reações de hidrogenação. Os testes realizados a pressão superior a 10 bar foram realizadas em um vaso de vidro boro-silicato dentro de um reator autoclave de aço inoxidável. Os demais testes foram realizadas em um reator Fischer-Porter modificado com alimentação de hidrogênio a pressão constante, em que o hidrogênio consumido foi suprido por um reservatório de aproximado de 20 mL com capacidade para 60 bar, mantido a temperatura ambiente (entre 25-40 °C). A saída do reservatório foi conectada a um sistema com duas válvulas de diafragma (PVC 101 e PVC 102) em série, a fim de garantir maior estabilidade para a pressão regulada. A primeira válvula (PVC 101) reduziu a pressão do reservatório a 9 bar, e a segunda válvula (PVC 102) reduziu a pressão de 9 bar para 5 bar. A entrada do reator foi conectada à saída do sistema de válvulas. A admissão do hidrogênio do reservatório para o reator foi controlada por uma válvula de acionamento manual (HCV). O sistema é representado esquematicamente na Figura 96.

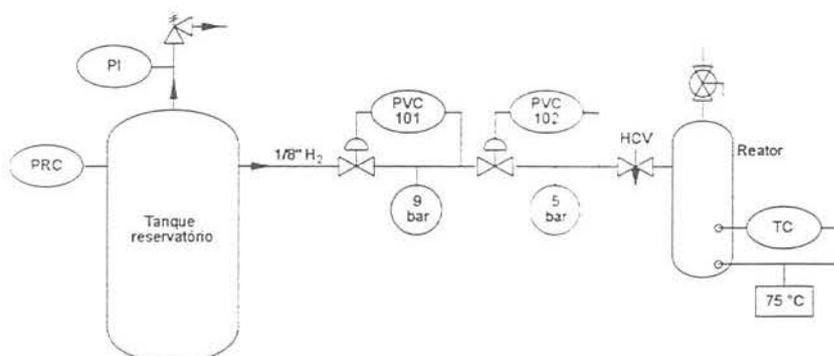


Figura 96. Representação esquemática do sistema utilizado para as reações de hidrogenação a pressão constante.

Em um experimento típico, 5 mg de nanopartículas de Pd(0) e 2,7 g de 1,3-butadieno foram introduzidas no reator e a pressão interna foi reduzida rapidamente a 4 cm de Hg, seguindo-se a admissão de H₂. A temperatura da fase reacional foi mantida a (40 ± 1) °C e a temperatura no “pescoço” do reator foi mantida a (25 ± 1) °C.

Amostras da fase gás foram recolhidas sobre diclorometano por uma válvula de controle manula na cabeça do reator e analisadas por CG.

A pressão no reservatório de hidrogênio foi monitorada e registrada por um sensor de pressão (PRC) Novus[®] de 0-60 bar com sinal de 4-20 mA e precisão relativa de 0,5 % conectado a um computador por um conversor analógico digital RS232/RS486. O software FieldChart Novus[®] foi usado como interface de operação. As curvas de consumo de hidrogênio foram convertidas linearmente em curvas de conversão e suavizadas por média móvel.

Todas as reações de hidrogenação foram realizadas sobre uma placa de aquecimento e agitação magnética IKA[®] com um banho de óleo de silicone com aproximadamente 0,4 L sob agitação vigorosa e com um controlador de temperatura (TC) ETS-D4 IKA[®] imerso no óleo. A variação de temperatura registrada nas reações foi de ± 2 °C em torno do *setpoint*.

Síntese do cloreto de 1-n-Butil-3-metilimidazólio. Em balão de 1000 mL de três bocas conectado a um condensador de bocas foram adicionados 100 mL (1 mmol) de metilimidazol, 150 mL (1 mmol) de clorobutano e 100 mL de acetonitrila. Durante a reação foi observado o progressivo amarelecimento da mistura e aumento da viscosidade da fase. O sistema foi deixado em refluxo brando com agitação por 48 h. Ao término da reação, os voláteis foram removidos sob pressão reduzida a 140 °C. O líquido remanescente foi resfriado a aproximadamente 80 °C e diluído em acetonitrila (ca. 100 mL). O sal foi recristalizado fazendo verter esta solução em um balão de 2000 mL com acetato de etila (ca. 1,5 L) sob agitação vigorosa. O produto final foi obtido por decantação e secagem sob pressão reduzida. O rendimento global da reação foi de aproximadamente 90 %.

Síntese dos Líquidos Iônicos BMI.X (X = BF₄ e CF₃SO₃). Sobre uma solução de 175 g (1 mol) de BMI.Cl em 200 mL de água foi adicionada lentamente uma solução de 40 g (1 mol) de NaOH em 50 mL de água sob agitação magnética e banho de gelo. 1 mol de HBF₄ (CF₃SO₃H) foram adicionados lentamente sobre a mistura até a neutralização da solução. A solução é seca sob pressão reduzida, diluída com diclorometano (ca. 100 mL) e filtrada sobre alumina básica ativada. O produto final é obtido por remoção dos voláteis sob pressão reduzida e sua aparência é de um líquido viscoso levemente amarelado. O rendimento global da reação é de aproximadamente 95 % tanto para de BMI.BF₄ como para BMI.CF₃SO₃.

Síntese do Líquido Iônico BMI.PF₆. Sobre uma solução de 175 g (1 mol) de BMI.Cl em 200 mL de água foi adicionada uma solução de 40 g (1 mol) de NaPF₆ dissolvido em água. A separação do sistema em duas fases foi observada imediatamente. A fase mais densa foi isolada por decantação e seca sob pressão reduzida, diluída com diclorometano (ca. 100 mL) e filtrada sobre alumina básica ativada. O produto final é obtido pela remoção dos voláteis sob pressão reduzida e sua aparência é a de um líquido transparente e viscoso. O rendimento global da reação é de aproximadamente 95 %. A pureza do produto foi confirmada por teste de AgNO₃.

Determinação das Constantes Cinéticas Relativas (Capítulo 3). A determinação das constantes cinéticas relativas foi realizada usando um método numérico em Mathcad Professional 2001. O modelo cinético proposto na Figura 97 foi adimensionlizado para implementação no programa.

