

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

**Materiais de Carbono dopados por Nitrogênio a partir da termólise de
Líquidos Iônicos: Obtenção, Caracterização e Aplicações**

Gustavo Roni Bolzan

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, fevereiro de 2016.

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

GUSTAVO RONI BOLZAN

**MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO A PARTIR
DA TERMÓLISE DE LÍQUIDOS IÔNICOS: OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Jairton Dupont

Porto Alegre, fevereiro de 2016.

A presente dissertação foi realizada integralmente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas, no período de março de 2014 a fevereiro de 2016, no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Jairton Dupont.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil

Prof.^a Dr.^a Fabiana Szczesny Mancilha

Prof. Dr. Jairton Dupont

Gustavo Roni Bolzan

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo amor, afeto e sustentação em todos os aspectos da vida.

Ao professor Jairton Dupont pela orientação e pela oportunidade de fazer parte do seu grupo.

Aos examinadores da banca por terem aceito o convite para discutirem este trabalho.

Ao Gabriel (Chilito) e ao Jesum pela imensa ajuda e pelas discussões, mas principalmente pela amizade.

À Marci e à Nathi pela acolhida no laboratório, pela ajuda com os experimentos e discussões relacionadas aos LIs e ao CO₂, por dividirem a bancada, o kit e principalmente pela amizade.

À Graci pela ajuda na síntese dos LIs.

Ao Leandro pelas discussões e ajuda com a CG.

Ao Prof. Dr. Fabiano Bernardi pela análise de RBS.

À Janine pela amizade e divisão da bancada, do reator e do Chilito.

Aos colegas e amigos Kácris, Lucas, Cris, Camila, Greice e aos demais colegas do LAMOCA pelo companheirismo.

Ao Tainan pela insanidade de passar seus dias ao meu lado.

Aos meus irmãos Josiane e Júnior por estarem ao meu lado sempre.

Aos meus pupilos Giovana, Gabrielly e Arthur por suportarem minhas ausências em momentos em que deveria estar presente.

Aos meus avós Marina, Ceci e Runi pelos muitos ensinamentos e apoio.

Aos amigos Chai, Jesa, Wil, Ali, Madal, Nathana, Martha, Mel, Katherine, Lílian, Sabrina, Alessandra, Pablo e Júnior por fazerem minha vida mais alegre, feliz, leve e divertida.

DEDICATÓRIA

*Dedico esta dissertação àqueles que me fazem
desejar e lutar por um mundo melhor, Giovana,
Arthur e Gabrielly.*

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo investigar as propriedades de Carbonos dopados por Nitrogênio (CNds), obtidos através da termólise de Líquidos Iônicos (LIs) impregnados em molde de sílica SBA-15. Os diferentes LIs mostraram-se eficientes na replicação do molde, resultando em CNds com propriedades díspares observadas através das Análise Termogravimétrica (TGA) e análise elementar de CHN. As réplicas de CNds foram caracterizados por técnicas, tais como, Espectroscopia Raman, Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS), Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e Transmissão (MET) e análise de área superficial por fisiossorção de Nitrogênio. Os quais apresentaram teores de 11,91 a 15,02% em massa de nitrogênio introduzidos em um arranjo de carbonos amorfos majoritariamente nas formas grafítica, piridínica e pirrolidínica. O processo de replicação ofereceu a eles áreas de superfície específica de 158,47 a 326,72 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, além de os tornarem mesoporosos. Essas propriedades tornaram os CNds hábeis ao sequestro de CO_2 , em quantidades em torno de 0,145 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Também como suportes para NPs de Platina, com quantidades mássicas de 3,1 a 3,5% em massa e diâmetros médio de 3 nm em sistemas cristalinos cúbicos, estabilizando-as. Ainda, esses compósitos foram testados como catalisadores em reação de hidrogenação de ciclohexeno com TOF de 555,66 a 917,33 h^{-1} , e conversões de 9,3 a 24,6%.

ABSTRACT

This study aims to investigate the properties of Carbon Nitrogen-doped (CNds) obtained by thermolysis of Ionic Liquids (ILs) impregnated on SBA-15 silic template. The different ILs show to be efficient in different intensities, in the template replication, resulting in CNds with disparate properties. These CNds were characterized by techniques such as Thermogravimetric Analysis (TGA), elemental analysis of CHN, Raman spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance ^{13}C solid state (^{13}C NMR), Photoelectron Spectroscopy excited by X-ray (XPS), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Transmission (TEM) and analysis of surface area by Nitrogen physisorption. CNds showed content from 11.91 to 15.02% by weight mostly introduced into a carbon arrangement likely graphitic, pyridinic and pyrrolidinic in its amorphous forms. These properties allow CNds to trap CO_2 in amounts of 0.145 mmol.g⁻¹, act like a support for Platinum NPs (with content from 3,1 up to 3,5% by weight and average diameter of 3 nm in cubic crystal systems) and stabilizing them. At last, these composites were tested as catalyst in the hydrogenation of cyclohexene with TOF since 555.66 up to 917.33 h⁻¹, and conversions since 9,3 up to 24,6%.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1.	LÍQUIDOS IÔNICOS	17
2.2.	CARBONOS DOPADOS POR NITROGÊNIO	19
2.3.	APLICAÇÕES DE CARBONOS DOPADOS POR NITROGÊNIO.....	23
3	OBJETIVOS.....	26
3.1	OBJETIVO GERAL.....	26
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1	SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	27
4.2	OBTENÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO.....	28
4.3	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS CN _{DS} @PT.....	29
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	29
4.5	TESTES DE SEQUESTRO DE CO ₂	31
4.6	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA ATRAVÉS DE REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE CICLOHEXENO	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	33
5.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO.....	33
5.3	TESTES DE SEQUESTRO DE CO ₂ PELOS MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO.....	44
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO E NANOPARTÍCULAS DE PLATINA.....	46
6	CONCLUSÕES.....	59
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
8	APÊNDICES	66

LISTA DE ABREVIATURAS

[BCNMIm][Cl] – cloreto de 1-butilnitrila-3-metilimidazólio

[BCNMIm][dca] – dicianoamida de 1-butilnitrila-3-metilimidazólio

[BMIm][Cl] – cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

[BMIm][dca] – dicianoamida de 1-butil-3-metilimidazólio

[DBCNIIm][Cl] – cloreto de 1,3-Bis(butilnitrila)imidazólio

[DBCNIIm][dca] – dicianoamida de 1,3-Bis(butilnitrila)imidazólio

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

CG – Cromatografia Gasosa

CHA – Ciclohexano

CHE – Ciclohexeno

CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CNd – Carbono dopado por Nitrogênio

DRX – Difração de Raios-X

HTC – Tratamento Hidrotérmico

IMS – Interação Metal-Suporte

IV – Infravermelho

LI – Líquido Iônico

MAS – *Magic Angle Spinning*

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MOF – Estruturas metal-orgânicas (em inglês *Metal-Organic Frameworks*)

N-dopagem – Dopagem por Nitrogênio

NP – Nanopartícula

NP-M – Nanopartícula Metálica

RBS – *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RRO – Reação de Redução de Oxigênio

TOF – *Turnover Frequency* (Frequência de rotação)

TSILs – *Task-Specific Ionic Liquids* (livre tradução do inglês Líquidos Iônicos para Tarefas Específicas)

TT – Tratamento Térmico

XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Cátions e ânions mais comuns encontrados na literatura.	17
Figura 2: Estruturas químicas dos LIs mais empregados na síntese de materiais de carbono.	18
Figura 3: Esquema de diferentes funcionalidades do nitrogênio incorporado na estrutura de carbono (a) pirrólico; (b) piridínico; (c) grafítico (ou quaternário); (d) nitro e (e) amina.	21
Figura 4: Representação do processo de replicação.	22
Figura 5: Esquema da célula de equilíbrio.	31
Figura 6: Esquema de reação de síntese dos LIs com precursor 1-metilimidazol.	33
Figura 7: Esquema de reação de síntese do LI com precursor imidazol.	33
Figura 8: Termograma de análise termogravimétrica dos LIs.	34
Figura 9: Espectro Raman dos CNds obtidos por diferentes LIs.	35
Figura 10: Espectros de ¹³ C RMN MAS dos CNds.	36
Figura 11: Espectro de XPS N 1s do CNd(BMIm-dca).	37
Figura 12: Espectro de XPS N 1s do CNd(BCNMIIm-dca).	37
Figura 13: Espectro de XPS N 1s do CNd(DBCNIm-dca).	38
Figura 14: Micrografia MEV da sílica SBA-15.	39
Figura 15: Micrografia MEV do CNd(BMIm-dca).	39
Figura 16: Micrografia MEV do CNd(BCNMIIm-dca).	39
Figura 17: Micrografia MEV do CNd(DBCNIm-dca).	40
Figura 18: Micrografias MET em: A) SBA-15; B) CNd(BMIm-dca); C) CNd(BCNMIIm-dca) e D) CNd(DBCNIm-dca).	41
Figura 19: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (A) sílica SBA-15, (B) CNd(BMIm-dca), (C) CNd(BCNMIIm-dca) e (D) CNd(DBCNIm-dca).	42
Figura 20: Distribuição dos Diâmetros de Poros da sílica SBA-15 e dos CNds.	44
Figura 21: Quantidade de CO ₂ sorvida em função do tempo.	45
Figura 22: Micrografias MET do compósito CNd(BMIm-dca)@Pt e histograma de distribuição do diâmetro de NPs de Pt.	47
Figura 23: Micrografias MET do compósito CNd(BCNMIIm-dca)@Pt e histograma de distribuição do diâmetro de NPs de Pt.	47
Figura 24: Micrografia MET do compósito CNd(DBCNIm-dca)@Pt e histograma de distribuição do diâmetro de NPs de Pt.	48
Figura 25: Micrografias MET em Alta Resolução e Difração de Elétrons do compósito CNd(BCNMIIm-dca)@Pt.	49

Figura 26: Difratoograma dos compósitos CNd@Pt.	49
Figura 27: Perfil de Profundidade das NPs de Pt nos CNds determinado por RBS.	50
Figura 28: Espectro de XPS na Região N 1s do CNd(BMIm-dca)@Pt.....	52
Figura 29: Espectro de XPS da Região Pt 4f do CNd(BMIm-dca)@Pt.....	52
Figura 30: Espectro de XPS da Região N 1s do CNd(BCNMIIm-dca)@Pt.	53
Figura 31: Espectro de XPS da Região Pt 4f do CNd(BCNMIIm-dca)@Pt.	53
Figura 32: Espectro de XPS da Região N 1s do CNd(DBCNIm-dca)@Pt.....	54
Figura 33: Espectro de XPS da Região Pt 4f do CNd(DBCNIm-dca)@Pt.....	54
Figura 34: Perfil da reação acompanhada por queda da pressão de hidrogênio em reações padrão de hidrogenação de CHE catalisadas A) CNd(BMIm-dca)@Pt, B) CNd(BCNMIIm-dca)@Pt e C) CNd(DBCNIm-dca)@Pt.	58
Figura 35: Espectro de ¹ H RMN do BMIm-dca.....	67
Figura 36: Espectro de ¹³ C RMN do BMIm-dca.....	67
Figura 37: Espectro de IV do BMIm-dca.....	68
Figura 38: Espectro de ¹ H RMN do BCNMIIm-dca.	68
Figura 39: Espectro de ¹³ C RMN do BCNMIIm-dca.	69
Figura 40: Espectro de IV do BCNMIIm-dca.	69
Figura 41: Espectro de ¹ H RMN do DBCNIm-dca.....	70
Figura 42: Espectro de ¹³ C RMN do DBCNIm-dca.....	70
Figura 43: Espectro de IV do DBCNIm-dca.	71
Figura 44: Espectros de XPS exploratórios dos CNds: em A) CNd(BMIm-dca), B) CNd(BCNMIIm-dca) e C) CNd(DBCNIm-dca).	72
Figura 45: Espectros de XPS exploratórios dos CNds@Pt: em A) CNd(BMIm-dca)@Pt, B) CNd(BCNMIIm-dca)@Pt e C) CNd(DBCNIm-dca)@Pt.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Dados de massa molecular, aparência, ^1H e ^{13}C RMN dos LIs sintetizados.	28
Tabela II. Comparação da porcentagem mássica de carbono e nitrogênio no precursor LI e no produto CNd.	34
Tabela III. Quantidade porcentual de área de cada tipo de nitrogênio encontrado na superfície dos CNds.	38
Tabela IV. Área específica, volume e diâmetro médio de poros da sílica SBA-15 e dos CNds.	43
Tabela V. Quantidade de CO_2 sorvida por unidade de grama de CNd.	46
Tabela VI. Percentuais mássicos de metal nos compósitos e diâmetro médio de NPs.	48
Tabela VII. Restrições utilizadas para o modelo das componentes N 1s e Pt 4f.	51
Tabela VIII. Porcentagem de áreas das regiões N1s dos CNds com e sem NPs-Pt e porcentagem de área total de $\text{Pt}(0)_T$ nos CNds@Pt através dos espectros de XPS.	55
Tabela IX. Energia de ligação das componentes regiões N1s dos CNds com e sem NPs de Pt e a energia de ligação das componentes de $\text{Pt}(0)$ nos CNds@Pt através dos espectros de XPS.	56
Tabela X. Porcentagem de conversão, tempo de reação e TOF das reações de hidrogenação pelos CNds@Pt.	57

1 INTRODUÇÃO

Com mais de um século de pesquisas, os líquidos iônicos (LIs) continuam atraindo interesse e mostrando-se consolidados na ciência contemporânea. Isso, devido às suas notáveis propriedades físico-químicas que incluem elevada estabilidade térmica e química, não-inflamabilidade, pressão de vapor negligenciável, pares de cátions e ânions variáveis, condutividade elétrica e iônica, baixos pontos de fusão, além de afinidade para muitos compostos. Essas propriedades tornam os LIs valiosos para criação de novos materiais e de novos processos por quase todo o campo da química de materiais.¹

Um campo emergente é o da utilização de líquidos iônicos como precursores de carbonos dopados por heteroátomos com elevada área superficial e porosos, pois esses oferecem maneiras eficazes e atraentes para a preparação desse tipo de carbono com rendimentos elevados.²

Inicialmente, os LIs foram utilizados como fontes de carbono automoldados para a geração de materiais porosos de carbono dopados por heteroátomos incluídos de forma homogênea. Mais tarde, foram julgados adequados para fazer réplicas de modelos na produção de materiais porosos de carbono dopados. Tais aplicações oportunizaram o desenvolvimento da síntese e da sintonização das estruturas de carbono, como a estrutura de poros, morfologia, teor de heteroátomo dopante e funcionalidades de superfície. Atualmente, embora a investigação deste tema tenha se expandido rapidamente, os modelos racionais de síntese materiais à base de carbono, bem como suas aplicações, ainda estão em recente desenvolvimento.^{1,2}

Carbonos dopados por nitrogênio (CNds) apresentam propriedades interessantes, como elevada condutividade elétrica, alta resistência térmica e mecânica, áreas de superfície e forma de poros ajustáveis, sítios de acidez e basicidade de Lewis.^{1,2} Essas propriedades dos CNds os tornam excelentes catalisadores isentos de metais para a reação de redução de oxigênio (RRO),^{3,4} supercapacitores,^{5,6} eletrocatalisadores para células combustíveis,^{7,8} promissores sorventes em tecnologias de separações de gases seletivas para CO₂.^{9,10}

Além disso, os CNds permitem o desenvolvimento de compósitos combinando as propriedades do precursor LI e/ou do carbono (por exemplo, condutividade iônica ou atividade catalítica) e as de um hospedeiro (por exemplo, estabilidade térmica e mecânica ou atividade catalítica) de polímeros ou nanopartículas metálicas, respectivamente.^{1,2} Alguns compósitos foram recentemente descritos como CNds decorados com nanofibras de TiO₂ e testados como ânodo em baterias de íon lítio,¹¹ ou decorados com nanopartículas metálicas para catálise.¹²

Este trabalho propõe a investigação e a avaliação de compostos de carbono dopados por nitrogênio derivados de diferentes líquidos iônicos obtidos em molde de sílica SBA-15. Além disso, pretende-se testar e avaliar os compostos de carbono como sorvente de CO₂ e como suporte para nanopartículas de Platina para posterior teste de atividade catalítica utilizando a reação de hidrogenação de ciclohexeno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LIs) são conhecidos como eletrólitos líquidos em temperaturas abaixo de 100°C, constituídos exclusivamente por íons, os quais se estabelecem em uma estrutura cristalina iônica covalente. Eles são formados, em sua maioria, de um cátion orgânico e um ânion inorgânico poliatômico.¹³⁻¹⁵ Os cátions e ânions mais comuns encontrados na literatura são os derivados dos cátions imidazólio, pirrolidínio, piridínio e amônio. Dentre os ânions, os mais recorrentes são tetrafluorborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), trifluorometilsulfonato (F_3CSO_3^-) e bis(trifluorometilsulfonyl)imida ($(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}^-$).¹⁵ Os quais estão representados na Figura 1.

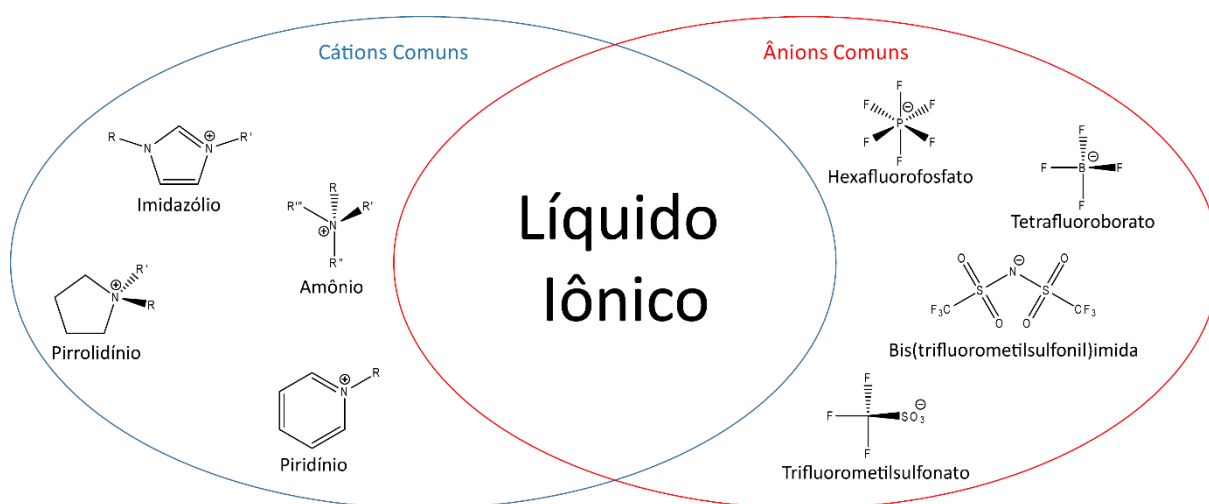


Figura 1: Cátions e ânions mais comuns encontrados na literatura.

Os LIs apresentam algumas características particulares pelo fato de serem formados integralmente por espécies iônicas que se inter-relacionam eletrostaticamente, tais como pressão de vapor quase nula, não-inflamabilidade, assim como estabilidades térmica e química. Entretanto, as propriedades físico-químicas dos LIs variam através das diferentes combinações entre os cátions e os ânions, o que os tornam versáteis para múltiplas aplicações.^{13,15-17} Além disso, inúmeros cátions podem ser obtidos pela alteração dos substituintes, na Figura 1 representados por R, R', R'' e R''', que modulam a extensão dos domínios polares e apolares para as diversas aplicações de possível interesse.¹⁸

Os eletrólitos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio são uma das classes de LIs mais exploradas. São relatadas aplicações desde 'solventes' para síntese orgânica e catálise,¹⁹

como também eletrólitos para a eletroquímica, lubrificantes,²⁰ células combustíveis²¹ e solares,^{22,23} até em tecnologias de separação²⁴ e síntese de nanopartículas,^{25,26} dentre outras.

2.1.1. Líquidos iônicos imidazólios como geradores de carbonos dopados por nitrogênio

A utilização de LIs como precursores para a síntese de materiais funcionais de carbono é um procedimento relativamente novo. Entretanto, nos últimos anos, alcançou considerável interesse, porque possuem algumas conveniências em comparação a outros precursores de carbono, tais como as misturas de carvão com fenol, formaldeído e acetonitrila.²⁷ Dentre um grande número de possibilidades de precursores de LIs, os imidazólios têm sido relatados como eficazes precursores de carbono para nanomateriais funcionais à base de carbono. Essa abordagem foi primeiramente aplicada por dois grupos, Antonietti e colaboradores²⁸ e Dai e colaboradores,²⁹ de forma independente em 2009.

Os requisitos que tornam os LIs precursores adequados para os materiais de carbono são, em primeiro lugar que, apesar de apresentarem pressão de vapor negligenciável, os intermediários a serem formados ao tempo da decomposição térmica não devem ser muito voláteis. Segundo, como esses precursores são líquidos em temperatura ambiente eles podem ser facilmente incorporados a moldes porosos, permitindo assim, recobrimento perfeito e promovendo controle estrutural. As estruturas químicas dos LIs mais empregados na literatura como precursores de carbono são resumidos na Figura 2.^{9,28,29}

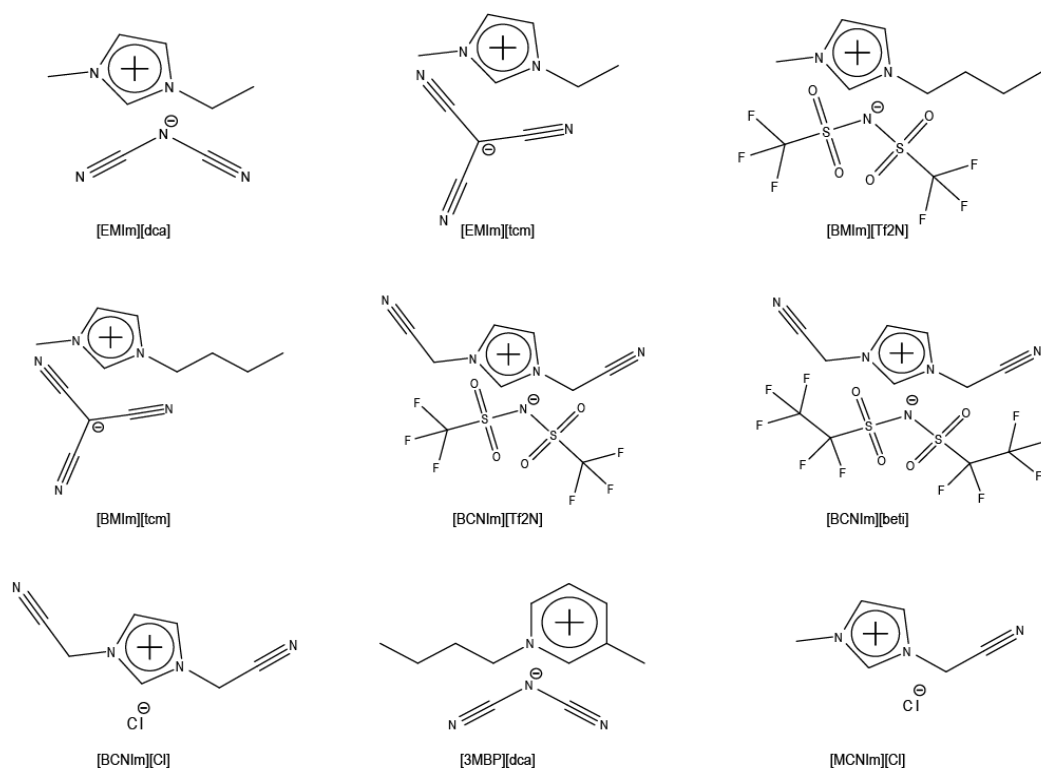


Figura 2: Estruturas químicas dos LIs mais empregados na síntese de materiais de carbono.

Um dos grupos de pesquisa apresenta uma metodologia sintética de materiais de carbono porosos à base de líquidos iônicos para tarefas específicas, livre tradução do inglês *Task-Specific Ionic Liquids* (TSILs).²⁹ A essência dessa abordagem consiste na incorporação de grupos funcionais reticuláveis, tais como o grupo nitrila, nas estruturas dos LIs. Esses precursores apresentam propriedades de termólise controlada e melhorias na estabilidade térmica antes de sua policondensação, como descrito por Wooster,³⁰ e assim tornam esses TSILs excelentes precursores para a produção de materiais funcionais de carbono.

2.2. CARBONOS DOPADOS POR NITROGÊNIO

Os materiais de carbono estão presentes em diversas aplicações tecnológicas, dentre elas destacam-se as aplicações energéticas, tais como conversão e armazenamento de energia, além de processos de separação e catálise.²⁹ O que tornam esses tipos de compostos atraentes são estabilidades química, física e eletrônica além de condutividade térmica e elétrica.³¹ E ainda as mais interessantes são o controle da composição química e da morfologia.³² Os carbonos dopados por nitrogênio têm estimulado o interesse considerável de pesquisas nos últimos anos devido às suas propriedades únicas e potencialidades como altas condutividades e atividade catalítica.³³

2.2.1 Síntese de materiais de carbono

Até recentemente a síntese de materiais de carbono foi, em muitos casos, baseada em condições drásticas tais como as técnicas de descarga de arco elétrico, deposição de vapor químico, pirólise catalítica de compostos orgânicos, e outras técnicas semelhantes³⁴. Em função disso a síntese desses materiais, como por exemplo a do carvão é atualmente um tema recorrente.³⁴ Há inúmeros ensaios na literatura que relatam a busca por mimetizar a formação de carbono a partir de hidratos de carbono com processos químicos. A carbonização hidrotérmica – HTC – e o tratamento térmico – TT – são a mais promissora e a mais utilizada das metodologias, respectivamente.³⁴

As primeiras experiências da HTC, presumivelmente, foram realizadas por Friedrich Bergius em 1913, que descreveu a transformação hidrotérmica da celulose em carvão.³⁵ A HTC consiste em um processo eficiente para replicação do processo natural de produção de carvão. O processo utiliza uma combinação de calor e pressão para transformar quimicamente os resíduos biológicos em um material denso de carbono com propriedades similares ou melhores a do carvão fóssil. Obviamente a técnica de HTC não é nova, no entanto foi recentemente

redescoberta por vários grupos de pesquisa. Desde então ela se tornou uma técnica importante para a produção de uma variedade de materiais híbridos carbonosos.³⁶⁻³⁸

A metodologia via TT é fundamentada na decomposição de um material precursor de carbono que, quando submetido a elevadas temperaturas na ausência de oxigênio, altera sua composição e sofre mudanças de estado físico. A decomposição de LIs é dependente da temperatura de tratamento, levando a diferentes condensados. Em temperaturas inferiores a 300°C, o condensado pode ser um líquido viscoso ou oligômeros solúveis em água, em temperaturas superiores ocorre a total perda de massa. No caso de TSIL condensáveis até a temperatura de 300°C, sólidos vítreos solúveis em tetrahidrofurano podem ser observados. Em temperaturas intermediárias, entre 400° e 500° C, são obtidos sólidos com elevados teores de nitrogênio e também hidrogênio. Em temperaturas superiores, cerca de 1000° C, são obtidos sólidos pretos com aparência metálica, de menores teores de hidrogênio devido à eliminação de grupos alquila.³⁰

2.2.2 Dopagem por heteroátomos de nitrogênio

A introdução de nitrogênio na estrutura química de materiais de carbono altera as suas propriedades e varia conforme a quantidade de nitrogênio e a natureza de ligação entre os átomos de carbono e nitrogênio. Assim a incorporação de átomos de nitrogênio, os dopantes da estrutura, pode ser considerada como uma ferramenta para modular as propriedades, melhorar a condutividade elétrica, aumentar a estabilidade química, modificar a estrutura de bandas do material (bandas de valência e de condução), ajustar o nível de Fermi e gerar sítios ativos são alguns dos potenciais benefícios.³⁹

Duas classes de materiais de carbono contendo nitrogênio podem ser distintas: os compostos ricos em nitrogênio CN_x ($x \geq 1$) e os carbonos dopados com menor teor de nitrogênio relativo. Os CNds ricos em nitrogênio, acima mencionados, são principalmente obtidos por modificação do nitreto de carbono, C_3N_4 .³⁹

A dopagem com nitrogênio tem sido efetuada utilizando duas estratégias: (a) *in situ*, através de carbonização de precursores ricos em nitrogênio dopantes; (b) pós-tratamento de carbonos com reagentes ricos em nitrogênio. Para este último, o produto de carbono é submetido a uma atmosfera contendo nitrogênio à altas temperaturas ou reações químicas à temperatura ambiente. A principal desvantagem dessa última é a distribuição não homogênea de nitrogênio, ocorrendo principalmente sobre a superfície e, por conseguinte, modulações das propriedades pouco eficazes.³³ Em contraste, a primeira estratégia permite a incorporação homogênea de nitrogênio na matriz de carbono de forma controlada.^{32,33} A dopagem por

nitrogênio ligados de diferentes formas a carbonos sp^2 oferece propriedades distintas.⁴⁰ Dentre essas, duas formas de incorporação podem ser classificadas: o nitrogênio químico e o nitrogênio estrutural. O nitrogênio químico aparece em funcionalidades de superfície, como amina e nitro, como apresentado nas Figuras 3e e 3d respectivamente. Diferentemente do nitrogênio estrutural, que é incorporado à matriz de carbono nas formas piridínicos, pirrólicos ou grafíticos (ou quaternários), como mostrado nas Figuras 3b, 3a e 3c respectivamente.

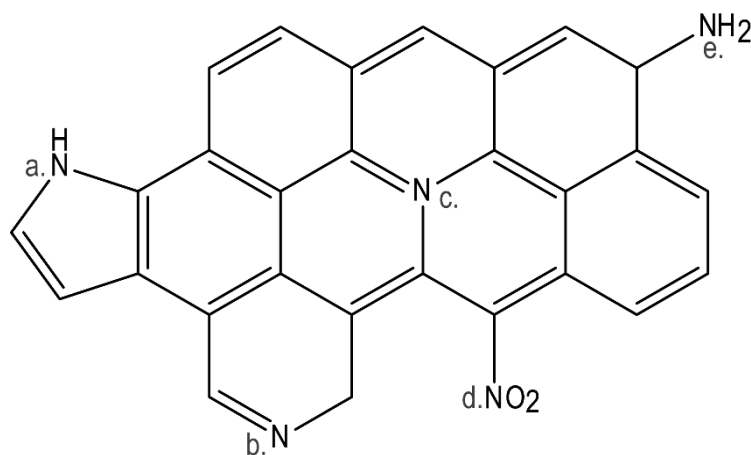


Figura 3: Esquema de diferentes funcionalidades do nitrogênio incorporado na estrutura de carbono (a) pirrólico; (b) piridínico; (c) grafítico (ou quaternário); (d) nitro e (e) amina.

O nitrogênio químico pode ser introduzido por pós-tratamento térmico do carbono através de diferentes fontes de nitrogênio, especialmente amônia, mas também ureia ou ácido nítrico. Essa metodologia oferece não apenas funções de superfície, mas em muito menor quantidade de nitrogênio estrutural. Entretanto, a principal forma para a síntese de CNds com elevados teores de nitrogênio estrutural são os processos *in situ*, nos quais o CNd é gerado diretamente a partir de precursores ricos em nitrogênio por termólise, pirólise ou deposição de vapor químico.³⁹

A dopagem com átomos de nitrogênio, ricos em elétrons, modifica a estrutura de bandas do material e assim o material é quimicamente mais estável. O aumento da densidade de elétrons eleva o nível de Fermi, o qual tem sido experimentalmente demonstrado induzir caráter metálico em nanotubos de carbono dopados.^{4,6,39,41}

A N-dopagem influencia tanto nas propriedades físicas como a condutividade de um material de carbono, bem como nas propriedades químicas como o aumento de basicidade. Enquanto as funcionalidades dos nitrogênios químicos podem dar origem a basicidade de Brønsted devido, por exemplo, aos grupos amina, as funcionalidades de nitrogênios estruturais introduzem basicidade de Lewis, que adapta os materiais de carbono dopados por nitrogênio para aplicações em catálise.^{28,40} Por exemplo, estruturas de grafite foram relatadas como

altamente condutoras. Além disso, sítios ativos de carbono em ligações do tipo N-C-N em CNds foram observados, os quais têm sido comprovados como catalisadores eficientes em reações de redução de oxigênio, isentos de metais.^{33,42}

2.2.3 Estratégias de introdução da porosidade

Para a introdução da porosidade são utilizadas técnicas de modelagem, onde o material é condensado sob os moldes, sejam rígidos (sílica, alumina) ou moles (polímeros reticulados),⁴³ ou com métodos de ativação, onde os poros são gravados no material já condensado.^{32,44}

Nas técnicas de ativação os poros são gravados no material, geralmente com hidróxidos alcalinos, apesar de seus inconvenientes. Assim, ao passo em que os poros são gravados no material de carbono, a formação desses poros é acompanhada por perda significativa de massa, além disso, mudanças significativas na composição química em relação aos átomos dopantes são observadas, levando a perda do controle estrutural.^{2,39,40,46}

As técnicas de modelagem têm feito enormes progressos na síntese de materiais porosos. Nessas técnicas os precursores de carbono são condensados na estrutura do molde, reproduzindo sua porosidade. Entretanto novas ferramentas para o design racional de poros ainda estão em desenvolvimento, especialmente para a síntese de materiais de carbono com alvo em funcionalidades, ou seja, metodologias para síntese de carbonos contendo heteroátomos e elevadas áreas específicas de superfície.^{43,45} No entanto, essas técnicas apresentam certas desvantagens, como por exemplo a aplicação de condições drásticas, como ácidos fortes, principalmente para a remoção de moldes rígidos.

Apesar das condições drásticas, atualmente é a técnica mais utilizada para síntese de carbonos dopados. Esta técnica consiste primeiramente a infiltração de um precursor de carbono na porosidade de um molde, como as sílicas mesoestruturadas ou aluminas porosas,^{47,48} como representada na Figura 4, processo 1. Em seguida, o molde infiltrado com o precursor de carbono sofre o processo 2, que é a condensação do material de carbono. O processo 3 é a separação do molde do carbono condensado.

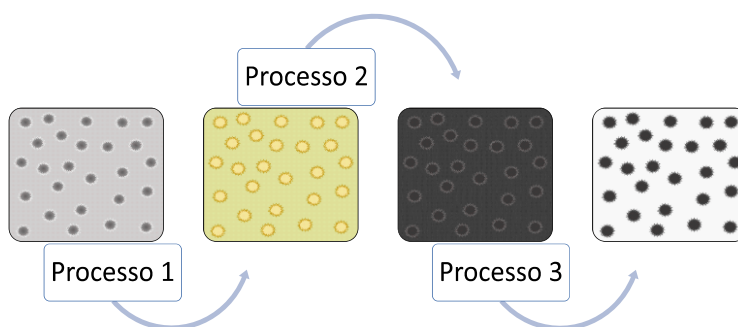


Figura 4: Representação do processo de replicação.

Dessa forma, o arranjo dos poros no material de carbono é uma réplica inversa da morfologia do material utilizado como molde. Esta técnica permite um controle preciso da porosidade em carbonos e tem sido amplamente utilizada para fabricar carbonos porosos não-grafitizáveis, utilizando diferentes tipos de modelos porosos.^{47,48}

As características estruturais desses carbonos, como a área de superfície, o volume de poro, o tamanho de poro e o tamanho de partícula podem ser moduladas pela seleção adequada do molde, ou seja, pela seleção de sua morfologia. Dessa forma podem ser obtidas diferentes réplicas de carbonos porosos quando um mesmo precursor de carbono é infiltrado em diferentes modelos.³⁸ Vários relatos adotaram essa estratégia para preparar carbonos dopados com nitrogênio de diferentes morfologias, usando modelos principalmente duros, tais como alumina anódica porosa ou sílica mesoporosa.⁴⁹⁻⁵¹

2.3. APLICAÇÕES DE CARBONOS DOPADOS POR NITROGÊNIO

Os carbonos dopados por nitrogênio têm sido explorados em uma gama de aplicações.³² Em um futuro próximo é possível que as maiores aplicações de CNds sejam como condutores, eletrodos ou coletores de elétrons, no campo da eletroquímica, ou ainda, em dispositivos de armazenamento de energia tais como pilhas, supercapacitores e eletrocatalisadores para conversões químicas elementares.³² Além disso, outra aplicação bem-sucedida dos materiais de carbono contendo nitrogênio estrutural é como ânodo em baterias de íon de lítio⁵². Recentemente foi descrita a utilização de CNds como catalisadores livres de metal para as reações de redução de oxigênio (ORR) em compartimentos catódicos de células combustíveis.⁵³

Dentre os CNds, os preparados a partir de precursores TSILs apresentam algumas vantagens significativas: i) podem ser facilmente moldados em direção monólitos, membranas, revestimentos; ii) altas condutividades eletrônica e térmica superando as do grafite, e iii) o teor de nitrogênio nos materiais pode ser ajustado continuamente até valores elevados como o de 25% em massa, simplesmente pela escolha de TSILs ou de misturas. De igual modo, a porosidade e as áreas de superfície dos materiais de carbono podem ser facilmente aferidas através do uso de moldes adequados.⁴⁰ Dentre outras possibilidades de aplicações para os CNds, neste trabalho serão abordadas as aplicações em sequestro de CO₂, e em suporte para nanopartículas metálicas.