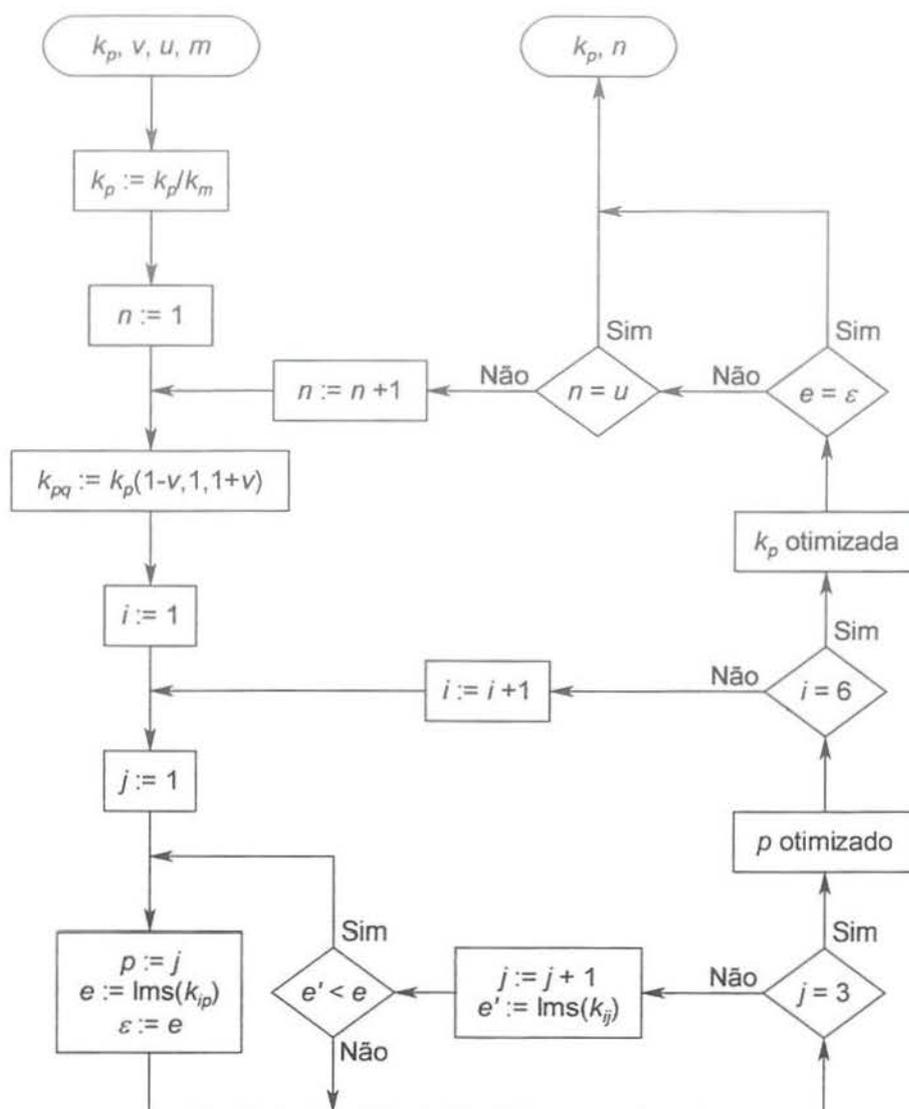


Figura 97. Fluxograma do método numérico utilizado para a determinação das constantes cinéticas da hidrogenação catalítica de 1,5-ciclo-octadieno segundo o mecanismo proposto no Esquema 5.

Capítulo 5

Conclusão Geral

Um novo método para a obtenção de nanopartículas de metais de transição foi desenvolvido, baseado na redução por hidrogênio molecular de sais metálicos imobilizados em líquidos iônicos. Os resultados obtidos na redução de Rh(III) e Pd(II) indicam um material policristalino com empacotamento cfc e tamanho entre 1-10 nm. Além disso, a caracterização física-química e o estudo das propriedades catalíticas das nanopartículas sugerem claramente que o líquido iônico utilizado na síntese exerce o papel de estabilizante.

A aplicação de nanopartículas de Rh(0) como catalisadores para a hidrogenação de olefinas e aromáticos e de nanopartículas de Pd(0) para a hidrogenação de 1,3-butadieno sugerem que o mecanismo reacional é de superfície. A caracterização físico-química das nanopartículas de Pd(0) indicam um material nanoparticulado com tamanho entre 1-10 nm, policristalino, com empacotamento cfc, e a ausência de óxidos na superfície. Os resultados dos testes catalíticos sugerem um mecanismo reacional de superfície. A utilização de líquidos iônicos como suporte para as nanopartículas foi estudada na hidrogenação de 1,3-butadieno catalisada por nanopartículas de Pd(0). Além disso, a seletividade deste sistema sugere uma reação de ordem zero para todas as etapas envolvidas na reação, corroborando para a idéia de um mecanismo de superfície.

A redução simultânea de RhCl₃ e PdCl₂ imobilizados em líquidos iônicos resultou na formação de partículas bimetálicas. A caracterização físico-química destes materiais revelou uma solução homogênea de Pd e Rh. A redução do Pd(II) é sensivelmente mais rápida que a redução de Rh(III). Os resultados obtidos permitem afirmar que a composição média final das nanopartículas pode ser regulada pelo controle das condições reacionais, principalmente, pelo tempo de reação e pela relação inicial Rh(III)/Pd(II). Além disso, os resultados obtidos sugerem que a formação das nanopartículas está relacionada com um mecanismo autocatalítico, uma vez que a redução do Rh(III) parece ser acelerada pela redução de Pd(II).

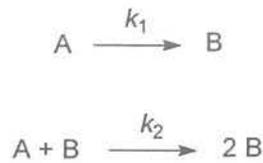
A seletividade do sistema frente a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno sugere que o mecanismo reacional é de primeira ordem para todas as etapas da reação. A medida que a fração de Pd nas nanopartículas aumenta, as taxas de isomerização do

substrato e de hidrogenação seletiva do ciclo-octadieno a ciclo-octano aumentam relativamente às demais constantes, e a formação de ciclo-octano é dramaticamente desfavorecida. Frações mais elevadas de Rh favorecem a hidrogenação direta de ciclo-octadieno e ciclo-octeno a ciclo-octano, em relação às constantes de isomerização e hidrogenação parcial a ciclo-octeno.

Apêndice A

Mecanismo Autocatalítico

O mecanismo autocatalítico apresentado no Esquema 7 é proposto com um mecanismo de redução de metais de transição para a formação de nanopartículas.



Esquema 7

O balanço de massa do sistema é dado pelas equações 71 e 72. A equação 71 é a taxa de acúmulo do precursor A admitindo-se taxas de geração de primeira ordem. A equação 72 é uma condição inicial particular tal que no início da reação existe apenas o precursor A.

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_1[A] - k_2[A][B] \quad (71)$$

$$[A] + [B] = [A]_0 \quad (72)$$

A equação 71 pode ser resolvida por partes, pelo método de frações parciais conforme as equação 73.

$$\frac{d[A]}{k_1[A] + k_2[A][B]} = -dt \quad (73)$$

O lado esquerdo da igualdade pode ser decomposto em dois termos inversamente proporcionais à concentração do precursor A. A equação 74 expressa esta relação de forma implícita.

$$\frac{k_1 + k_2[A]_0}{k_1[A] + k_2[A][B]} = \frac{1}{[A]} + \frac{k_2}{k_1 + k_2[B]} \quad (74)$$

Substituindo a equação 74 na equação 73 e integrando por partes, chega-se à solução analítica do mecanismo autocatalítico explicita em t conforme a equação 75.

$$\frac{[A]}{[A]_0 + \frac{k_2[A]_0}{k_1}([A]_0 - [A])} = e^{-(k_1+k_2[A]_0)t} \quad (75)$$

A concentração de A no sistema pode ser expressa explicitamente pela equação 76.

$$\frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{e^{(k_1+k_2[A]_0)t} - 1}{e^{(k_1+k_2[A]_0)t} + \frac{k_2[A]_0}{k_1}} \quad (76)$$

Na equação 76 é possível reconhecer três variáveis adimensionais dadas pelas equações 77-79.

$$x = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \quad (77)$$

$$n = \frac{k_2[A]_0}{k_1} \quad (78)$$

$$\lambda = k_1 t \quad (79)$$

A variável x é a conversão do precursor A em espécie ativa, a variável n é a variável que resume o perfil da curva de conversão, e a variável λ é uma coordenada de reação. A equação 76 expressa em termos destas variáveis é dada pela equação 80.

$$x = \frac{e^{(1+n)\lambda} - 1}{e^{(1+n)\lambda} + n} \quad (80)$$

A Figura 98 apresenta a conversão do precursor A em função da coordenada de reação λ e de n . O caso em que n é nulo representa uma situação limite em que a segunda etapa do mecanismo é muito lenta, e o mecanismo comporta-se como uma reação de primeira ordem.