2.5.1 CNds aplicados no sequestro de CO₂

O sequestro de CO₂ utilizando sólidos porosos pode se tornar uma tecnologia capaz de mitigar as grandes emissões desse gás causador do efeito estufa.⁵⁴ Zeólitas⁵⁵, carbonos porosos⁵⁶ estruturas metal-orgânicas (MOFs), ou híbridos orgânico-inorgânicos.⁵⁷⁻⁵⁹ têm sido investigados como potenciais candidatos a captura de CO₂,

Materiais à base de carbono são considerados como um dos adsorventes mais promissores para a captura de CO₂ devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade, elevada área superficial, fácil design de poros e funcionalização da superfície, além dos baixos requisitos de energéticos para a regeneração.^{9,40,44,56,60,61}

Apesar da estrutura de CNds ser conhecida como um arranjo desordenado de camadas de grafite defeituosas, a grande capacidade de sorção em CNds tem sido associada à estrutura porosa altamente desenvolvida. Entretanto, o papel dos poros e dos sítios de defeitos superficiais ainda não é completamente entendido no processo de sorção. Sendo assim, se faz necessário esclarecer como a incorporação de heteroátomos de nitrogênio na estrutura dos materiais de carbono porosos dá origem a melhorias da quantidade de CO₂ sorvido,^{10,56,62} para compreender seu comportamento como sorvente,^{10,44} ou ainda, explicar sua elevada seletividade para CO₂ frente a outras moléculas como CH₄ e N₂.^{10,44,58}

2.5.2 CNds aplicados como suporte para nanopartículas metálicas

Alguns dos principais requisitos para suportes de catalisadores incluem (i) grande área de superfície específica, (ii) o tamanho de poro adequado para difusão dos reagentes para o catalisador, (iii) boa resistência aos ambientes drásticos catalíticos e (iv) baixa custo.⁶³⁻⁶⁵

Entre as várias classes de suportes de catalisadores os materiais de carbono atraem atenção especial devido à sua estabilidade química em vários meios agressivos, a possibilidade de recuperar metais preciosos, queimando o suporte, além de excelentes propriedades elétricas, estabilidade química, e uma vasta gama de modelos de superfície e composições químicas possíveis podendo ser moldado para diversos substratos.^{38,66-68}

Os métodos convencionais para a preparação dos compósitos de nanopartículas (NP) de metais suportadas em matrizes de carbono porosas envolvem a impregnação do precursor de metal seguido por redução química. Neste tipo de abordagem, a composição da estrutura e da superfície dos suportes de carbono pode exercer uma forte influência sobre o crescimento dos centros metálicos, que afeta os parâmetros tais como o tamanho, a morfologia, estabilidade e dispersão, que por sua vez, afetam a atividade catalítica.¹²

Entretanto o uso de métodos ecológicos de preparação de nanopartículas metálicas (NPs-M) como evaporação resistiva, ablação a laser e *magnetron sputtering* têm sido utilizados em casos em que não se altere a composição química inicial e não se use solventes orgânicos, mostrando-se métodos rápidos de preparação de NPs-M.^{69,70} Dessa forma a deposição via *sputtering* pode constituir uma abordagem mais simples e mais eficaz para a geração de novos catalisadores de NPs-M suportadas.⁷¹

A estabilização de NPs-M na superfície de CNds é confirmada por estudos teóricos e experimentais.⁷²⁻⁷⁴ O material disponível na literatura permite concluir que a utilização de materiais de carbono dopados como suportes para catalisadores metálicos melhora a atividade catalítica em algumas reações:¹² a oxidação eletroquímica do metanol,⁷⁵ hidrogenação seletiva de cinamaldeído,⁷⁶ decomposição da amônia,⁷⁷ troca isotópica em H₂,⁷⁸ oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído,⁷⁹ oxidação do monóxido de carbono⁸⁰ e do fenol⁸¹ e a decomposição do ácido fórmico.⁸²

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar as propriedades físico-químicas de carbonos dopados por nitrogênio obtidos por termólise de líquidos iônicos e suas potenciais aplicações em captura de CO₂ e como suporte para síntese nanopartículas metálicas de Platina.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obtenção dos compostos de carbono dopados por nitrogênio:

- ✓ Sintetizar líquidos iônicos derivados de cátions imidazólios com diferentes grupamentos laterais e ânions nitrogenados (LITS). A partir destes obter carbonos dopados por nitrogênio (CNds) através de termólise.

Estudo das propriedades físico-químicas dos CNds:

- ✓ Classificar os TSIL em relação à formação de compostos de carbono pela TGA. Investigar a composição química dos CNds através das análises de CHN, Raman, RMN ¹³C e XPS. Comparar a morfologia dos compostos obtidos a do molde através das análises de MEV, MET e fisiossorção de nitrogênio.

Estudo de potenciais aplicações dos CNds:

- ✓ Avaliar a habilidade dos CNds em sorção de CO₂.
- ✓ Obter compósitos de CNd do tipo CNd@Pt através da técnica de *magnetron sputtering*. Caracterizar os compósitos obtidos por MET, XPS, DRX e RBS. Estudar os efeitos dos suportes CNds sobre as nanopartículas de Platina através da XPS. Estudar os compósitos CNds@Pt como catalisadores em reação de hidrogenação do ciclohexeno.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

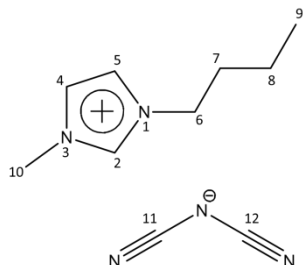
Os líquidos iônicos *cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio* [BMIm][Cl] e *cloreto de 1-butilnitrila-3-metilimidazólio* [BCNIm][Cl] foram sintetizados conforme descrito na literatura.⁸³ O *Cloreto de 1,3-Bis(butilnitrila)imidazólio* [DBCNIm][Cl]: A mistura de imidazol (68,07 g, 1,0 eq, 1,0 mol), 1-clorobutilnitrila (113,09 g, 1,1 eq, 1,1 mol) e bicarbonato de sódio (84,01 g, 1,0 eq, 1,0 mol) foi dissolvida em acetonitrila (150 mL) e agitada sob refluxo por 24 horas. Transcorrido este tempo, a mistura foi filtrada e a essa solução foi adicionado 1-clorobutilnitrila (113,09 g, 1,1 eq, 1,1 mol), deixando sob agitação e refluxo por mais 24 horas. A acetonitrila foi evaporada e o produto cristalizado em uma mistura de acetona e metanol. O produto foi obtido puro com 82,4% de rendimento.

Através da troca do ânion cloreto foram preparados os líquidos iônicos por metátese de ânion: *dicianoamida de 1-butil-3-metilimidazólio* [BMIm][dca], *dicianoamida de 1-butilnitrila-3-metilimidazólio* [BCNIm][dca] e *dicianoamida de 1,3-Bis(butilnitrila)imidazólio* [DBCNIm][dca], cujo procedimento é descrito na referência 83.⁸³

Os líquidos iônicos foram caracterizados por RMN – ¹H, RMN – ¹³C, IV.

Tabela I. Dados de massa molecular, aparência, ^1H e ^{13}C RMN dos LIs sintetizados.

[BMIm][dca]



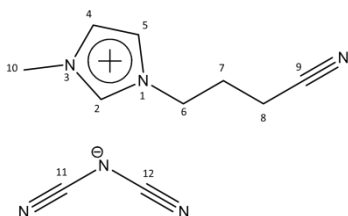
Dicianoamida de 1-butil-3-metilimidazólio

Massa molar: 208,28 g.mol⁻¹. Líquido incolor.

^1H RMN (500 MHz – D₂O) δ ppm 0,98 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H⁹); 1,35-1,42 (m, 2H⁸); 1,87-1,95 (m, 2H⁷); 3,95 (s, 3H¹⁰); 4,25 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H⁶); 7,51 (d, $J = 22,9$ Hz, 1H⁵, 1H⁴); 8,76 (s, 1H²).

^{13}C RMN (125 MHz – D₂O) δ ppm 12,67(C⁹); 18,81 (C⁸); 31,30 (C⁷); 35,60 (C¹⁰); 49,29 (C⁶); 119,85 (C¹¹, C¹²); 122,18 (C⁵); 123,45 (C⁴); 135,57 (C²).

[BCNMIIm][dca]



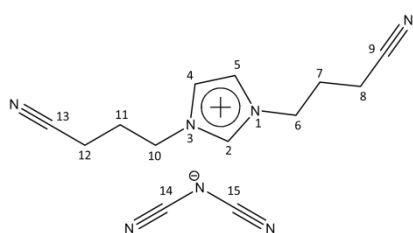
Dicianoamida de 1-butilnitrila-3-metilimidazólio.

Massa molar: 219,27 g.mol⁻¹. Líquido levemente amarelado.

^1H RMN (500 MHz – D₂O) δ ppm 2,34 (p, $J = 7,0$ Hz, 2H⁸); 2,65 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H⁷); 3,96 (s, 3H¹⁰); 4,41 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H⁶); 7,56 (d, $J = 29,8$ Hz, 1H⁵, 1H⁴); 8,86 (s, 1H²).

^{13}C RMN (125 MHz – D₂O) δ ppm 13,73 (C⁸); 25,08 (C⁷); 35,75 (C¹⁰); 48,01 (C⁶); 119,95 - 119,96 (C¹¹, C¹²); 120,01(C⁹); 122,20 (C⁵); 123,92 (C⁴); 136,26 (C²).

[DBCNIIm][dca]



Dicianoamida de 1,3-Bis(butilnitrila)imidazólio

Massa molar: 272,33 g.mol⁻¹. Líquido viscoso amarelado.

^1H RMN (500 MHz – D₂O) δ ppm 2,30 (p, $J = 7,0$ Hz, 2H⁸, 2H¹²); 2,62 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H⁷, 2H¹¹); 4,39 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H⁶, 2H¹⁰); 7,63 (s, 1H⁴, 1H⁵).

^{13}C RMN (126 MHz – D₂O) δ ppm 13,72 (C⁸, C¹²); 24,94 (C⁷, C¹¹); 48,20 (C⁶, C¹⁰); 119,92 (C⁹, C¹³); 122,75 (d, $J = 2,1$ Hz, C⁴, C⁵, C¹⁴, C¹⁵); 127,66(C²).

4.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO

Os LIs foram infiltrados em 500 mg sílica SBA-15, em grande excesso de massa, sob agitação vigorosa e pressão reduzida até a completa infiltração. O excesso de LI foi eliminado por filtração a vácuo. A massa de 500 mg de SBA-15 foi capaz de infiltrar aproximadamente a

mesma quantidade de massa de LI. Em seguida foram tratadas termicamente em forno à 1000°C durante 1 hora, sob fluxo constante de argônio. O sólido preto obtido foi tratado com solução aquosa de ácido fluorídrico 4M, sob agitação até dissolução completa do molde de sílica. Depois do material ter sido filtrado e lavado com água deionizada várias vezes, o produto foi seco por vácuo em forno à 100°C.

4.3 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS CNds@Pt

Para obtenção dos compósitos, 250 mg de CNd foram colocados no interior de um porta amostra horizontalmente disposto a 15 centímetros do cátodo. Após ser previamente evacuado a cerca de 2 μ bar, a câmara foi preenchida com gás argônio em estáveis 30 μ bar. Foram utilizadas tensão de 427 V e corrente de 40,3 mA na técnica de *magnetron sputtering*. Cada amostra foi submetida a 300 segundos de deposição. Os compósitos CNd@Pt foram preparados em um equipamento disponível no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies Nanoestruturadas (L3FNano – UFRGS).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN) ^1H – RMN e ^{13}C – RMN foram obtidos no espectrômetro Agilent com resolução de 500 MHz, utilizando D_2O como solvente. Os deslocamentos químicos foram reportados em partes por milhão (ppm, δ), referenciados com relação ao pico característico do solvente D_2O (em 4,79 ppm). Foram utilizadas as siglas: s, de singleto; d, dubleto; t, tripleto; p, penteto e m, multipeto. Os espectros de Infravermelho foram realizados em um aparelho IR-ATR Bruker modelo Alpha-P a partir do composto puro. Os termogramas foram obtidos em um instrumento Shimadzu TGA 50H com rampa de aquecimento de 25°C a 1000°C com taxa de 15° C.min⁻¹.

A análise elementar de CHN (Carbono-Hidrogênio-Nitrogênio) foi realizada em aparelho Perkin Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Olympus com detector de carga acoplada (CCD), a excitação foi fornecida por radiação de um laser He-Ne de 632,8 nm. Os espectros de RMN- ^{13}C no estado sólido foram obtidos no espectrômetro Agilent com resolução de 500 MHz através da técnica de *Magic Angle Spinning* (MAS), os deslocamentos químicos foram reportados em partes por milhão (ppm, δ). As medidas de área superficial específica foram realizadas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), as de diâmetro e de volume dos poros utilizando o método BJH (Barrett-

Joyner-Halenda) utilizando um aparelho Micrometrics modelo ASAP 2020, utilizando Nitrogênio como gás sonda.

As amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram preparadas sobre suporte (stub) e fixadas com fita de carbono e as micrografias foram obtidas em microscópio Zeiss, LEO EVO 50HV operando a tensão de 15 kV. As amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram preparadas sobre grades de cobre cobertas com filme de carbono (*holey carbon*). As dispersões de CNds e iso-propanol, após submetidas a 3 horas de ultrassom, foram gotejadas sobre as grades e o solvente evaporado. As micrografias foram obtidas pelos microscópios JEOL – JEM 1200ExII, operando a tensão de 100 kV e JEOL – JEM 2010, operando a tensão de 100 kV. As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram obtidas em um difratômetro SIEMENS D500, com geometria Bragg-Bretano, no Instituto de Física da UFRGS. O equipamento foi operado utilizando radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e uma corrente de 25 mA em uma faixa de 20° a 80° .

As análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios – X (XPS, sigla em inglês) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (Campinas – SP), utilizando um espectrômetro com uma fonte de raios – X Luz Sincrotron, um analisador e detector Phoibos HSA 500 150 R6 com ângulo de incidência de 45° e ângulo de takeoff de 45° . Os espectros exploratórios foram obtidos à energia de passagem 50 eV e os espectros em alta resolução, Pt 4f e N 1s, foram obtidos à energia de passagem de 10 eV. Para a deconvolução do sinal Pt 4f, a separação do dubleto produzido pelo efeito spin-orbita foi de 3,32 eV e a relação de áreas (Pt 4f_{7/2}/Pt 4f_{5/2}) de 4/3 utilizado em todas as componentes desse sinal. Todos os dados foram adquiridos usando o software SpecsLab2 e processados usando o software CasaXPS.

Os espectros de Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS) foram obtidos utilizando como fonte de prótons He^+ 2 MeV de energia conectado a um acelerador Tandetron 3 MV, corrente de 10 nA, ângulo de espalhamento 165° e detector de barreira de superfície de silício. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Implantação Iônica, no Instituto de Física da UFRGS.

Os cromatogramas foram obtidos em cromatógrafo CG system 6820 da Agilent Technologies com detector de ionização por chama (FID, sigla em inglês) e coluna capilar contendo (50%-fenil)-metilpolisiloxano (DB-17). Todas as amostras analisadas foram preparadas utilizando 0,25 mL da alíquota da reação, após decantado o catalisador e dissolvidas em 1,25 mL de diclorometano.

4.5 TESTES DE SEQUESTRO DE CO₂

Os testes de sequestro de CO₂ foram realizados em uma célula de equilíbrio (Figura 5), contendo dois compartimentos de aço: o reservatório (4) e o reator (3), com volumes de 78,72mL e 18,06mL, respectivamente. Esse sistema esteve submerso em um banho de água (5) cuja temperatura foi controlada por um termostato. O reator foi retirado do sistema, as massas de 250mg de CNd foram adicionadas e este foi conectado novamente ao sistema, onde foi submetido a 4 horas de vácuo. Transcorrido esse tempo, uma pressão determinada de CO₂ foi introduzida no reservatório com a conexão ao reator fechada. Ao notar a estabilização do sistema, a válvula de conexão entre o reservatório e o reator foi aberta e rapidamente fechada, transferindo aproximadamente 10 bar de CO₂ para o reator. A pressão foi monitorada através do uso de um transdutor acoplado a um programa de computador. O sequestro do CO₂ foi determinado quando o sistema atingiu o ponto máximo de equilíbrio.

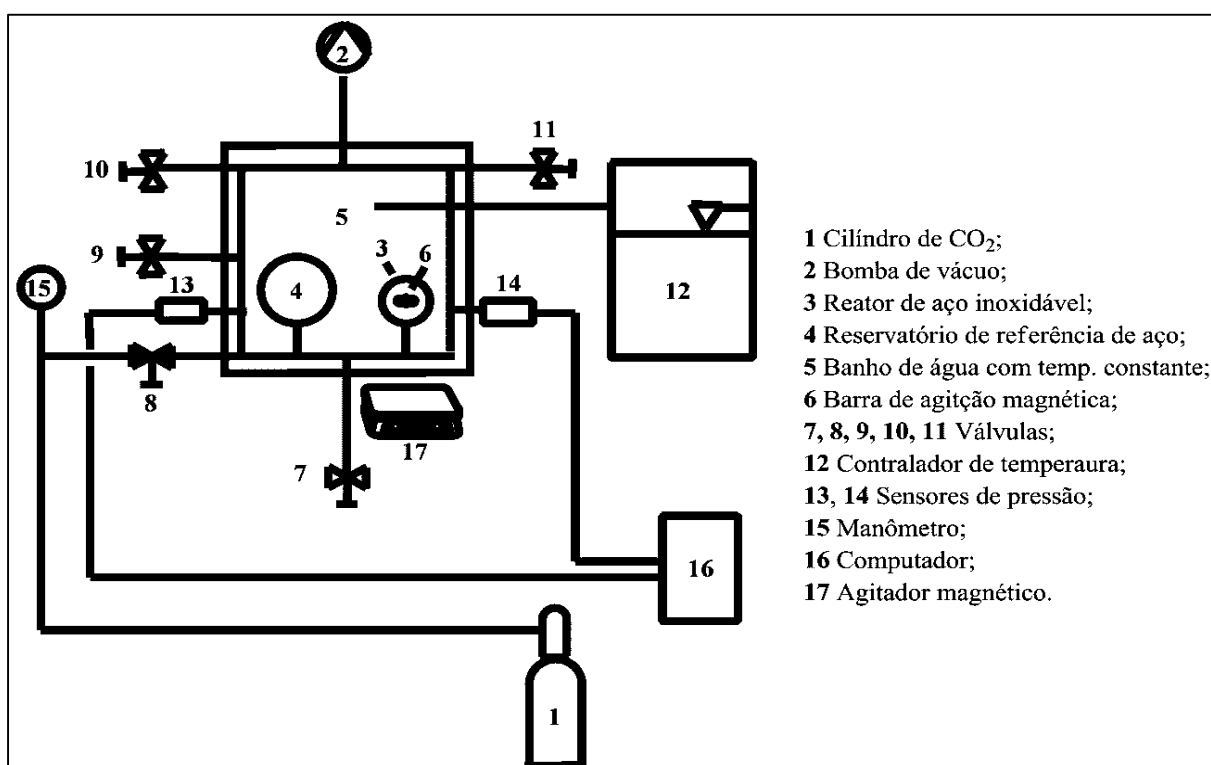


Figura 5: Esquema da célula de equilíbrio.

4.6 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA ATRAVÉS DE REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE CICLOHEXENO

Todos os testes catalíticos foram realizados em um reator Fischer-Porter. Em um experimento padrão, o reator contendo 30 mg do catalisador e 1 mL de ciclohexeno, e foi

aferido a pressão constante de 5 bar de H₂, temperatura de 25°C e agitação constante. O monitoramento da conversão foi realizado através da queda da pressão de H₂ através do uso de Field Logger e de um transdutor Novus acoplados a um computador. O produto da reação foi caracterizado por cromatografia gasosa (GC).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos utilizados foram sintetizados conforme descrito na literatura,⁸³ (Figuras 6 e 7). Os produtos puros obtiveram rendimentos superiores a 85%. E foram caracterizados por RMN ¹H, ¹³C e IV (Apêndices: Figuras 35 a 43).

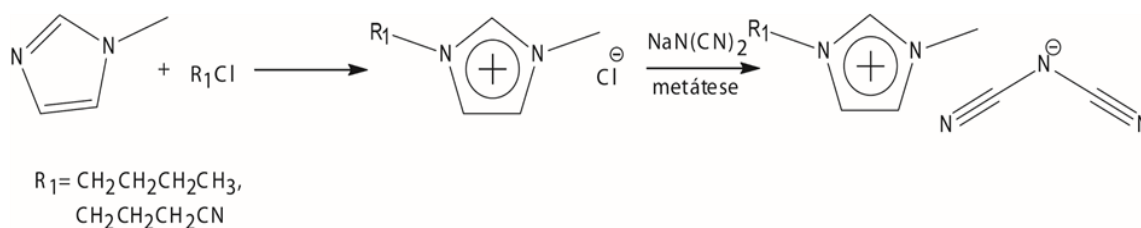


Figura 6: Esquema de reação de síntese dos LIs com precursor 1-metilimidazol.

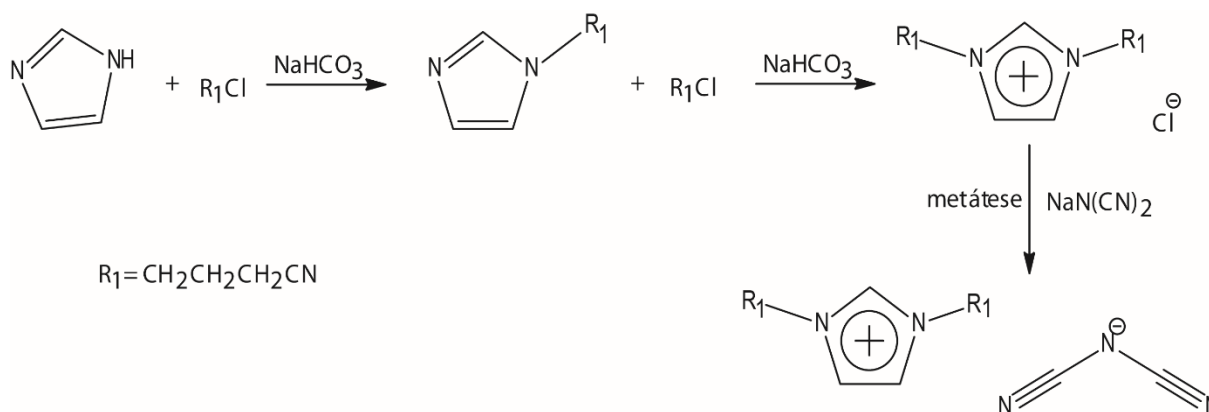


Figura 7: Esquema de reação de síntese do LI com precursor imidazol.

5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO

Após a síntese dos LIs desejados, estes foram impregnados em molde de sílica SBA-15 por infiltração, tratados termicamente a 1000°C e retirados do molde pelo tratamento com Ácido Fluorídrico 4M. A degradação e a perda de massa foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA) e os termogramas obtidos são apresentados na Figura 8.

Os LIs são conhecidos por sua não volatilidade e de uma forma geral a temperatura de degradação situa-se entre 300 e 400°C, pela qual na maioria dos casos, ocorre a completa perda de massa.²⁸ Em contraste, como já demonstrado, em LIs contendo o ânion dicianoamida (dca) a degradação não leva a total perda de massa, fornecendo produtos condensados.³⁰ Quanto à estrutura do cátion, a presença de grupos reticuláveis como o grupo nitrila diminui ainda mais a perda de massa e, por consequência, eleva a porcentagem de condensados. No caso dos LIs

utilizados, compostos apenas por átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, os condensados formados são os materiais de carbono dopados por nitrogênio – CNds.⁴⁰

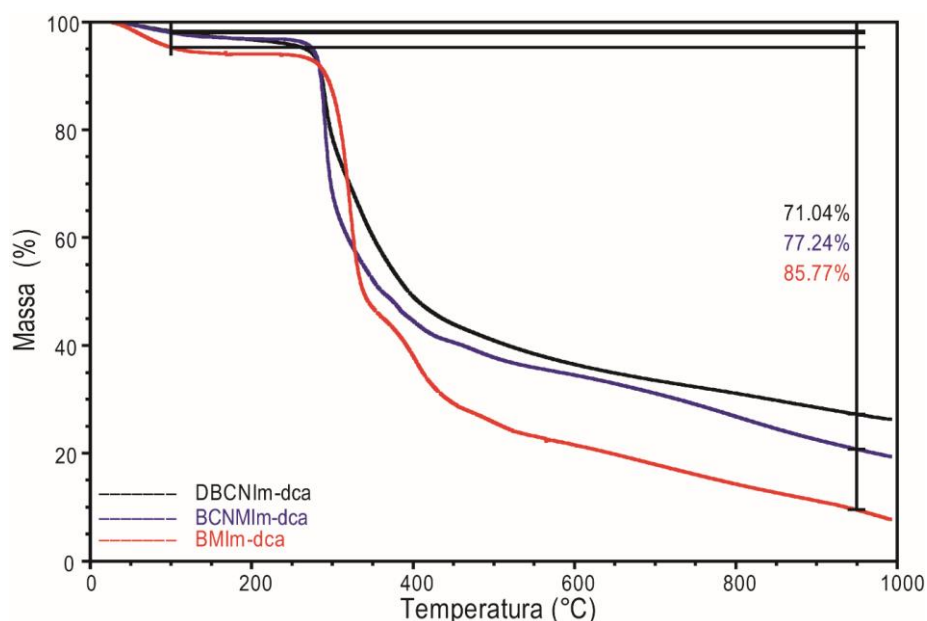


Figura 8: Termograma de análise termogravimétrica dos LIs.

Em relação aos termogramas da Figura 8 é possível verificar que os LIs não perdem completamente sua massa mesmo em temperaturas de até 1000°C devido ao ânion dca. Além disso, o gradual aumento de grupos nitrila reticuláveis na estrutura do cátion diminui a perda de massa dos LIs em degradação, ou seja, eleva o rendimento da obtenção de CNds.

O teor de nitrogênio incorporado nesses foi verificado por análise elementar de CHN, cujos os dados são reportados na Tabela II, em comparação ao conteúdo destes nos precursores. Examinando os dados da Tabela II é possível concluir que nos precursores (LIs) o percentual de nitrogênio segue a relação: BMIm-dca < DBCNIm-dca < BCNMIm-dca. Entretanto, nos CNds obtidos a relação se difere: CNd(BMIm-dca) < CNd(BCNM-dca) < CNd(DBCNIm-dca). Essa diferença ocorre provavelmente devido à formação de redes reticulares dos grupos nitrila ligados ao anel imidazólio, no mesmo sentido em que são formadas trimerizações entre o cátion imidazólio e o ânion dicianoamida, formando os anéis triazinas.^{32,40}

Tabela II. Comparação da porcentagem mássica de carbono e nitrogênio no precursor LI e no produto CNd.

Amostra	Líquido Iônico ^a		Carbono dopado por Nitrogênio ^b	
	% C	% N	% C	% N
BMIm-dca	58,71	34,12	77,56	11,91
BCNMIm-dca	55,54	38,83	76,54	12,32
DBCNIm-dca	57,98	36,41	77,68	15,02

^a Dados obtidos teoricamente através de cálculo, ^b Dados obtidos experimentalmente através de análise elementar de CHN.

Dessa forma é possível concluir que quando se elevam os grupos nitrila no cátion dos LIs maiores são as massas residuais e concomitantemente maiores porcentagens de nitrogênio são obtidas no condensado resultante, ou seja, a relação observada do aumento de massa de condensado através da TGA está de acordo com a proporção de nitrogênio aferida pela análise elementar de CHN.

A organização do arranjo formado por esses carbonos foi analisada através da espectroscopia Raman e os espectros obtidos apresentados na Figura 9. Nesses espectros é interessante observar a região do pico G (deslocamento Raman $\approx 1580\text{ cm}^{-1}$), região característica dos materiais grafíticos, geralmente associados aos estiramentos vibracionais C=C e C=N de carbonos sp^2 . O formato desse sinal é bastante alargado e pouco intenso indicando que os carbonos obtidos são estruturas desordenadas.^{67,84-86}

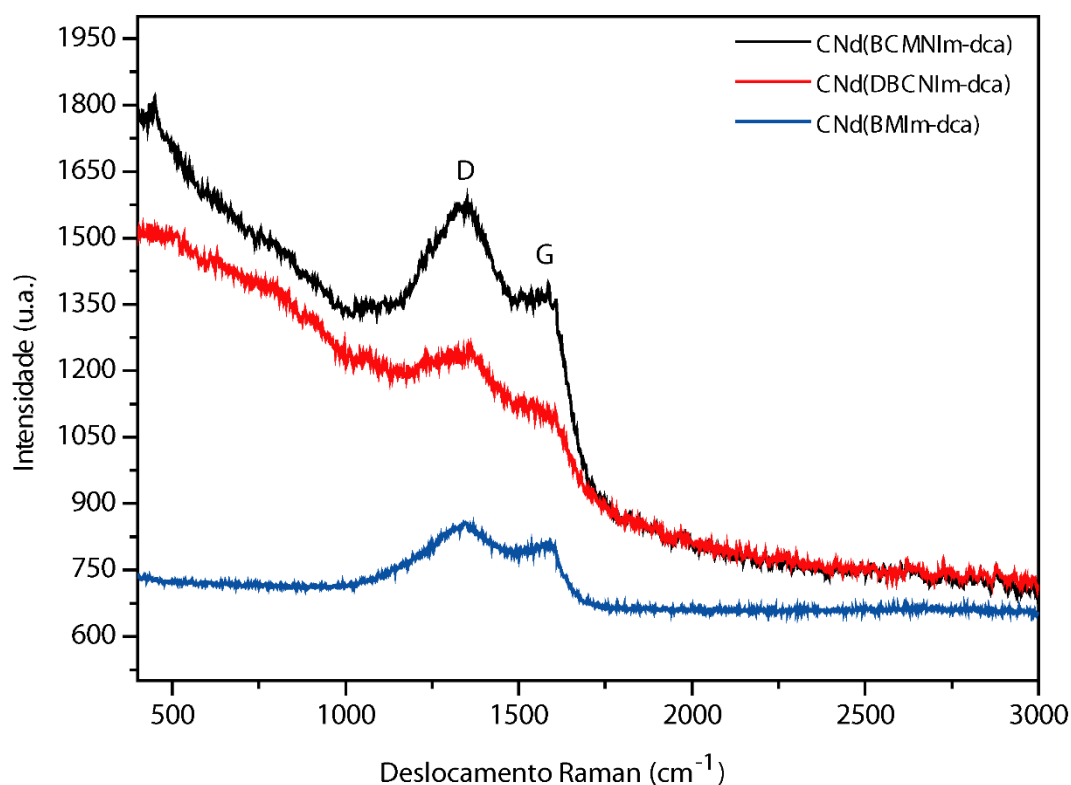


Figura 9: Espectro Raman dos CNds obtidos por diferentes LIs.

Da mesma forma, são observados sinais intensos e alargados na região da banda D, (deslocamento Raman $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$), associados principalmente aos defeitos, à presença de aromaticidade, ou, o que também ocorre nesse caso, à incorporação de nitrogênio nas estruturas de carbono. Assim, corroborando a informação de alta desordem estrutural, que caracteriza os CNds como estruturas amorfas, possivelmente causado pela incorporação desordenada de nitrogênio no arranjo de carbonos.⁸⁴⁻⁸⁷

Com o propósito de investigar os tipos de carbono remanescentes dos LIs nos CNds foram realizadas análises de Ressonância Magnética Nuclear – RMN de ^{13}C no estado sólido, utilizando a técnica de *Magic Angle Spinning* (sigla em *inglês*, MAS). Os espectros obtidos são apresentados na Figura 10.

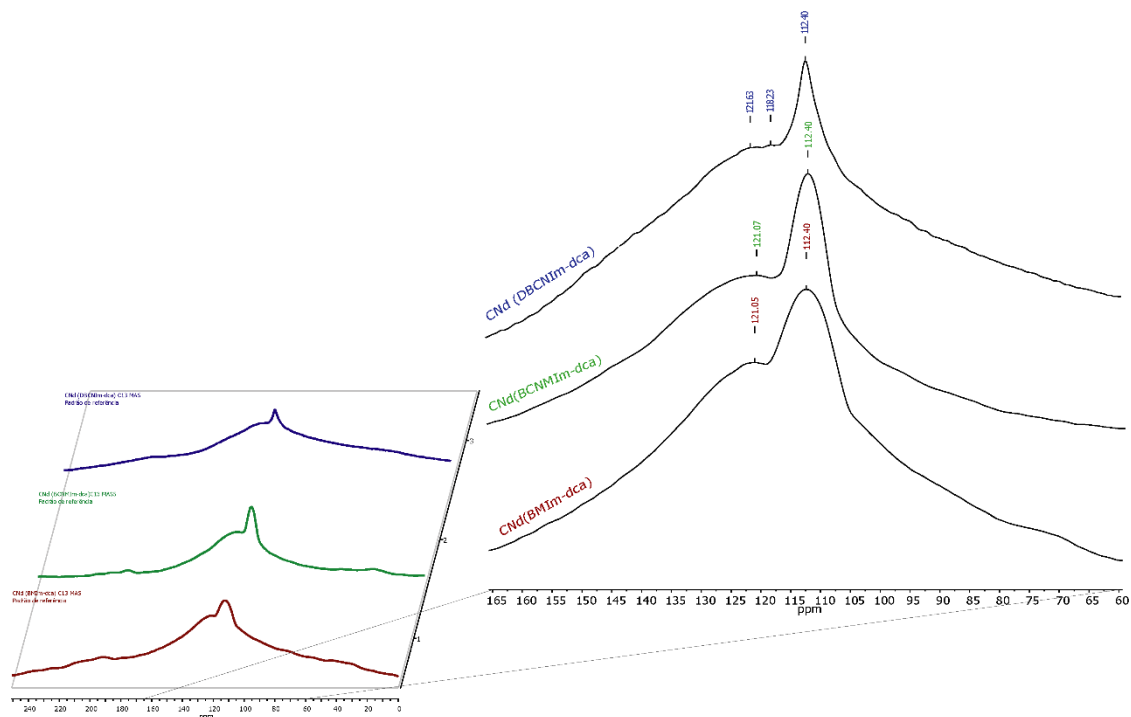


Figura 10: Espectros de ^{13}C RMN MAS dos CNds.

Interpretando os espectros nota-se que na região de $\delta = 10\text{-}30$ ppm, região característica de carbonos alifáticos, não há sinais em nenhum dos espectros, indicando que esse tipo de carbono, foram perdidos ou modificados pelo processo de termólise. Na região de carbonos aromáticos ($\delta = 100\text{-}150$ ppm) são encontrados sinais para os diferentes carbonos, que revelam aromaticidade e apontam que o processo carbonização levou a uma pseudografitação.^{6,9} Ainda, é interessante observar que ocorre um deslocamento dos sinais para regiões de campo baixo e esse efeito poderia ser explicado pela incorporação do nitrogênio, de maior eletronegatividade que o carbono, o que tornaria as espécies de carbono fracamente eletrofílicas.