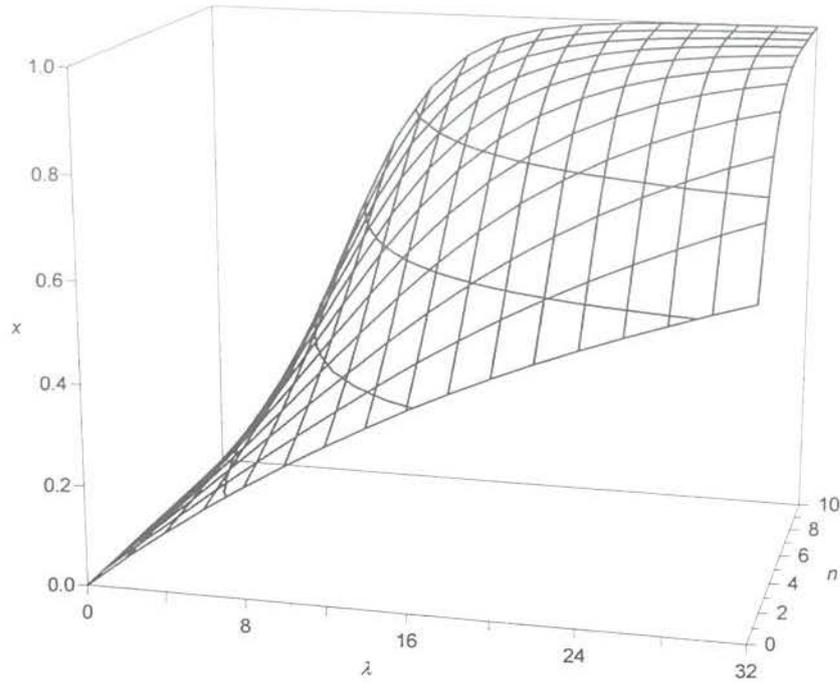


Figura 98. Conversão do precursor em função da coordenada de reação.

A taxa de acúmulo do precursor no sistema (equação 71) pode ser expressa em termos destas variáveis adimensionais pela equação 81. A segunda derivada da conversão em função da coordenada de reação é dada pela equação 82.

$$\frac{d}{d\lambda} x = (1 + n x)(1 - x) \quad (81)$$

$$\frac{d^2}{d\lambda^2} x = (n - 1 - 2 n x) \frac{d}{d\lambda} x \quad (82)$$

Representaremos as variáveis correspondentes à inflexão por um asterisco sobrescrito. A inflexão da curva quando o termo entre parêntesis da equação 82 é nulo, conforme a equação 83.

$$n - 1 - 2 n x^* = 0 \quad (83)$$

A equação 83 pode ser expressa explicitamente para o valor de conversão x^* do precursor pela equação 84. A coordenada de reação na inflexão é obtida substituindo a equação 84 na equação 85.

$$x^* = \frac{n-1}{2n} \quad (84)$$

$$\lambda^* = \frac{\ln n}{1+n} \quad (85)$$

Isto significa que a partir de uma curva de conversão é possível saber se as constantes cinéticas k_1 e k_2 do mecanismo: a partir da conversão x^* na inflexão pode se obter n (através da equação 84) e a partir de n pode se obter λ^* (através da equação 85). Comparando o valor de λ^* com o valor de tempo onde ocorre a inflexão, pode-se obter k_1 . A partir de k_1 e $[A]_0$ (admitindo-se que se saiba a concentração inicial do precursor no sistema), pode-se obter o valor de k_2 . Este procedimento pode ser usado paralelamente a um ajuste de curva aos pontos experimentais.

Contudo, os resultados de uma reação não confirmam o mecanismo autocatalítico. Uma alternativa é realizar vários experimentos e comparar os parâmetros ajustados para as diversas reações a fim de obter as constantes cinéticas.

O mecanismo autocatalítico de primeira ordem guarda ainda algumas relações adimensionais que podem ser exploradas a fim de confirmar o mecanismo. A curva de λ^* por n apresenta um máximo conforme a equação 86 (Figura 99, à esquerda),

$$\frac{d}{dn} \lambda^* = \frac{\frac{1}{n} + 1 - \ln n}{(1+n)^2} \quad (86)$$

indicando que a inflexão da curva é em qualquer caso de n , inferior a um determinado valor n^{**} . Este valor pode ser determinado numericamente (equação 87) como 3,59 (Figura 99, à direita). Os valores correspondentes da coordenada de reação e de conversão neste ponto são dados pelas equações 88-90.

$$\frac{1}{n} + 1 - \ln n^{**} = 0 \quad (87)$$

$$n^{**} = 3,59 \quad (88)$$

$$x^{**} = 0,360 \quad (89)$$

$$\lambda^{**} = 0,278 \quad (90)$$

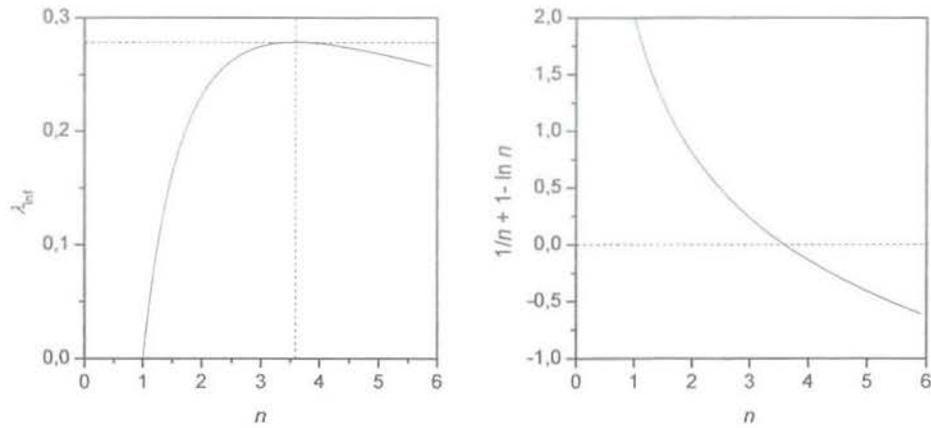
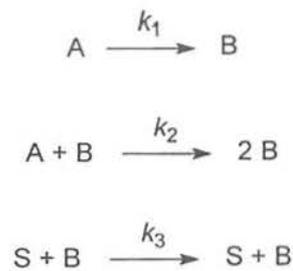


Figura 99. Coordenada de reação na inflexão em função de n (à esquerda) e expressão gráfica da equação 87 (a direita).

Consideramos o caso de uma reação catalítica de conversão do substrato S promovida pela espécie ativa B, gerada *in situ* por autocatálise a partir de um precursor A conforme o Esquema 8.