O estudo acerca das formas que o nitrogênio se introduziu nos arranjos de carbono foi desenvolvido com auxílio da Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS). Os espectros exploratórios são apresentados em Apêndices (Figura 44), a partir desses espectros foram explorados em alta resolução na região N 1s, reportados em Energia de Ligação (EL) em elétron-volt (eV) (Figuras 11 a 13), e referenciados ao carbono adventício em 284,6 eV. Como é possível observar, em todos os espectros N 1s, os sinais foram deconvoluídos em cinco

componentes: N_P (N piridínico), N_{Py} (N pirrólico), N_G (N grafítico), N_{Ox} (N-óxidos, por exemplo como $-NO_2$) e N_{ads} (N adsorvido na superfície) respectivamente em ordem crescente de EL.⁸⁸⁻⁹¹

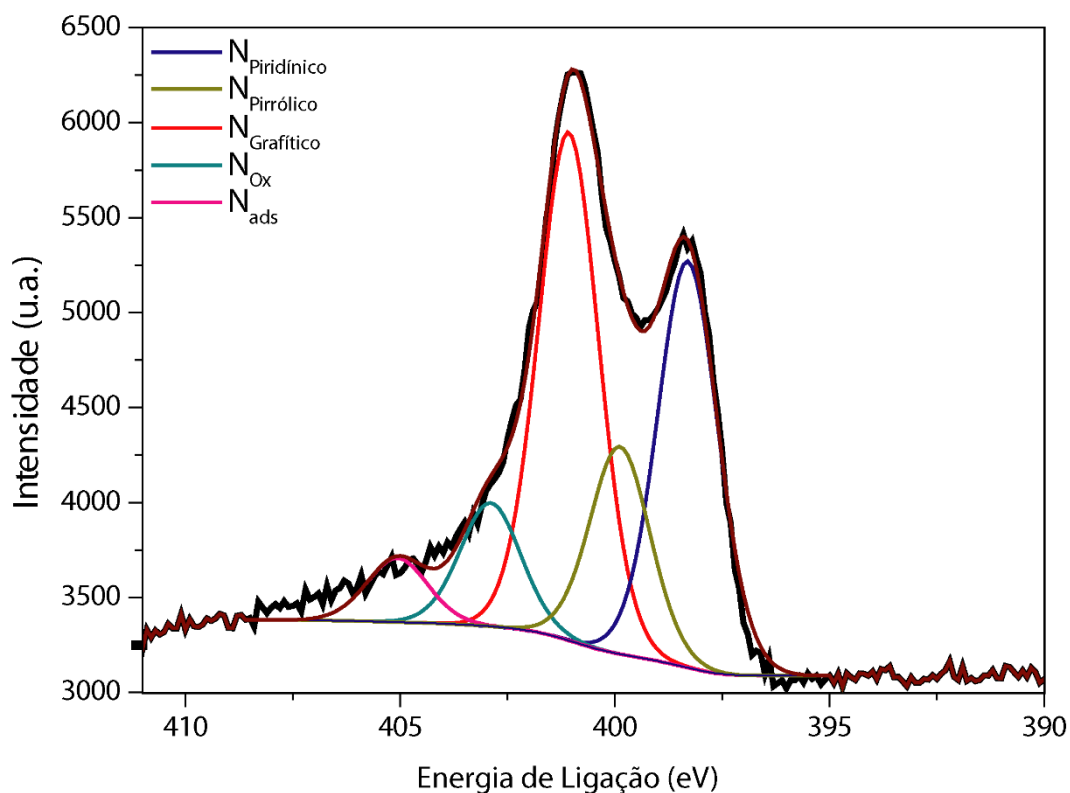


Figura 11: Espectro de XPS N 1s do CNd(BMIm-dca).

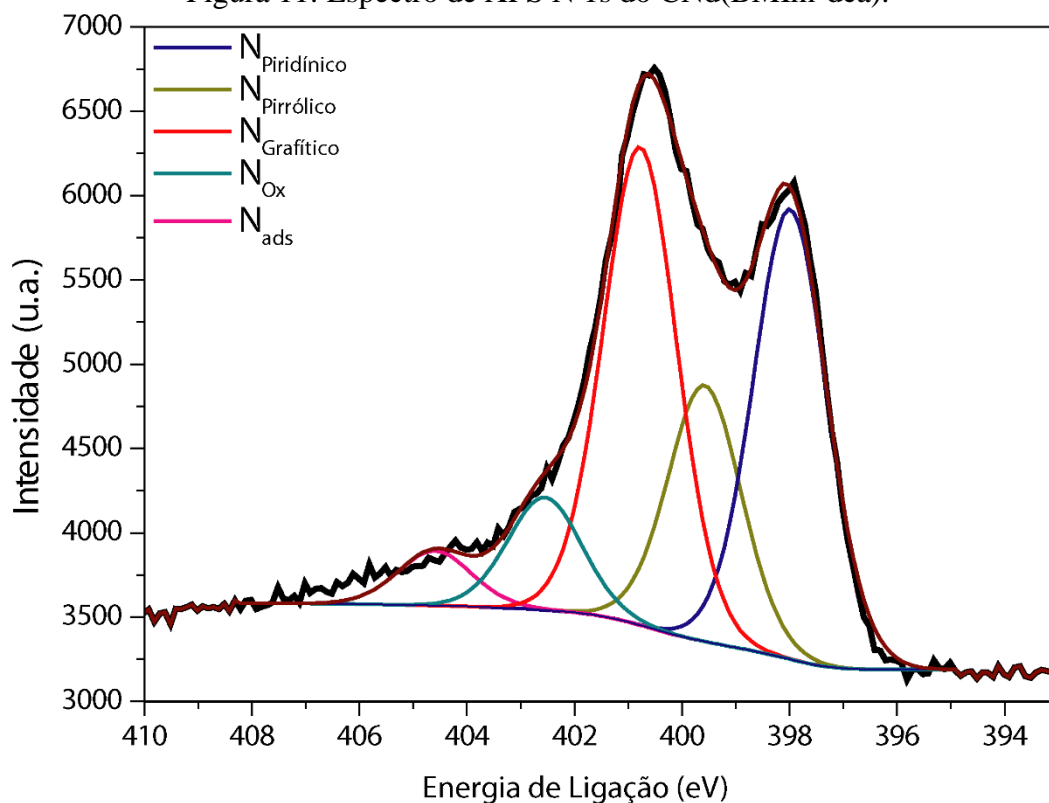


Figura 12: Espectro de XPS N 1s do CNd(BCNMIm-dca).

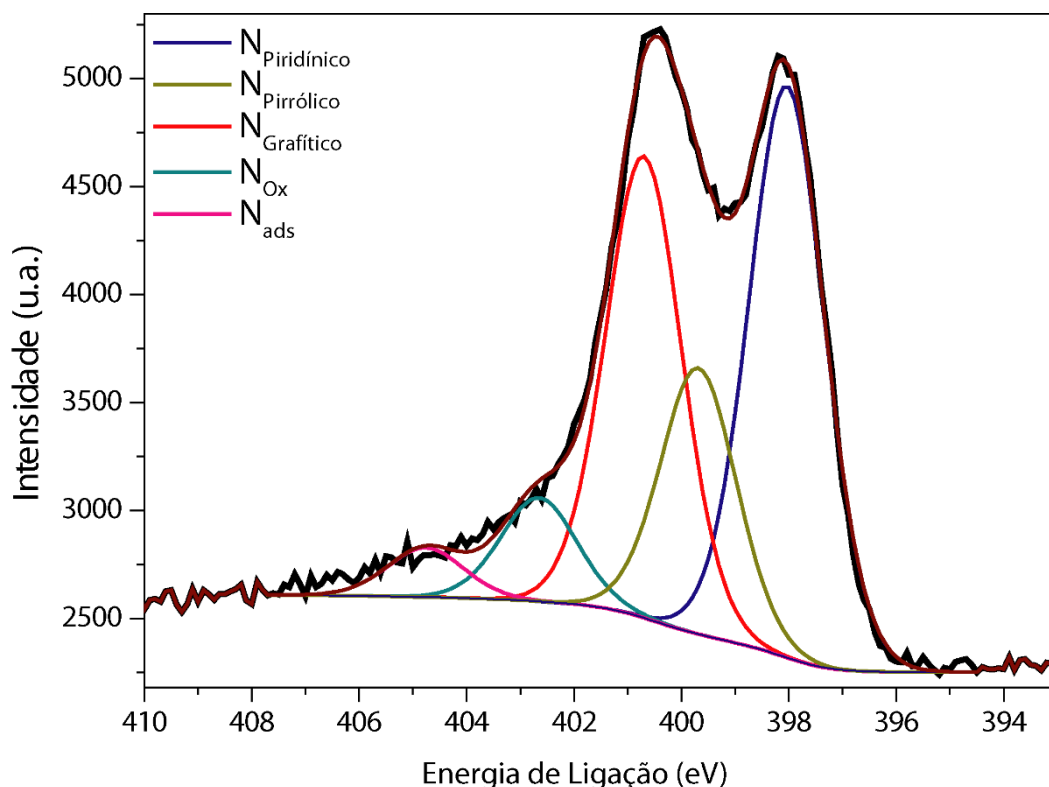


Figura 13: Espectro de XPS N 1s do CNd(DBCNIm-dca).

A quantidade percentual de cada tipo de nitrogênio pode ser obtida através da integral (área) de cada componente da deconvolução, mostrados na Tabela III.

Tabela III. Quantidade porcentual de área de cada tipo de nitrogênio encontrado na superfície dos CNds.

Entrada	Região N 1s		
	% N _G	% N _{Py}	% N _P
CNd(BMIm-dca)	38,80	15,84	31,05
CNd(BCNMIIm-dca)	35,38	18,95	33,32
CNd(DBCNIm-dca)	31,38	18,33	39,39

Notavelmente, as espécies predominantes na superfície são de nitrogênio grafítico, de piridínico e pirrólico, respectivamente. Convém observar que entre essas espécies os nitrogênios de funcionalidades piridínicos e pirrólicos possuem maior caráter nucleofílico e o grafítico um fraco caráter eletrofílico, em clara correlação com EL.

Considerando ainda os espectros é pertinente observar a regularidade crescente do aumento da área do nitrogênio de funcionalidade piridínica na sequência em que os grupos nitrila são adicionados ao cátion. Esse efeito pode ser um indício de que os nitrogênios nitrílicos são incorporados com função piridínica.

A morfologia dessas matrizes de CNd foram observadas por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET), com a finalidade de verificar a qualidade das réplicas ao compará-las com a molde de sílica SBA-15 (Figura 14). As micrografias obtidas por MEV são apresentadas nas Figuras 14 a 17.

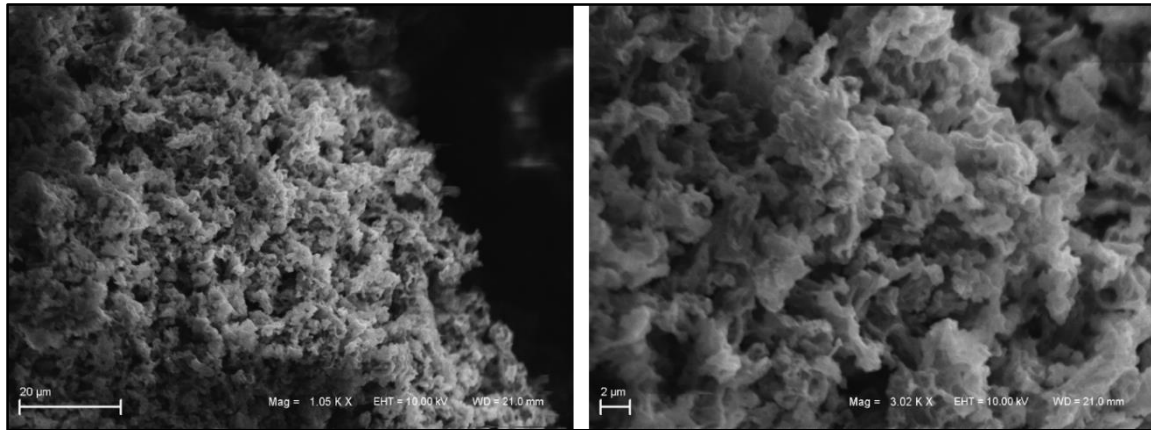


Figura 14: Micrografia MEV da sílica SBA-15.

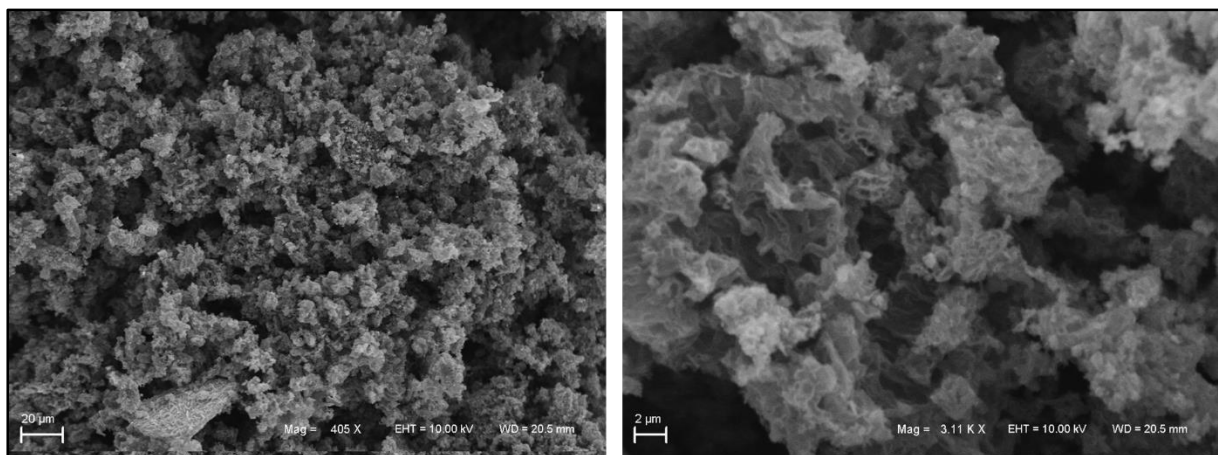


Figura 15: Micrografia MEV do CNd(BMIm-dca).

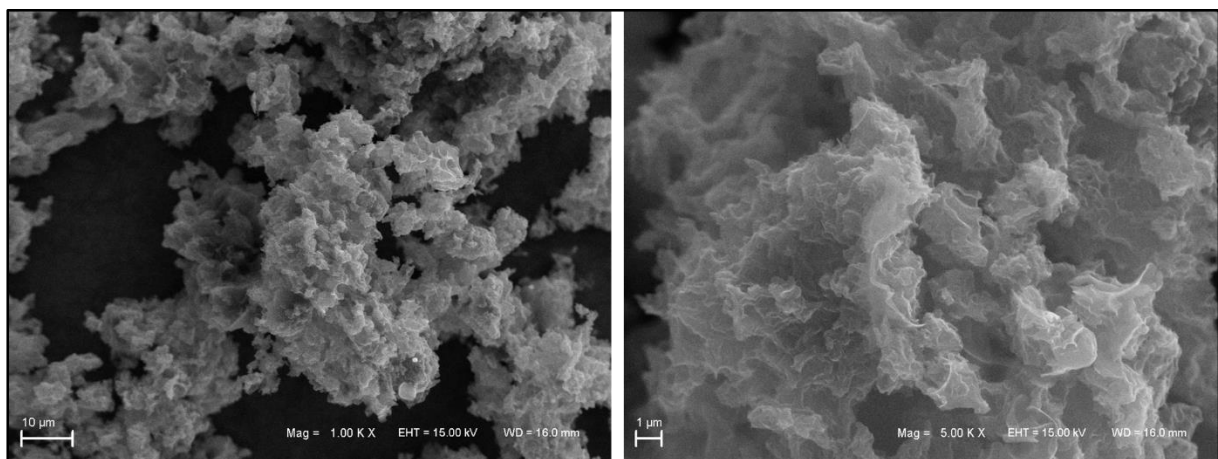


Figura 16: Micrografia MEV do CNd(BCNMIIm-dca).

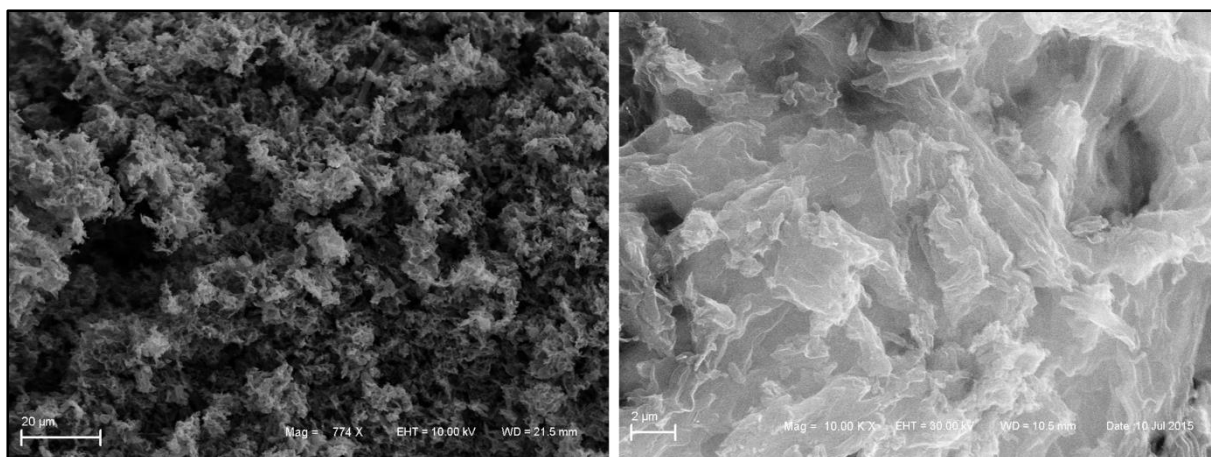


Figura 17: Micrografia MEV do Cnd(DBCNIm-dca).

Pode-se constatar que as reproduções do molde apresentam formas bastante semelhantes tanto entre si quanto em relação às da sílica, principalmente nas micrografias em menor magnificação. Em magnificações mais altas nota-se a manutenção da rugosidade em escala micrométrica, encontrada na SBA-15. É visível que a preservação da rugosidade ocorre em diferentes proporções, claramente notável na réplica do Cnd(DBCNIm-dca), entretanto sem indicar a perda de qualidade das réplicas.

Ainda investigando a morfologia dos CNds, agora com auxílio da MET, cujas as micrografias são retratadas na Figura 18, onde é possível descobrir o padrão nanoestruturado encontrado no molde da SBA-15, Figura 18A. Nas réplicas de Cnd (Figura 18B, C e D) o mesmo tipo de padrão é replicado.