Esquema 8

O balanço material do substrato é dado pela equação 91, em que ν é a ordem de reação do substrato.

$$\frac{d}{dt}[S] = -k_3[B][S]^\nu \quad (91)$$

A integração desta equação diferencial pode ser feita por partes (equação 92),

$$-\frac{1}{k_3}[S]^{-\nu}d[S] = [B]dt \quad (92)$$

A integral do lado esquerdo da equação 92 é dada pela equação 93.

$$[B]dt = \frac{[A]_0}{k_1} \frac{e^{(1+n)\lambda} - 1}{e^{(1+n)\lambda} + n} d\lambda \quad (93)$$

Para o caso em que $n = 0$, a solução da equação 93 é dada pela equação 94. este caso, entretanto não será considerado, pois se trata de uma situação crítica que descaracteriza o mecanismo autocatalítico.

$$[B]t = \frac{[A]_0}{k_1} (\lambda + e^{-\lambda} - 1) \quad (94)$$

Se $n \neq 0$, a solução da equação 93 é da pela equação 96 usando a mudança de variáveis da equação 95.

$$\kappa = (1+n)\lambda \quad (95)$$

$$[B]dt = \frac{[A]_0}{k_1} \frac{1}{1+n} \frac{e^\kappa - 1}{e^\kappa + n} d\kappa \quad (96)$$

Além disso, vale a relação da equação 97, e uma nova mudança de variável é proposta pela equação 98.

$$\frac{d}{d\kappa} e^\kappa = e^\kappa \quad (97)$$

$$\gamma = e^\kappa \quad (98)$$

A equação 93 pode ser reescrita pela equação 99 em termos de γ .

$$[B]dt = \frac{[A]_0}{k_1} \frac{1}{1+n} \frac{\gamma - 1}{\gamma + n} \frac{1}{\gamma} d\gamma \quad (99)$$

A equação 99 pode ser resolvida por partes pelo método de frações parciais (equação 100), segundo a equação 101.

$$\frac{\gamma - 1}{\gamma + n} \frac{1}{\gamma} = \frac{1+n}{\gamma + n} - \frac{1}{\gamma} \quad (100)$$

$$[B]dt = \frac{[A]_0}{k_1} \frac{1}{n} \left(\frac{1}{\gamma + n} - \frac{1}{1+n} \frac{1}{\gamma} \right) d\gamma \quad (101)$$

Revertendo as substituições de variáveis das equações 95 e 98, a solução da equação 93 é dada pela equação 103.

$$[B]_t = \frac{[A]_0}{k_1} \frac{1}{n} \left(\ln \frac{e^{\kappa} + n}{1+n} - \frac{\kappa}{1+n} \right) \quad (102)$$

$$[B]_t = \frac{[A]_0}{k_1} \frac{1}{n} \left(\ln \frac{e^{(1+n)\lambda} + n}{1+n} - \lambda \right) \quad (103)$$

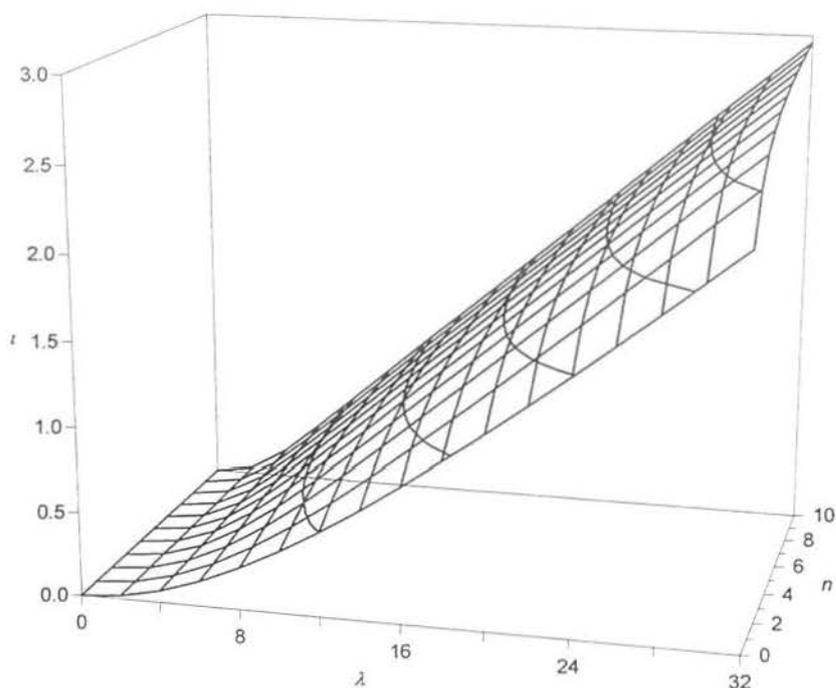


Figura 100. Integral da equação 103.

O lado direito da equação 92 depende da ordem de reação ν em relação ao substrato. Para o caso de uma reação de ordem zero, $\nu = 0$, a integral do lado direito da equação 92 (equação 104) é dado pela equação 105.

$$[S]^{-\nu} d[S] = [S] - [S]_0 \quad (104)$$

$$\frac{[S]_0 - [S]}{[S]_0} = \frac{k_3}{k_2} \frac{1}{[S]_0} \left(\ln \frac{e^{(1+n)\lambda} + n}{1+n} - \lambda \right) \quad (105)$$

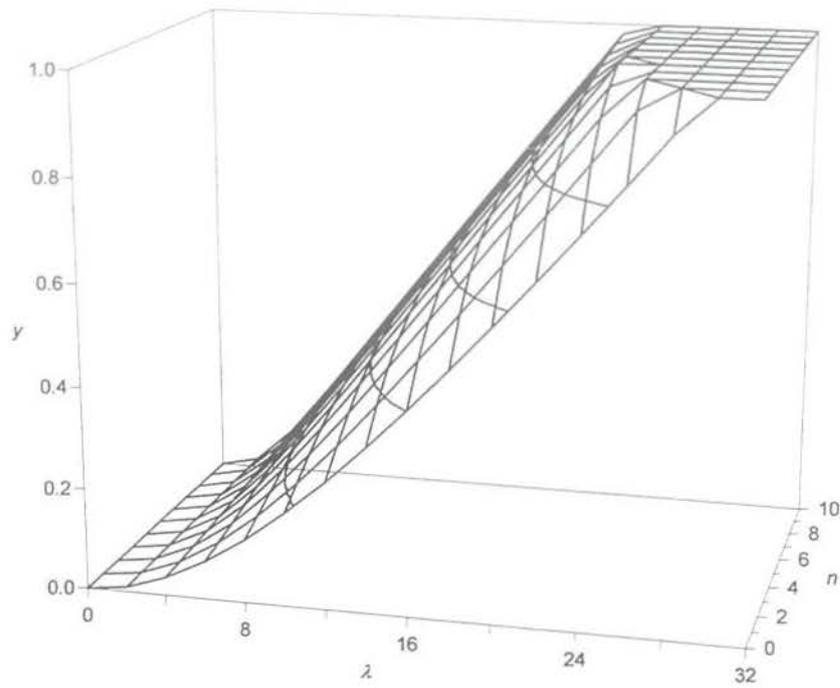


Figura 101. Conversão do substrato promovida por uma espécie ativa gerada pelo mecanismo autocatalítico em uma reação de ordem zero para o substrato.

Para o caso de uma reação de primeira ordem em relação ao substrato, $\nu = 1$, a integral do lado direito da equação 92 (equação 106) é dado pela equação 107.

$$[S]^{-\nu} d[S] = \ln \frac{[S]}{[S]_0} \quad (106)$$

$$\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -\frac{k_3}{k_2} \left(\ln \frac{e^{(1+n)\lambda} + n}{1+n} - \lambda \right) \quad (107)$$

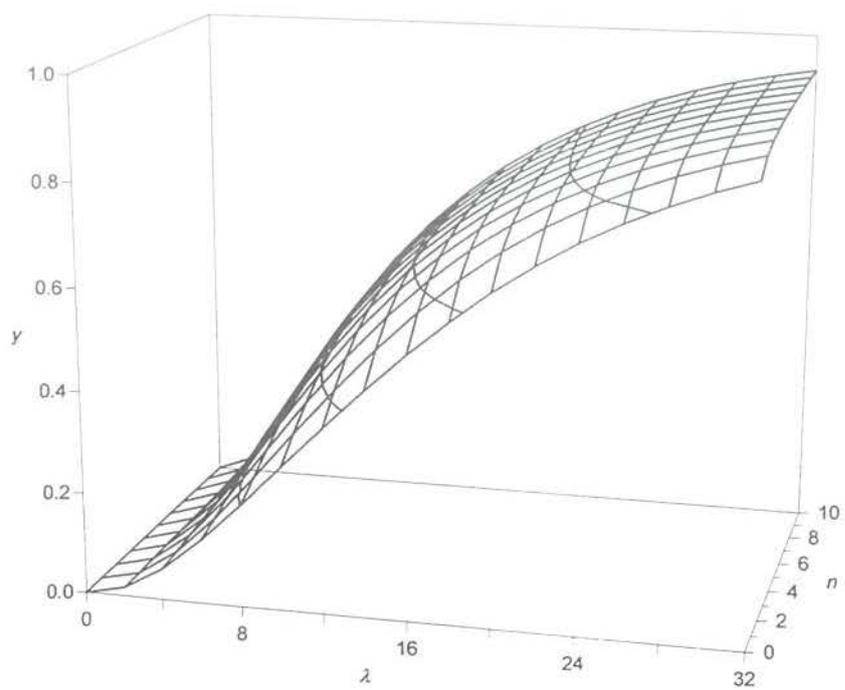


Figura 102. Conversão do substrato promovida por uma espécie ativa gerada pelo mecanismo autocatalítico em uma reação de primeira ordem para o substrato.

Apêndice B

Sistema Ternário Benzeno/Ciclo-hexano/BMI.PF₆

O sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ a 75 °C é constituído de duas fases, conforme a Figura 103, dependendo da composição global.

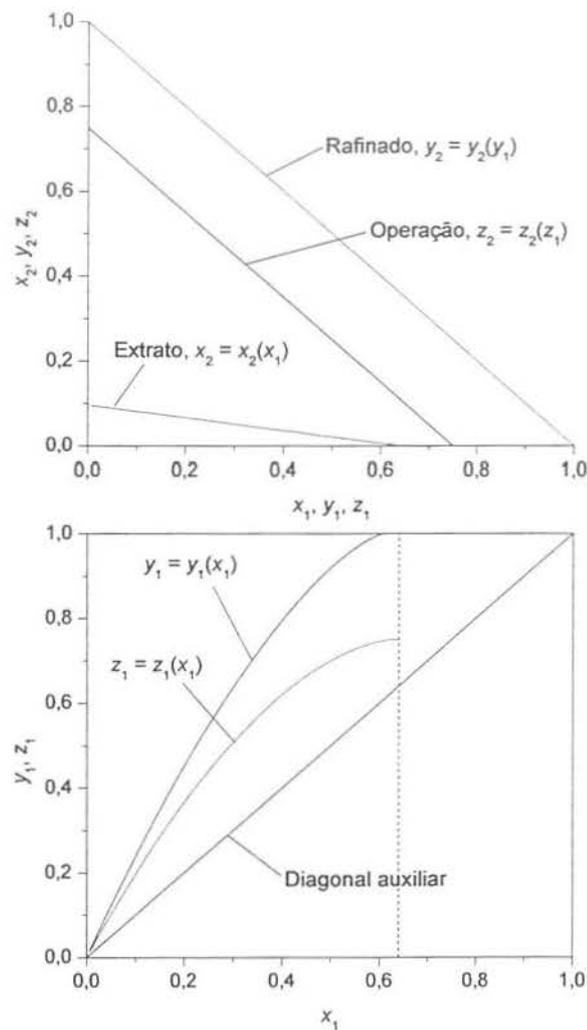


Figura 103. Diagrama de fases do sistema ternário benzeno/ciclo-hexano/BMI.PF₆ a 75 °C.

O volume de mistura V^* de uma fase é dado pela equação 108. Se o volume de mistura é nulo, o volume do extrato é dado pela equação 109.

$$V^* = V^1 - V_1^1 - V_2^1 - V_3^1 \quad (108)$$

$$V^1 = V_1^1 + V_2^1 + V_3^1 \quad (109)$$

A relação entre o volume do extrato e o volume de BMI.PF₆ é dada pela equação 110.

$$\frac{V^1}{V_3^1} = \frac{V_1^1}{V_3^1} + \frac{V_2^1}{V_3^1} + 1 \quad (110)$$

A equação 110 pode ser expressa em termos das massas específicas, das massas molares e das frações molares dos componentes no extrato, através da equação 111.

$$\frac{V^1}{V_3^1} = \frac{\rho_3^*}{\rho_1^*} \frac{x_1}{x_3} + \frac{\rho_3^*}{\rho_2^*} \frac{x_2}{x_3} + 1 \quad (111)$$

A fração de ciclo-hexano em função da fração de benzeno no extrato é dada pela equação 112, e a fração de líquido iônico é complementar (equação 113).

$$x_2 = c_1 + c_2 x_1 \quad (112)$$

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (113)$$

A relação entre as frações de benzeno no extrato e no refinado é dada pela equação 114.

$$y_1 = \frac{x_1}{x_1^*} + c_3 \left(\frac{x_1}{x_1^*} \right)^{c_4} \left(1 - \frac{x_1}{x_1^*} \right)^{c_5} \quad (114)$$

$$c_3 = 0,6 \pm 0,1 \quad (115)$$

$$c_4 = 1,0 \pm 0,1 \quad (116)$$

$$c_5 = 0,8 \pm 0,2 \quad (117)$$

O volume relativo do extrato pode ser expresso em termos da fração molar de benzeno no extrato através da equação 118.

$$\frac{V^1}{V_3^1} = 1 + \frac{\rho_3^*}{\rho_1^*} \frac{x_1}{1 - x_1 - (c_1 + c_2 x_1)} + \frac{\rho_3^*}{\rho_2^*} \frac{c_1 + c_2 x_1}{1 - x_1 - (c_1 + c_2 x_1)} \quad (118)$$