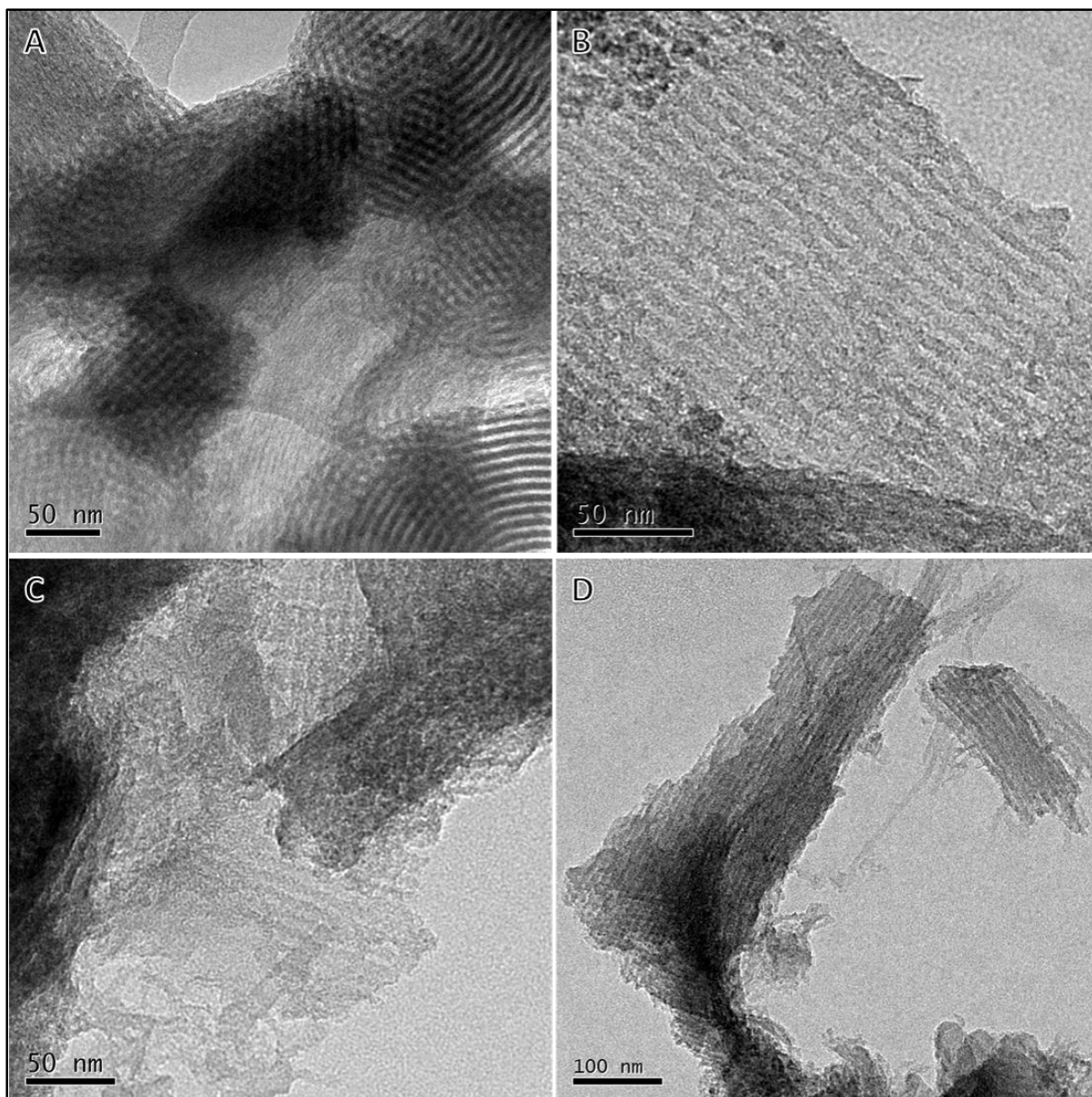


Figura 18: Micrografias MET em: A) SBA-15; B) CNd(BMIm-dca); C) CNd(BCNIm-dca) e D) CNd(DBCNIm-dca).

Analisando as micrografias pode-se dizer que tanto o molde de SBA-15 quanto os LIs mostraram-se adequados para o processo de reprodução da nanoestrutura com réplicas do padrão estruturado encontrado no molde.

Com objetivo de investigar a cópia da área de superfície e da porosidade do molde, tanto este como as réplicas de carbono foram submetidos a fisiossorção utilizando como gás sonda nitrogênio – $N_{2(g)}$. As isotermas obtidas são apresentadas na Figura 19. Os CNds apresentaram isotermas do mesmo tipo que do molde de SBA-15, indicada na Figura 16a, revelando que a porosidade do molde foi copiada. Este perfil é classificado como Isoterma do Tipo IV, característica de sólidos adsorventes mesoporosos (diâmetro médio de poros entre 2 e

50 nm).⁹² A isoterma do tipo IV possui algumas características interessantes: na região de baixo P/P_0 , há semelhança com a Isoterma do Tipo II, que pode ser atribuída a formação da monocamada sobre a superfície do sólido. Na região linear – região da Lei de Henry – marca-se o início da adsorção em múltiplas camadas. Também, em regiões de altos valores de P/P_0 , é conveniente notar a presença de ciclos de histereses, as quais são causadas em geral pela condensação capilar nos mesoporos, limitando a adsorção.⁹²

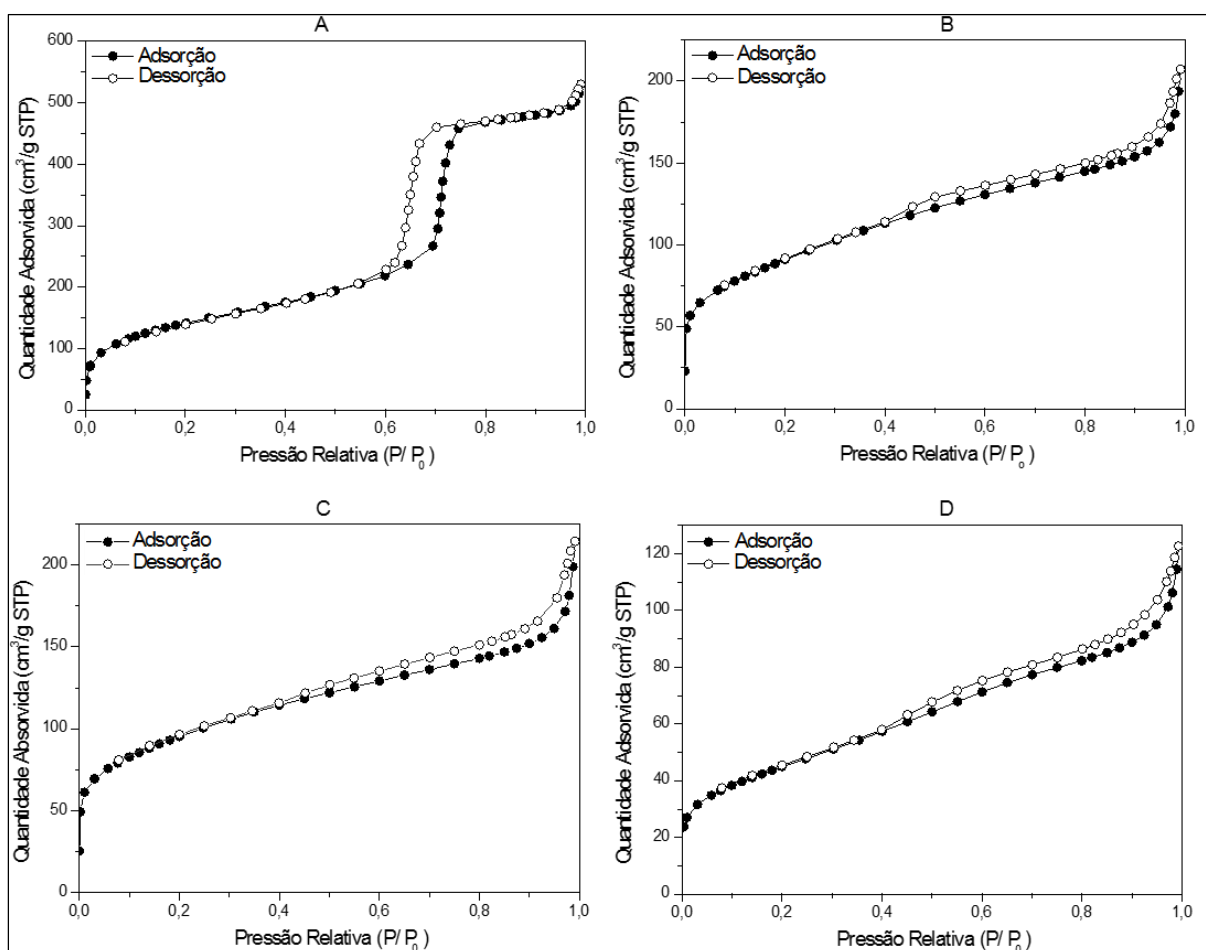


Figura 19: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) sílica SBA-15, (B) CNd(BMIm-dca), (C) CNd(BCNMIIm-dca) e (D) CNd(DBCNIm-dca).

Os ciclos de histereses dos CNds possuem diferente forma da apresentada pelo molde SBA-15. O molde apresenta histerese do tipo H1, frequentemente, associada à sólidos porosos com distribuição de poros uniformes e estreitos. Em contraste, as cópias de CNd apresentam histerese do tipo H4, as quais são associadas à poros do tipo fenda bastante estreitos.⁹²

A partir das isotermas é possível calcular a área específica desses sólidos, através do método proposto por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller - B.E.T. Além

disso, utilizando o método proposto por Barret, Joyner e Halenda – B.J.H., é possível calcular a distribuição dos diâmetros de poros. Estes dados são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV. Área específica, volume e diâmetro médio de poros da sílica SBA-15 e dos CNds.

Entrada	Área Específica $S_{BET}(m^2g^{-1})^a$	Volume de Poro ($cm^3g^{-1})^b$	Diâmetro médio de Poros (nm) ^b
SBA-15	495,9525	0,8090	6,3461
CNd (BMIm-dca)	318,7479	0,3575	4,1135
CNd (BCNMIIm-dca)	326,7225	0,3010	4,6883
CNd (DBCNIIm-dca)	158,4701	0,1986	4,7319

^a Dados obtidos pela aplicação do modelo BET, ^b Dados obtidos utilizando o modelo BJH.

Em análise dos dados da Tabela IV, pode-se perceber que as réplicas de carbono adquiriram áreas superficiais específicas elevadas, entretanto inferiores a do modelo de SBA-15, principalmente a do CNd(DBCNIIm-dca). Além da cópia da área de superfície, a replicação tornou os materiais de carbono mesoporosos, tal como o do molde.

Ainda, podemos observar que o aumento dos grupos reticuláveis não influencia na qualidade das cópias da área de superfície. Entretanto, o líquido iônico que possui dois grupos nitrila ligados ao cátion fez a cópia menos eficiente. Esse defeito poderia ser explicado pela aparente elevada viscosidade desse precursor, o que dificulta que o mesmo se infiltre nas regiões mais estreitas dos poros do molde.

Na Figura 20 são apresentadas as distribuições dos diâmetros de poros. Através delas se constata a relação dos diâmetros dos poros em função do volume incremental destes. Em análise conjunta com os dados da Tabela IV, verifica-se que o molde se apossa de poros de volume $0,8090\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ STP e de diâmetro médio $6,3461\text{ nm}$. Os CNds apresentam pequenas diferenças desses valores em volume incremental de poros, sendo que o decréscimo está entre $0,6104$ e $0,4515\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ STP, o que explica a pequena diminuição da área específica de superfícies em relação a área da SBA-15. Já em relação aos diâmetros médios de poros, o decréscimo está entre $1,6142$ e $2,2326\text{ nm}$, este estreitamento dos poros justifica o diferente tipo de histerese encontrado para as réplicas, histerese do tipo H4. Além disso, o CNd(DBCNIIm-dca) distingue-se dos demais por apresentar um pico alargado de distribuição de poros, indicando menor uniformidade entre estes.

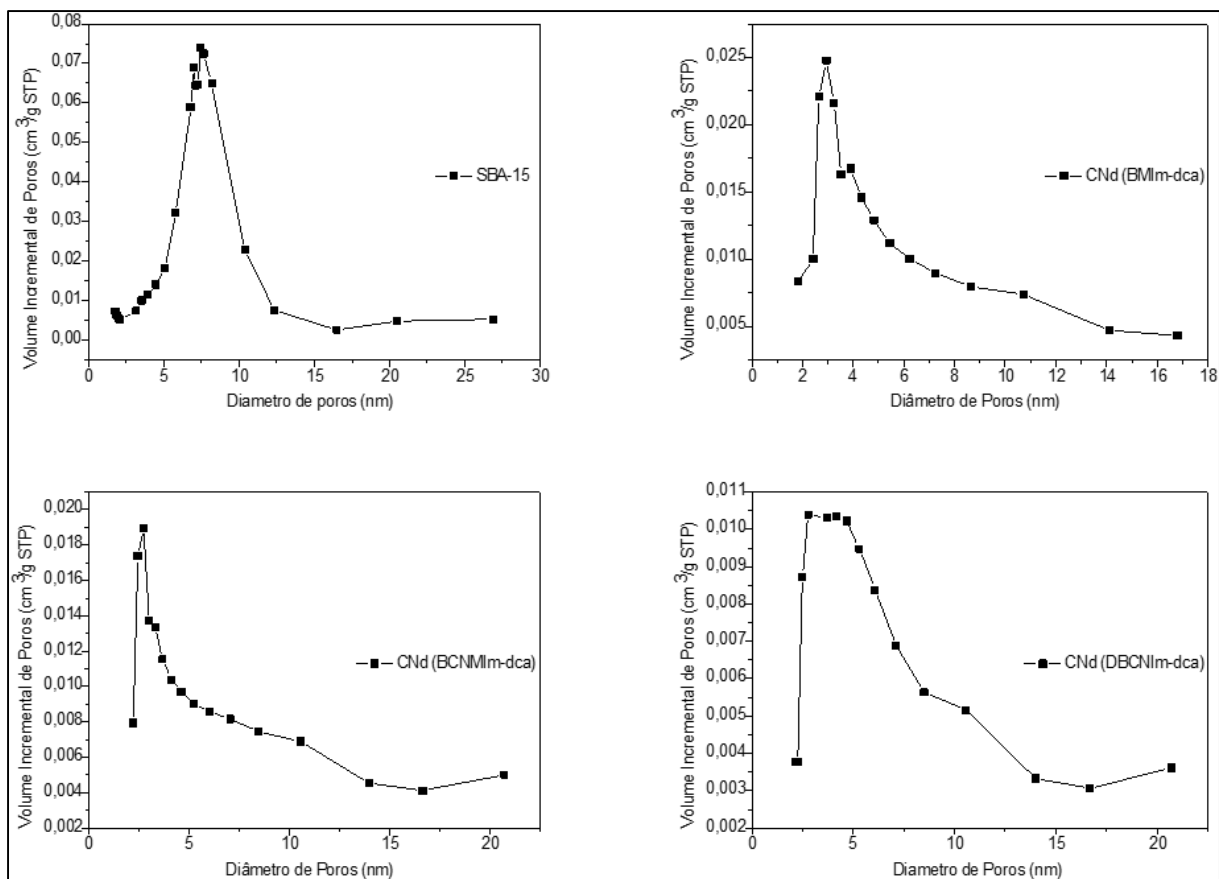


Figura 20: Distribuição dos Diâmetros de Poros da sílica SBA-15 e dos CNds.

5.3 TESTES DE SEQUESTRO DE CO₂ PELOS MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO

Esforços significativos têm sido dedicado a explorar materiais porosos com elevada área superficial e excelente estabilidade térmica com a finalidade de sequestrar CO₂.⁵⁸ Várias classes de materiais têm sido exploradas incluindo estruturas porosas híbridas como por exemplo, estruturas metal-orgânicas e polímeros conjugados microporosos.⁹³ Com a estrutura de poros de fácil design, grande área de superfície e os requisitos de baixa energia para a regeneração, os carbonos porosos são promissores adsorventes para captura de CO₂.⁴⁴ A incorporação de nitrogênio na estrutura de materiais de carbono tem ganhado destaque como uma alternativa para melhorar a capacidade de sorção.⁹

Nos testes foram adotadas condições brandas de sequestro de CO₂ (25 °C e 10 bar), estabelecidas em outros trabalhos desenvolvido pelo grupo. Sob posse dos dados de pressão, coletados pelo *software*, a densidade molar foi calculada através da equação de Beattie e Bridgeman:^{94,95}

$$P = \frac{R'T(\bar{V}+B)}{\bar{V}^2} - \frac{A}{\bar{V}} \quad (1)$$

Sendo:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{V}}\right); B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{V}}\right); R' = R \left(1 - \frac{c}{\bar{V}RT^3}\right) \quad (2)$$

Onde \bar{V} é a densidade molar, R' a constante dos gases, T a temperatura em Kelvin (K). As incógnitas a , b , c , A , e B são parâmetros empíricos.

Adquirida a densidade molar (\bar{V}) e a multiplicando pelo volume do reator, obteve-se o número de mol livres de CO_2 ($n \text{ CO}_2 \text{ livre}$). O volume do reator havia sido calculado anteriormente e diminuindo o volume ocupado pelo CNd do volume total do reator ($V = V_{total} - V_{\text{CNd}}$). Então, a quantidade de CO_2 sorvida ($n \text{ CO}_2 \text{ sorv}$) foi calculada através da diferença do número de mol CO_2 livres iniciais e no equilíbrio:

$$n \text{ CO}_2 \text{ sorv} = n \text{ CO}_2 \text{ livre inicial} - n \text{ CO}_2 \text{ livre eq} \quad (3)$$

A quantidade de CO_2 sorvida foi calculada considerando a quantidade em massa de CNd contido no reator. Os valores obtidos foram reportados em mmol de CO_2 sorvido por unidade de grama de CNd. E podem ser visualizados no gráfico de quantidade de CO_2 sorvida em função do tempo, (Figura 21). Os valores da quantidade sorvida no equilíbrio foram também reportados em mmol de CO_2 sorvido por unidade de grama de CNd, como mostrados na Tabela V.

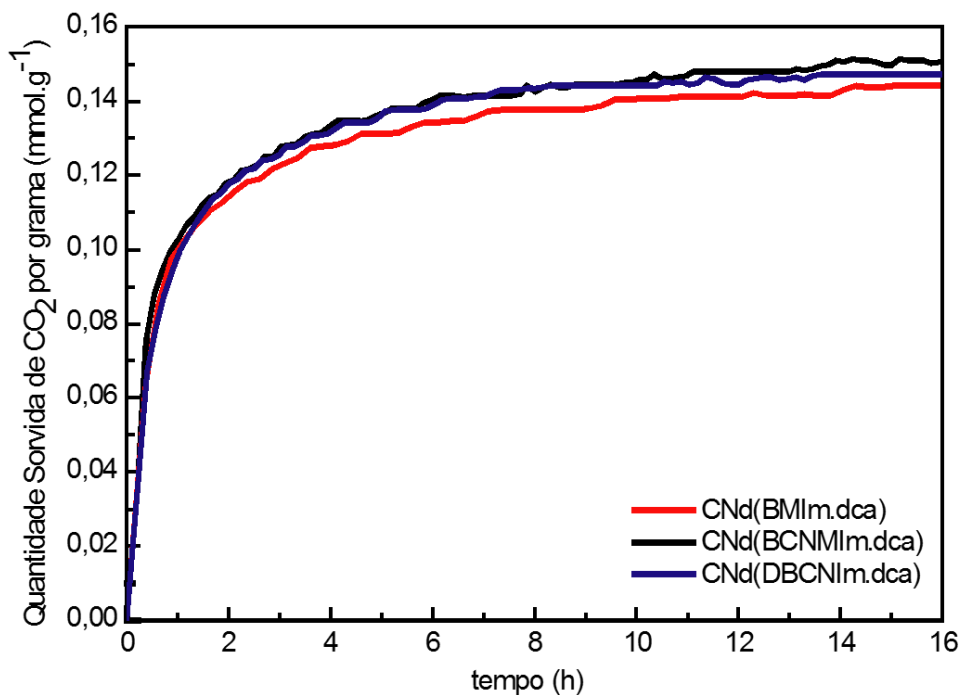


Figura 21: Quantidade de CO_2 sorvida em função do tempo.