Em uma reação de batelada (sem entrada ou saída de material) em regime bifásico, o consumo de benzeno no extrato é dado pela equação 119.

$$\frac{d}{dt} n_1^1 = r V^1 \quad (119)$$

Assumindo que a reação é de primeira ordem para o catalisador (4) e de primeira ordem para o substrato (1) (equação 120),

$$r = -k[1][4] \quad (120)$$

a equação 119 pode ser expressa pela equação 121,

$$\frac{d}{dt} n_1^1 = -k[1][4]V^1 \quad (121)$$

ou, pela equação 119, substituindo o volume relativo (equação 118) e a concentração inicial de catalisador no líquido iônico (equação 123),

$$[4]^* = \frac{n_4}{V_3} \quad (122)$$

$$\frac{V^1}{V_3^1} \frac{d}{dt} x_1 = -k[4]^* dt \quad (123)$$

O lado direito da equação 123 pode ser reescrito como a equação 124.

$$\frac{V^1}{V_3^1} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_1}{x_1} + \left(\frac{\rho_3^*}{\rho_1^*} + c_2 \right) \frac{dx_1}{(1 - c_1) - (1 + c_2)x_1} + \frac{\rho_3^*}{\rho_2^*} \frac{dx_1}{(1 - c_1)x_1 - (1 + c_2)x_1^2} \quad (124)$$

O terceiro termo do lado esquerdo da equação 124 pode ser expresso em termos de frações parciais de ordem menor, segundo a equação 125.

$$\frac{1 - c_1}{(1 - c_1)x_1 - (1 + c_2)x_1^2} = \frac{1}{x_1} + \frac{1 + c_2}{(1 - c_1) - (1 + c_2)x_1} \quad (125)$$

Substituindo a equação 125 na equação 124, chega-se a uma equação diferencial bastante simples (equação 126).

$$\frac{V^1}{V_3^1} \frac{dx_1}{x_1} = \left(\frac{\rho_3^*}{\rho_1^*} + c_2 + \frac{\rho_3^*}{\rho_2^*} \frac{1+c_2}{1-c_1} \right) \frac{dx_1}{(1-c_1) - (1+c_2)x_1} + \left(\frac{\rho_3^*}{\rho_2^*} \frac{1}{1-c_1} + 1 \right) \frac{dx_1}{x_1} \quad (126)$$

Assim, a equação 123 integrada é dada pela equação 127.

$$k[4]^* t = \left(\frac{\rho_3^*}{\rho_2^*} + \frac{\rho_3^*}{\rho_1^*} + c_2 \right) \ln \frac{(1-c_1) - (1+c_2)x_1}{(1-c_1) - (1+c_2)x_1^*} - \left(\frac{\rho_3^*}{\rho_2^*} + 1 \right) \ln \frac{x_1}{x_1^*} \quad (127)$$

O lado direito da igualdade da equação 127 é adimensional e corresponde a uma coordenada de reação λ . A fração de benzeno no refinado y_1 pode ser calculada pela equação 128. A linha de operação do sistema depende da relação entre a quantidade total de benzeno e ciclo-hexano e a quantidade de líquidos iônico, segundo a equação 129.

$$y_1 = \frac{x_1}{x_1^*} + c_3 \left(\frac{x_1}{x_1^*} \right)^{c_4} \left(1 - \frac{x_1}{x_1^*} \right)^{c_5} \quad (128)$$

$$z^* = z_1 + z_2 \quad (129)$$

As frações de benzeno no sistema z_1 e no extrato x_1 se relacionam segundo a equação 130.

$$\frac{z_2 - x_2}{z_1 - x_1} = \frac{y_2 - x_2}{y_1 - x_1} \quad (130)$$

O gráfico da Figura 104 apresenta as curvas com as frações de benzeno no refinado, no extrato e no sistema em função da coordenada de reação para $z^* = 0,75$.

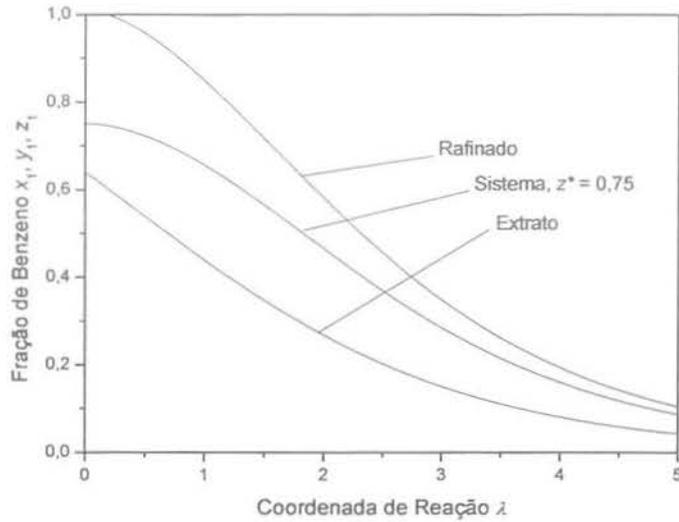


Figura 104. Variação das frações de benzeno no extrato, no refinado e no sistema em função da coordenada de reação.

Em uma reação de hidrogenação de benzeno em que regime de semibatelada em que o H_2 é fornecido ao reator com pressão constante, a conversão x do benzeno pode ser calculada pelo consumo de H_2 . Neste caso, a conversão de H_2 (equação 131) corresponde ao consumo de benzeno no sistema, e a conversão é dada pela equação 132,

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (131)$$

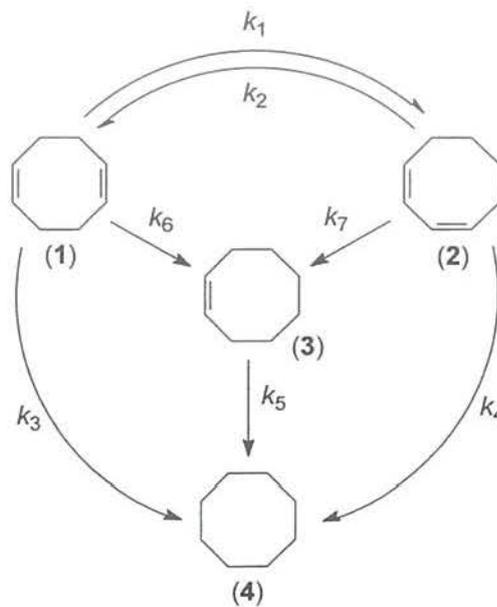
$$x = \frac{z^* - z_1}{z^*} \quad (132)$$

que equivale à normalização da curva da fração de benzeno no sistema.

Apêndice C

Hidrogenação Catalítica de 1,5-Ciclo-octadieno

O mecanismo de hidrogenação do 1,5-ciclo-octadieno proposto no Esquema 9 pode ser resolvido analiticamente pelo desenvolvimento a seguir.