É possível observar que as quantidades de CO₂ sorvidas são praticamente iguais. Entretanto é interessante notar que a capacidade sorvente não segue relação linear com a área de superfície, tampouco, com a quantidade total de nitrogênio incorporado.

Tabela V. Quantidade de CO₂ sorvida por unidade de grama de CNd.

Amostra	Quantidade de CO ₂ sorvida por grama (mmolg ⁻¹)
CNd(BMIm-dca)	0,144
CNd(BCNIm-dca)	0,149
CNd(DBCNIm-dca)	0,147

Dessa forma é necessário fazer correlação entre área de superfície e quantidade de nitrogênio incorporado na superfície com funcionalidade piridínica, a qual apresenta características básicas, que é conhecidamente favorável a sorção de CO₂⁵⁶. Entre o CNd(BCNMIIm-dca) e o CNd(DBCNIm-dca) há um grande contraste quanto as áreas de superfície, de 326,7225 m²g⁻¹ e de 158,4701 m²g⁻¹. O que poderia elevar a capacidade de sorção do CNd(DBCNIm-dca) é sua maior quantidade de nitrogênio com funcionalidade piridínica na superfície, (39,39%), o que torna sua habilidade de sorção tão próxima a do CNd(BCNMIIm-dca), (33,32%) de nitrogênio de superfície na forma piridínica. Quanto ao CNd(BMIm-dca) é possível compreender sua habilidade de sorção, pois apresenta a área de superfície intermediária entre os carbonos e menor porcentagem de nitrogênio incorporado na superfície na forma piridínica.

A comparação entre os dados de sorção obtidos e os dados encontrados na literatura são impraticáveis, pois as metodologias de sorção tais como a instrumentação utilizada, condições de captura e forma como são reportados esses resultados, são muito variadas^{10,44,56,60-62}. Entretanto, as quantidades sorvidas pelos materiais de CNd apresentam capacidade de sorção dentre os melhores sorventes testados pelo nosso grupo como o LI BMIm-Br, as membranas de polilíquidos iônicos e até a própria sílica utilizada como molde.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MATERIAIS DE CARBONO DOPADOS POR NITROGÊNIO E NANOPARTÍCULAS DE PLATINA

Com o intuito de transformar os CNds em suportes para catalisadores foram depositadas nanopartículas metálicas (NPs-M) de platina, pela técnica de *Magnetron Sputtering*. Os parâmetros de deposição foram estipulados potência de *sputtering* (17,1 W), tensão de descarga (427 V), corrente (40,3 mA) e tempo total de deposição (300 s).

Com a finalidade de conhecer o diâmetro médio das NPs de platina, foram realizadas análises de MET (Figuras 22 a 24) onde foram realizadas 300 medições e assumida a distribuição normal (gaussiana). Dessa forma foi obtido o diâmetro médio que são, dentro do erro relativo, em torno de 3,0 nm. A quantidade de metal obtida em cada compósito foi determinada por XPS. E é apresentada na tabela VI, juntamente com o diâmetro médio de NPs.

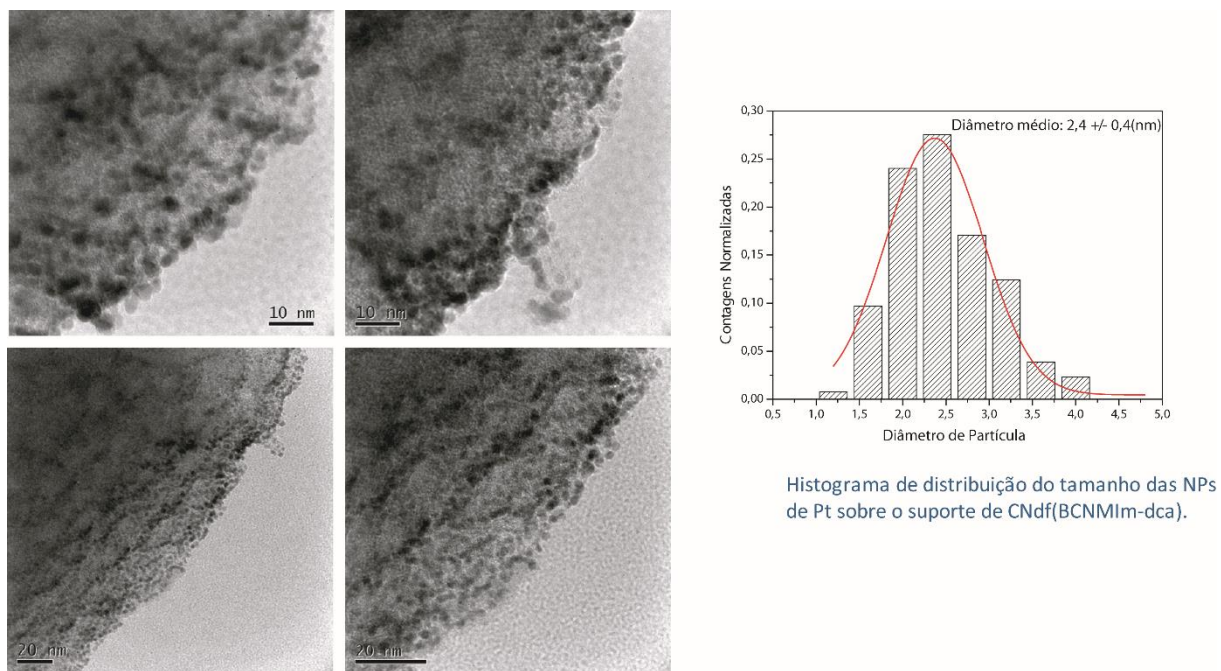


Figura 22: Micrografias MET do compósito CNd(BMIm-dca)@Pt e histograma de distribuição do diâmetro de NPs de Pt.

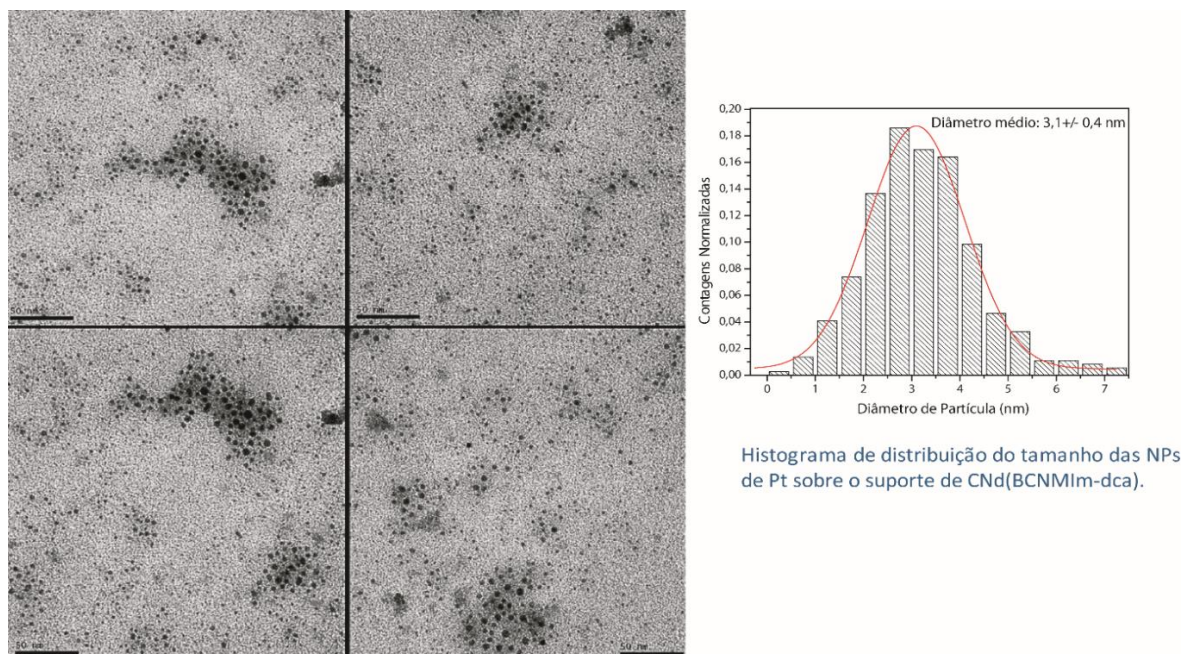


Figura 23: Micrografias MET do compósito CNd(BCNMIm-dca)@Pt e histograma de distribuição do diâmetro de NPs de Pt.

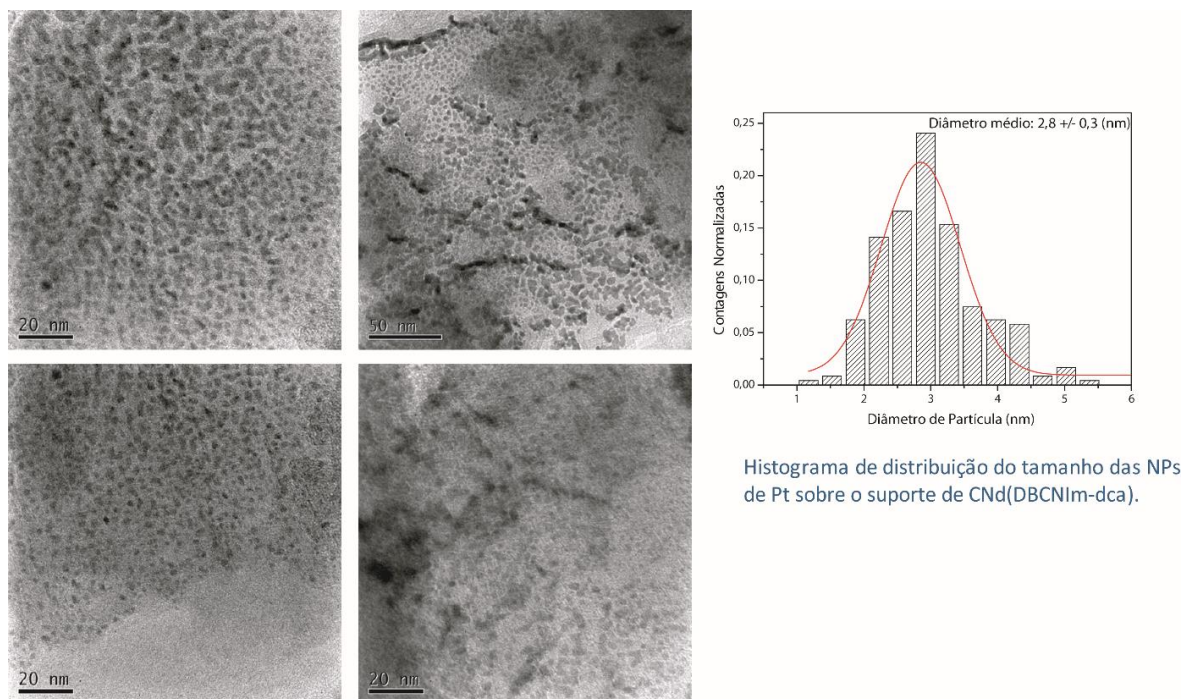


Figura 24: Micrografia MET do composto CNd(BCNIm-dca)@Pt e histograma de distribuição do diâmetro de NPs de Pt.

Tabela VI. Percentuais mássicos de metal nos compostos e diâmetro médio de NPs.

Entrada	% mássica de Pt (m/M) ^a	Diâmetro médio de NP ^b
CNd(BMIm-dca)@Pt	3,5	2,4 nm
CNd(BCNMIIm-dca)@Pt	3,1	3,1 nm
CNd(BCNIm-dca)@Pt	3,2	2,8 nm

^a Determinado por XPS, ^b Média determinada assumindo a distribuição normal (gaussiana) e realizando-se 300 medições nas micrografias MET das Figuras 22 a 24.

Com a finalidade de desvendar o sistema cristalino e o grupo espacial, os compostos foram observados por MET de Alta Resolução. Foram obtidas micrografias de alta resolução (Figura 25) onde é possível observar os planos cristalinos de algumas NPs de Pt. E também foi obtida a difração de elétrons retroespalhados através da escolha de um desses planos cristalinos. Assim, foi possível obter as distâncias interplanares de 2,3 Å, 2,0 Å, 1,3 Å e 1,2 Å. Comparando esses valores com a referência⁹⁶ oferecida pelo *software* Crystallographica foi possível revelar que as NPs de Pt pertencem ao sistema cristalino cúbico. Além disso possibilitou identificar os planos cristalinos correspondentes as distâncias interplanares: (111) de 2,3 Å, (200) de 2,0 Å, (220) de 1,3 Å e (311) de 1,2 Å. Para comparar essas informações foi utilizado a difração de raios-X (DRX). E os difratogramas obtidos para cada CNd@Pt são apresentados na Figura 26. Nestes é possível observar apenas os planos de maior intensidade (111) em 39° e (200) em 46°, os quais confirmam as informações obtidas de sistema cristalino cúbico e juntamente com a

difração de elétrons oferecem indícios de que as NPs-M de Pt estariam em um grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (cúbico de face centrada).

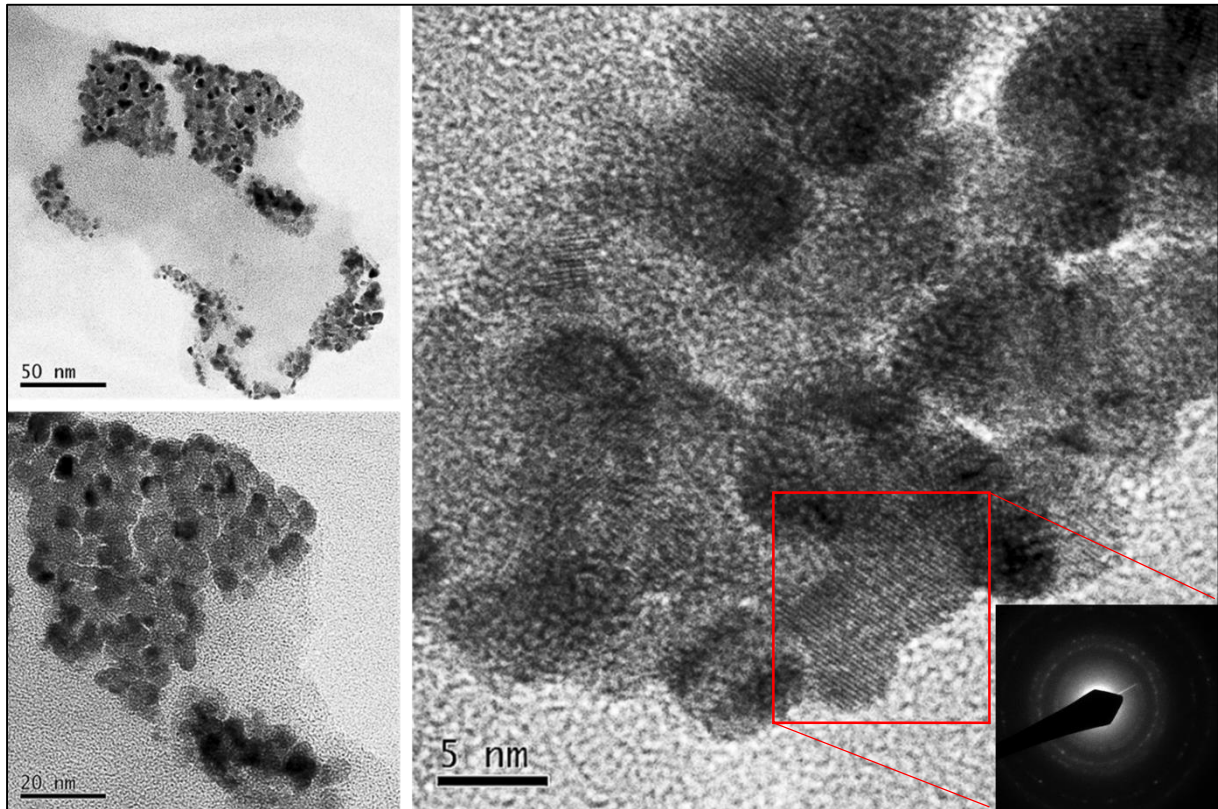


Figura 25: Micrografias MET em Alta Resolução e Difração de Elétrons do composto CNd(BCNMIIm-dca)@Pt.

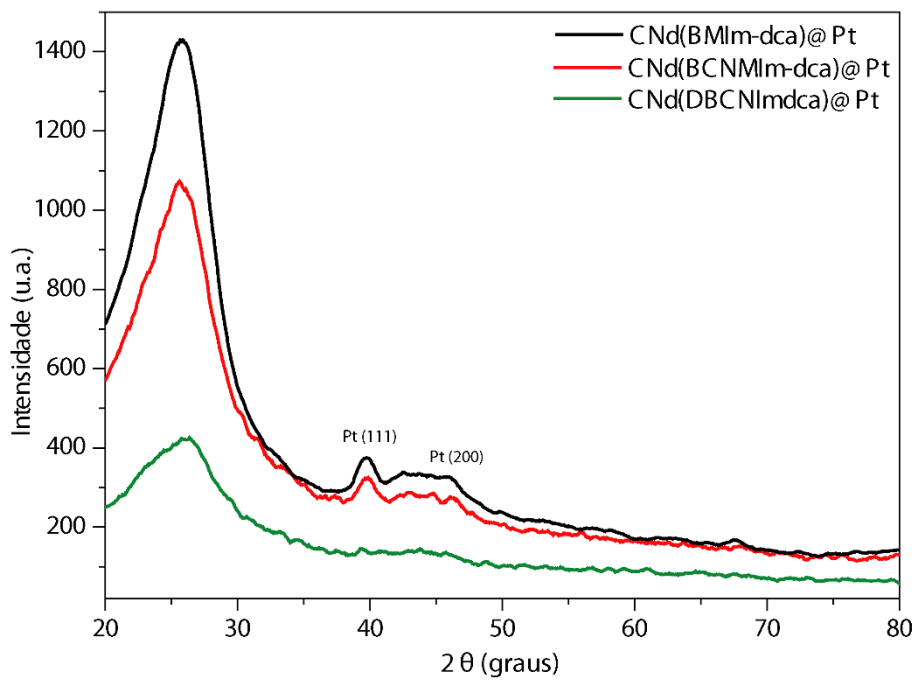


Figura 26: Difratograma dos compostos CNd@Pt.