Esquema 9

O balanço material do mecanismo apresentado no Esquema 9 é dada pelas equações 133-136, em que a fração molar do componente (i) $i = 1..4$ é dada por C_i .

$$\frac{d}{dt}C_1 = -(k_1 + k_3 + k_6)C_1 + k_2C_2 \quad (133)$$

$$\frac{d}{dt}C_2 = -(k_2 + k_4 + k_7)C_2 + k_1C_1 \quad (134)$$

$$\frac{d}{dt}C_3 = -k_5C_3 + k_6C_1 + k_7C_2 \quad (135)$$

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = C_5 \quad (136)$$

Substituindo a equação 133 na equação 134, chega-se a uma equação diferencial de segunda ordem em termos de C_1 , equação 137.

$$(D + k_1 + k_3 + k_6)(D + k_2 + k_4 + k_7)C_1 = k_1 k_2 C_1 \quad (137)$$

O polinômio característico correspondente à equação 137 é dado pela equação 138,

$$\lambda^2 + b\lambda + c = 0 \quad (138)$$

em que a e b são dados pelas equações 139 e 140. As raízes k_8 e k_9 do polinômio característico são dadas pelas equações 141 e 142.

$$b = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_6 + k_7 \quad (139)$$

$$c = (k_1 + k_3 + k_6)(k_2 + k_4 + k_7) - k_1 k_2 \quad (140)$$

$$k_8 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (141)$$

$$k_9 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (142)$$

A equação 137 pode ser expressa em termos de k_8 e k_9 pela equação 143, cuja solução analítica é dada pela equação 144, e a condição inicial é dada pela equação 145.

$$(D + k_8)(D + k_9)C_1 = 0 \quad (143)$$

$$C_1 = C_6 e^{k_8 t} + C_7 e^{k_9 t} \quad (144)$$

$$C_1(0) = C_5 \quad (145)$$

Substituindo a equação 145 na equação 144 (equação 146), é possível determinar C_7 em função de C_5 e C_6 e expressar a equação 144 pela equação 147.

$$C_7 = C_5 - C_6 \quad (146)$$

$$C_1 = C_6 e^{k_8 t} + (C_5 - C_6) e^{k_9 t} \quad (147)$$

Substituindo a equação 147 na equação 134, chega-se a uma equação diferencial (equação 148) cuja solução analítica é dada pela equação 149.

$$C_2 = \frac{1}{k_2} (D + k_1 + k_3 + k_6) C_1 \quad (148)$$

$$C_2 = C_6 \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_8}{k_2} e^{k_8 t} + (C_5 - C_6) \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_9}{k_2} e^{k_9 t} \quad (149)$$

Novamente aplicando a condição inicial da equação 145 na equação 149, é possível obter a expressão de C_5 (equação 150).

$$C_6 = C_5 \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_9}{k_9 - k_8} \quad (150)$$

Substituindo as equações 147 e 149 na equação 135, chega-se a uma equação diferencial (equação 151) cuja solução é dada pela equação 152.

$$(D + k_5) C_3 = k_3 C_1 + k_4 C_2 \quad (151)$$

$$C_3 = C_6 \left[\frac{k_3}{k_5 + k_8} + \frac{k_4}{k_5 + k_8} \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_8}{k_2} \right] (e^{k_8 t} - e^{-k_5 t}) + (1 - C_6) \left[\frac{k_3}{k_5 + k_9} + \frac{k_4}{k_5 + k_9} \frac{k_1 + k_3 + k_6 + k_9}{k_2} \right] (e^{k_9 t} - e^{-k_5 t}) \quad (152)$$

Assim, as equações das concentrações das componentes (i) no sistema pelo mecanismo reacional do Esquema 9 são dadas pelas equações 147, 149, 152 e 136. Estas equações podem ser expressas por variáveis adimensionais definidas pelas equações 153-155 pelas equações 156-159. As variáveis k_i^* são as constantes cinéticas relativas à constante k_j . As variáveis C_i^* são concentrações molares relativas (equivalentes a rendimentos) e a variável t^* é uma coordenada de reação, relativa à constante k_j .

$$k_i^* = \frac{k_i}{k_j} \quad (153)$$

$$C_i^* = \frac{C_i}{C_5} \quad (154)$$

$$t^* = k_j t \quad (155)$$

$$C_1^* = C_6^* e^{k_2^* t^*} + (1 - C_6^*) e^{k_9^* t^*} \quad (156)$$

$$C_2^* = C_6^* \frac{k_1^* + k_3^* + k_6^* + k_8^*}{k_2^*} e^{k_2^* t^*} + (1 - C_6^*) \frac{k_1^* + k_3^* + k_6^* + k_9^*}{k_2^*} e^{k_9^* t^*} \quad (157)$$

$$C_3^* = C_6^* \left[\frac{k_3^*}{k_5^* + k_8^*} + \frac{k_4^*}{k_5^* + k_8^*} \frac{k_1^* + k_3^* + k_6^* + k_8^*}{k_2^*} \right] (e^{k_2^* t^*} - e^{-k_5^* t^*}) + (1 - C_6^*) \left[\frac{k_3^*}{k_5^* + k_9^*} + \frac{k_4^*}{k_5^* + k_9^*} \frac{k_1^* + k_3^* + k_6^* + k_9^*}{k_2^*} \right] (e^{k_9^* t^*} - e^{-k_5^* t^*}) \quad (158)$$

$$C_4^* = 1 - C_1^* - C_2^* - C_3^* \quad (159)$$

Revisão Bibliográfica

- (1) N. Hall, *Neoquímica* (Bookman, Porto Alegre, 2004).
- (2) H. E. Toma, *O Mundo Nanométrico: A Dimensão do Novo Século* (Oficina de Textos, São Paulo, 2004).
- (3) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao e G. C. Schatz *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668.
- (4) R. A. Salkar, P. Jeevanandam, S. T. Aruna, Yuri Koltypin and A. Gedanken *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1333.
- (5) J. Zheng, C. Zhang e R. M. Dickson *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 77402.
- (6) O. A. Belyakova e Y. L. Slovokhotov *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, *52*, 2299.
- (7) A. Bhattacharyya, P. C. Chakraborti, S. Mukherjee, M. K. Mitra, G. C. Das *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2001**, *2*, 449.
- (8) N. A. Dhas e A. Gedanken *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 445.
- (9) A. B. R. Mayer *Mater. Sci. Eng. C* **1998**, *6*, 155.
- (10) Y. Ni, X. Ge, Z. Zhang, Q. Ye *Mater. Lett.* **2002**, *55*, 171.
- (11) Y. Sun, H. W. Rollins e R. Guduru *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 7.
- (12) J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin e A. Gedanken *Langmuir* **2000**, *16*, 6396.
- (13) H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Jousen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler e J. Richter *J. Mol. Cat.* **1994**, *86*, 129.
- (14) Z. Qi e P. G. Pickup *Chem. Commun.* **1998**, 15.
- (15) A. A. Athawalea, S. V. Bhagwata, P. P. Katrea, A. J. Chandwadkar, P. Karandikar *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3889.
- (16) Ottewill, R. H., *Emulsion Polymerization* (Academic Press, 1982).
- (17) J. S. Bradley, J. Millar, E. W. Hill, S. Behal, B. Chaudret e A. Duteil *Faraday Discuss.* **1991**, *92*, 1.
- (18) S. Sun e C. B. Murray *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.
- (19) C. B. Murray, D. J. Noms, e M. G. Bawendi *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- (20) X. Peng, J. Wickham e A. P. Alivisatos *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.

-
- (21) Z. A. Peng e X. Peng *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343.
- (22) T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa e M. Miyake *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2719.
- (23) S. Kidambi, J. Dai, J. Li e M. L. Bruening *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2658.
- (24) Walden, P.; *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 405. *C.A.* **1914**, *8*, 2291.
- (25) C. L. Hussey, *Advances in Molten Salts Chemistry* (Elsevier, 1983, Nova York)
- (26) C. M. Gordon *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 101.
- (27) R. M. Pagni, *Advances in molten Salts Chemistry* (Elsevier, 1983, Nova York).
- (28) E. M. Arnett, J. F. Wolf *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264.
- (29) J. Robinson e R. A. Osteryoung *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323.
- (30) J. S. Wilkes *Ionrg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- (31) K. R. Seddon *Ionrg. Chem.* **1983**, *22*, 2099.
- (32) K. R. Seddon *Nature* **1986**, *323*, 614.
- (33) J. S. Wilkes *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480.
- (34) Y. Chauvin *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1715.
- (35) R. A. Osteryoung *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 125.
- (36) J. S. Wilkes *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 965.
- (37) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
- (38) Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941.
- (39) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217-1219.
- (40) Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E. L.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *J. Chim Phys.* **1998**, *95*, 1626.
- (41) Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
- (42) 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. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734.
- (43) A. M. Joshi e B. R. James, *Organometallics* **1990**, *9*, 199.
- (44) G. S. Fonseca, J. D. Scholten, J. Dupont *Syn. Lett.* **2004**, *9*, 1525.

-
- (45) E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner e J. Dupont *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734.
- (46) Y. Huang, J. Chen, H. Chen, R. Li, Y. Li, L. Min, X. Li *J. Mol. Cat. A.* **2001**, *170*, 143.
- (47) J. Schulz, A. Roucoux e H. Patin *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618.
- (48) B. K. Teo e H. Zhang *Magic Numbers in Clusters em Metal Nanoparticles* (D. L. Feldheim e C. A. Foss, Jr., 2002).
- (49) J. D. Aiken III, Y. Lin, R. G. Finke *J. Mol. Cat. A* **1996**, *114*, 29.
- (50) K. R. Janurklewicz e H. Alper *Organometallics* **1983**, *2*, 1055.
- (51) *Chem. Ind.* **1996**, *68*, 423.
- (52) Z. D. e M. J. Hampden-Smith *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1146.
- (53) *J. mol. cat* **1993**, *78*, 257.
- (54) P. D. Landré, D. Richard, M. Drayer, P. Gallezot, M. Lemaire *J. Catal.* **1994**, *147*, 214.
- (55) F. Fache, S. Lehuède e M. Lemaire *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 885
- (56) G. W. Parshall e S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis* (John Wiley & Sons, Inc., 1992).
- (57) E. G. Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süss-Fink *J. Mol. Cat. A* **1998**, *132*, 5.
- (58) P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parkerc e T. Welton *Chem. Commun.* **1999**, 25.
- (59) H. Hirai *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, *A13*, 633.
- (60) H. Hirai, Y. Nakao e N. Toshima *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, *A13* 727.
- (61) G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, (Steven D. Ittel, John Wiley & Sons, Inc. Segunda Edição, Capítulo 7).
- (62) I. Horiuti; M. Polanyi *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164.
- (63) J. Struijk, M. d'Angremond, W. J. M. Lucas-de Regt e J. J. F. Scholten *Appl. Catal. A* **1992**, *83*, 263.
- (64) R. B. Levy e M. Boudart *J. Catal.* **1974**, *32*, 304.
- (65) W. C. Conner, Jr. and J. L. Falconer *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759.
- (66) *Catal. Today* **1992**, *14*, 1.
- (67) J.-J. Zhu, H. Wang, S. Xu e H.-Y. Chen *Langmuir* **2002**, *18*, 3306.

-
- (68) S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R. E. Cohen, E. L. Thomas e M. F. Rubner *Langmuir* **2000**, *16*, 1354.
- (69) T. C. Wang, M. F. Rubner e R. E. Cohen *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 299.
- (70) J. Dai e M. L. Bruening *Nanolett.* **2002**, *2*, 497.
- (71) Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui e Y. Tang *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 22.
- (72) T. Teranishi e M. Miyake *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 594.
- (73) A. Henglein *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6685.
- (74) I. Quiros, M. Yamada, K. Kubo, J. Mizutani, M. Kurihara e H. Nishihara *Langmuir* **2002**, *18*, 1413.
- (75) Y. Li e M. A. El-Sayed *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8938.
- (76) J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, J. Odinek e P. Provencio *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 971.
- (77) S.-W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang e T. Hyeon *Nanolett.* **2003**, *3*, 1289.
- (78) T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung e H. B. Na *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798.
- (79) T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y.-W. Kim e B. H. Park *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6831.
- (80) J. Joo, T. Yu, Y. W. Kim, H. M. Park, F. Wu, J. Z. Zhang e T. Hyeon *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6553.
- (81) B. K. Furlong, J. W. Hightower, T. Y.-L. Chan, A. Sarkany e L. Guzzi *Appl. Catal. A* **1994**, *117*, 41.
- (82) G. Schmid, M. Harms, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, J. Ruitenbeck, H. W. Zandbergen e W. T. Full *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2046 .
- (83) J. Huang, T. Jiang, B. Han, H. Gao, Y. Chang, G. Zhao e W. Wu *Chem. Commun.* **2003**, 1654.
- (84) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 5, p. 2167 (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- (85) G. Schimid *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- (86) P. R. N. Souza, M. M. Pereira, O. A. C. Antunes, D. A. G. Aranda e J. W. M. Carneiro *Braz. J. Chem. Eng.* **2002**, *19*, 187.

-
- (87) J. F. Ciebien, R. E. Cohen, A. Duran *Mater. Sci. Eng.* **1999**, 45.
- (88) J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, Y. Shiraishi, N. Toshima *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11034.
- (89) N. Toshima, M. Harada; Y. Yamazaki e K. Asakurat *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9927.
- (90) Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima e Y. Maeda *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6028.
- (91) S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee e T. Hyeon *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5026.
- (92) S.-C. Hu e Y.-W. Chen *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3127.
- (93) Y.-M. Chung, H.-K. Rhee *J. Mol. Cat. A* **2003**, 206, 291.
- (94) H. P. Klug e L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures* (Segunda Edição, John Wiley & Sons, Capítulo 9).
- (95) Y. Rosenberg, V. S. Machavariani, A. Voronel, S. Garber, A. Rubshtein, A. I. Frenkel e E. A. Stern *J. Phys. Condens. Mater.* **2000**, 12, 8081.
- (96) T. Allen, *Particles Size Measurement* (Chapman & Hall, Terceira Edição, 1981)
- (97) J. Gordon, *Thermodynamics* (John Wiley & Sons, Inc.).
- (98) M. P. Rolemberg e M. A. Krähenbühl *J. Chem. Eng. Data* **2001**, 46, 256
- (99) O. M. Helene e V. R. Vanin, *Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental* (Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1981, Segunda Edição).
- (100) A. Berger *Hidrogenação Assimétrica Catalisada por Complexos de Ródio(I) e Rutênio(II) Imobilizados em Líquidos Iônicos* Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo em fevereiro de 2000.
- (101) *Perry's Chemical Engineers' Handbook Seventh Edition*, Capítulo 2, p. 50.