Com a finalidade de verificar o perfil de profundidade relativo das NPs de platina nos suportes de CNd, os compósitos foram analisados através da Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). É possível verificar a profundidade de impurezas conhecidas utilizando a técnica de RBS em profundidade de até 1 μ m de amostra^{71,97}. Os perfis de profundidade obtidos são apresentados na Figura 27.

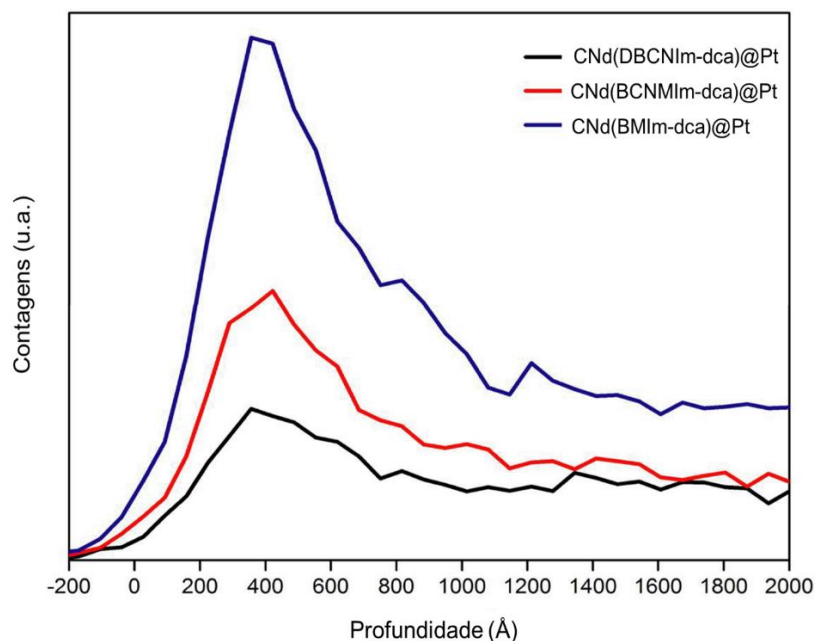


Figura 27: Perfil de Profundidade das NPs de Pt nos CNds determinado por RBS.

Os perfis de profundidade das Pt-NPs obtidos revelam dependência do suporte. E assim é possível observar relação entre o diâmetro de poros do suporte e a profundidade onde são encontradas as NPs. O suporte que possui menor diâmetro médio de poros (4,11 nm) CNd(BMIIm-dca) apresenta elevada quantidade de NPs nas regiões superficiais quando comparado com regiões mais profundas. Por outro lado, os suportes com diâmetros de poros maiores, CNd(BCNMIIm-dca) de 4,67 nm e CNd(DBCNIm-dca) de 4,71 nm, apresentam um perfil de profundidade mais largo, indicando maior facilidade para as NPs de Pt penetrarem nos poros do suporte.

O estudo sobre influência do suporte N-dopado nas propriedades eletrônicas das NPs foi realizado com auxílio da análise da XPS. Os espectros são reportados em Energia de Ligação (EL) em elétron-Volt (eV), referenciados em relação ao carbono adventício em 284 eV. E os espectros exploratórios são apresentados em Apêndices (Figura 45). Para este estudo foram investigados a região N 1s, proveniente dos nitrogênios do suporte (CNd), e a região Pt 4f, proveniente das NPs de Platina (Figuras 28 a 33), e comparados com os espectros obtidos dos

CNDs sem platina (Figuras 11 a 13). Na Tabela VII são encontradas as restrições e valores de energia de ligação, área relativa e largura de pico utilizados para o ajuste do modelo aos dados experimentais, de acordo com a literatura.^{4,77,88,90,91,98,99}

Tabela VII. Restrições utilizadas para o modelo das componentes N 1s e Pt 4f.

Tipo	Espécie	Energia de ligação (eV)	Área (%)	Largura à meia altura (eV)
N 1s	N _G	-	-	-
N 1s	N _P	-	-	N _G x 1
N 1s	N _{Py}	-	-	N _G x 1
N 1s	N _{Ox}	-	-	N _G x 1
N 1s	N _{ads}	-	-	N _G x 1
Pt 4f _{7/2}	Pt (0)	-	-	-
Pt 4f _{5/2}	Pt (0)	Pt (0) 4f _{7/2} + 3,22	Pt 4f _{7/2} x 0,75	Pt 4f _{7/2} x 1
Pt 4f _{7/2}	Pt (II)	-	-	-
Pt 4f _{5/2}	Pt (II)	Pt (II) 4f _{7/2} + 3,22	Pt 4f _{7/2} x 0,75	Pt 4f _{7/2} x 1
Pt 4f _{7/2}	Pt (IV)	-	-	-
Pt 4f _{5/2}	Pt (IV)	Pt (IV) 4f _{7/2} + 3,22	Pt 4f _{7/2} x 0,75	Pt 4f _{7/2} x 1

Dessa forma, os ajustes do modelo aos dados experimentais são apresentados nos espectros correspondentes às Figuras 26 a 31.

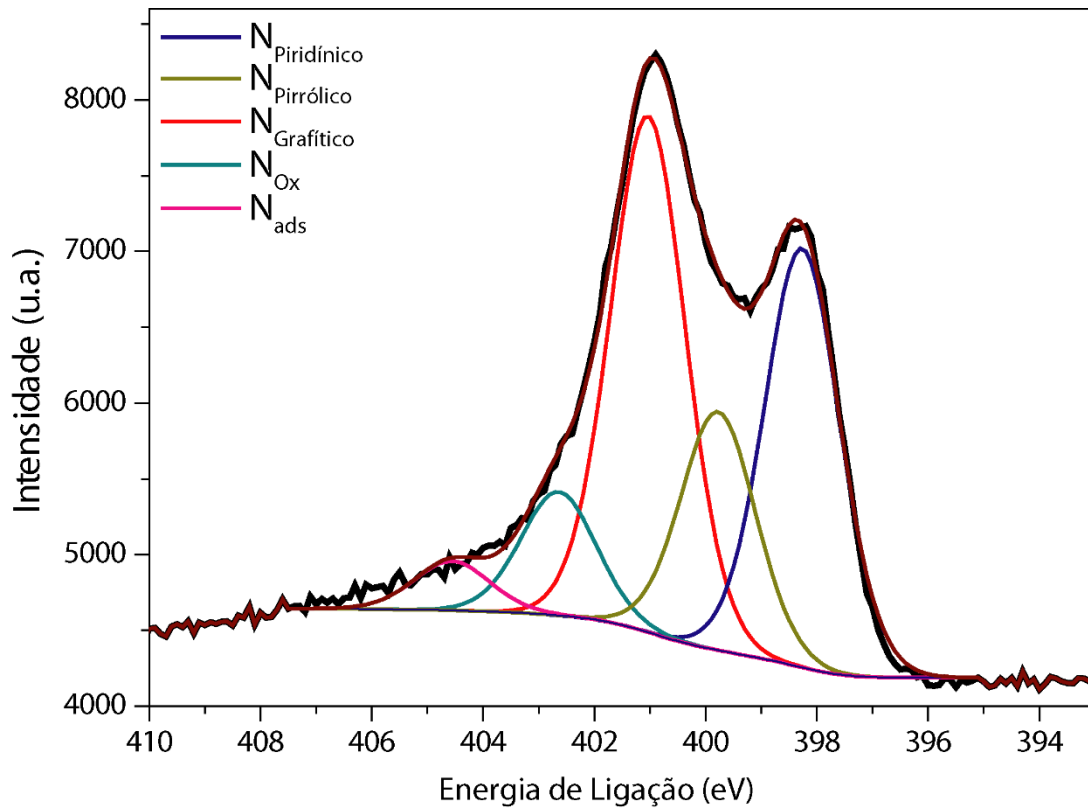


Figura 28: Espectro de XPS na Região N 1s do CNd(BMIm-dca)@Pt.

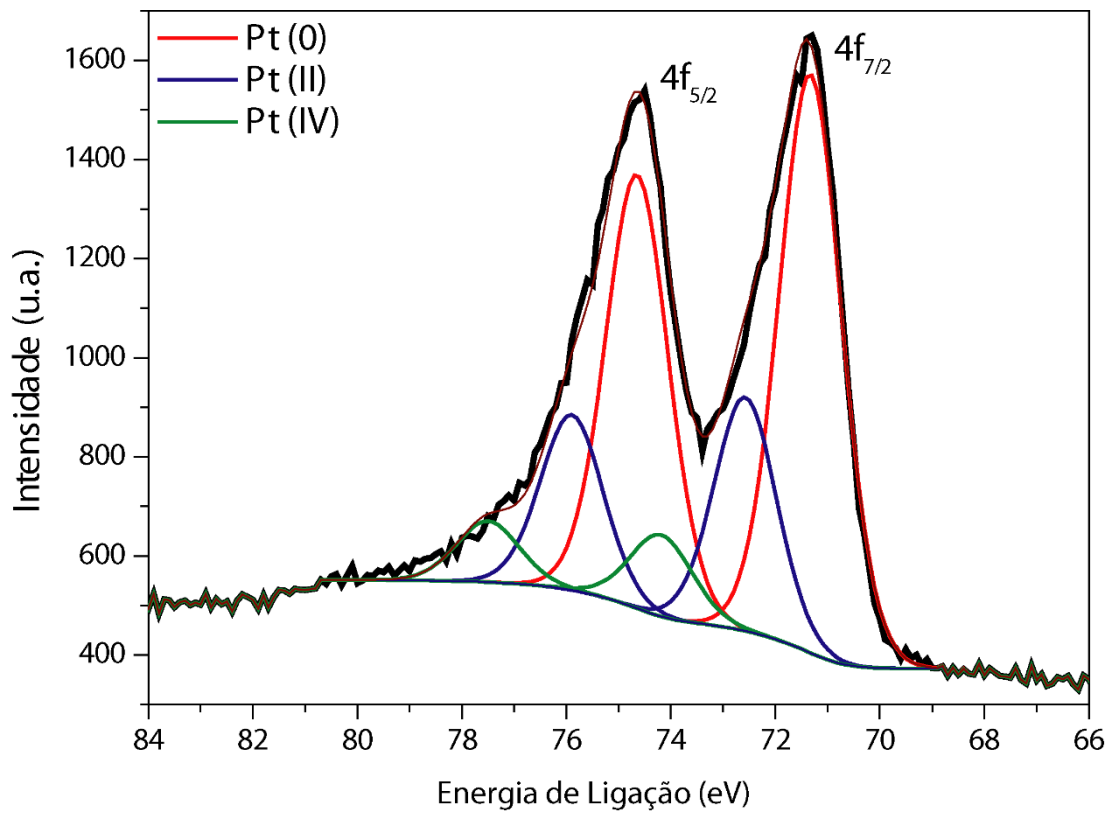


Figura 29: Espectro de XPS da Região Pt 4f do CNd(BMIm-dca)@Pt.

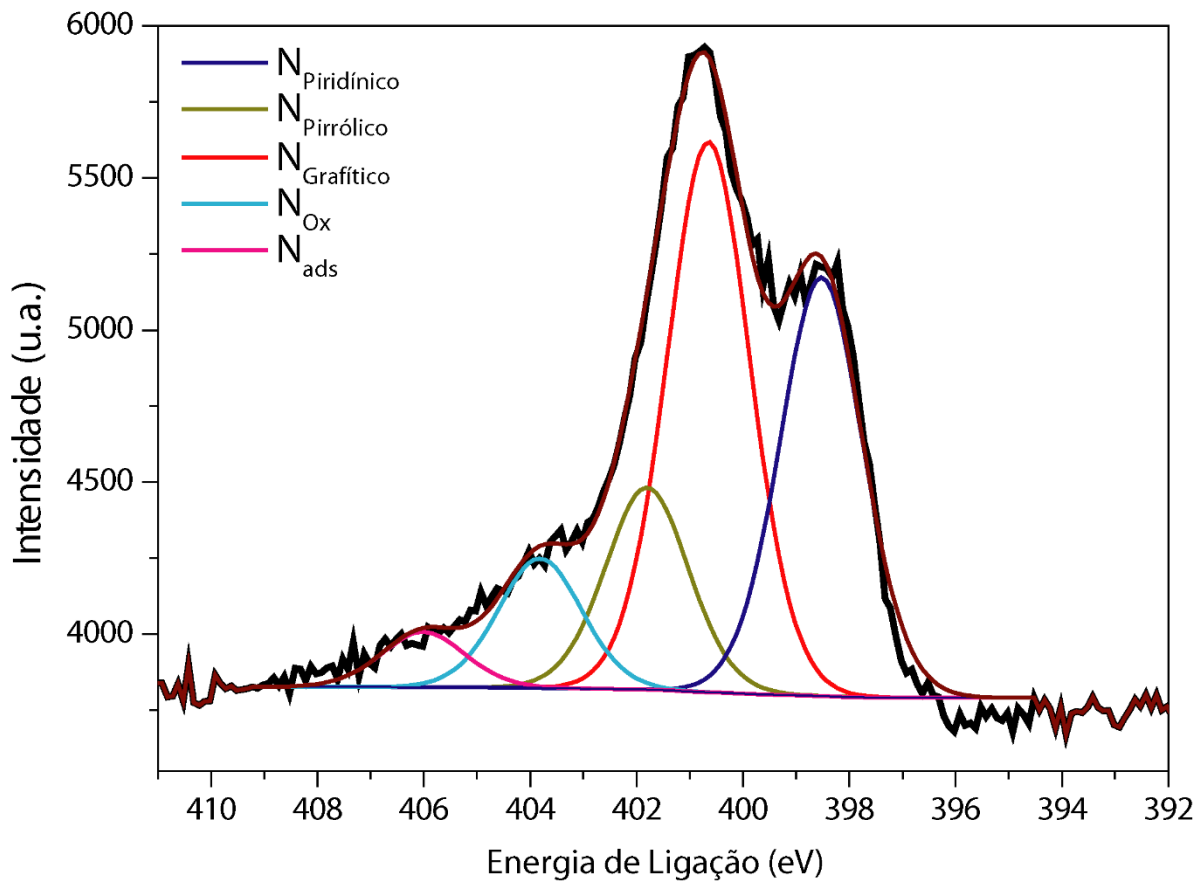


Figura 30: Espectro de XPS da Região N 1s do CNd(BCNMIIm-dca)@Pt.

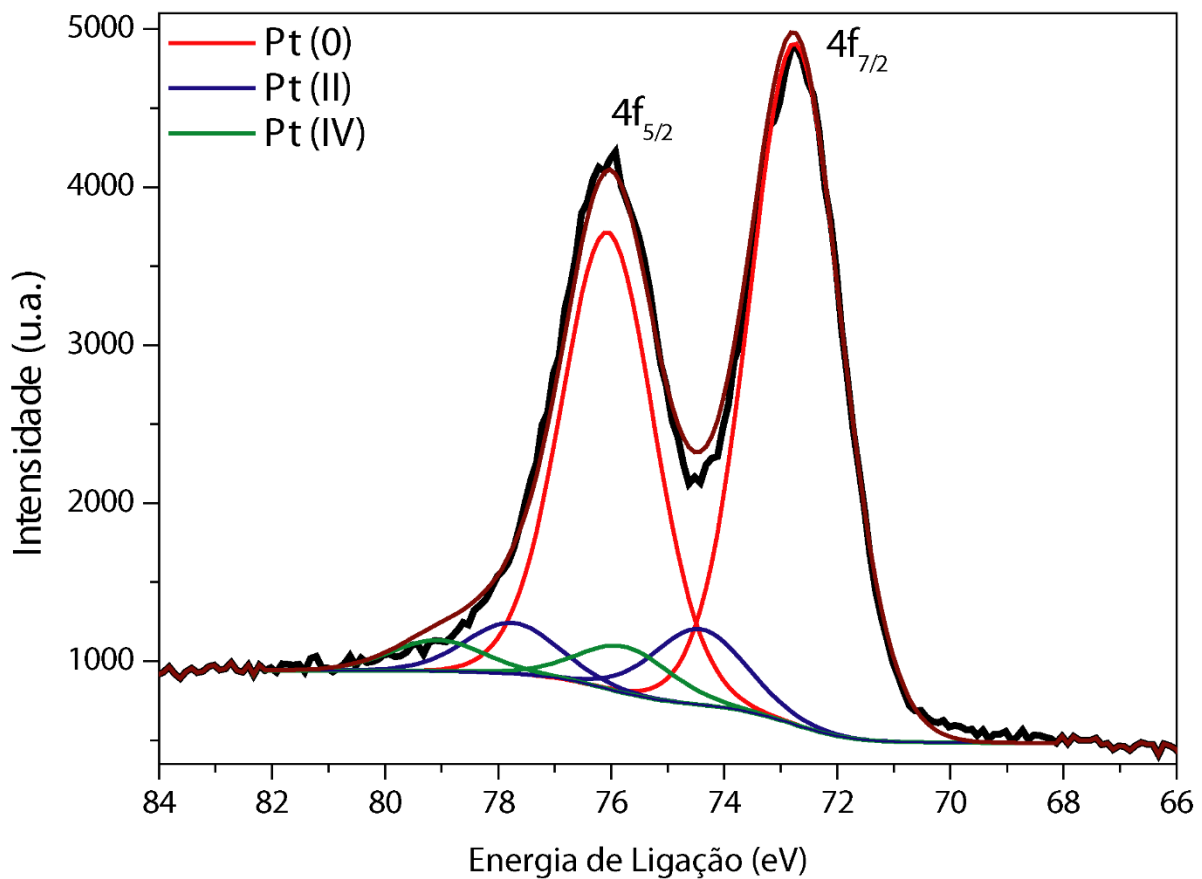


Figura 31: Espectro de XPS da Região Pt 4f do CNd(BCNMIIm-dca)@Pt.

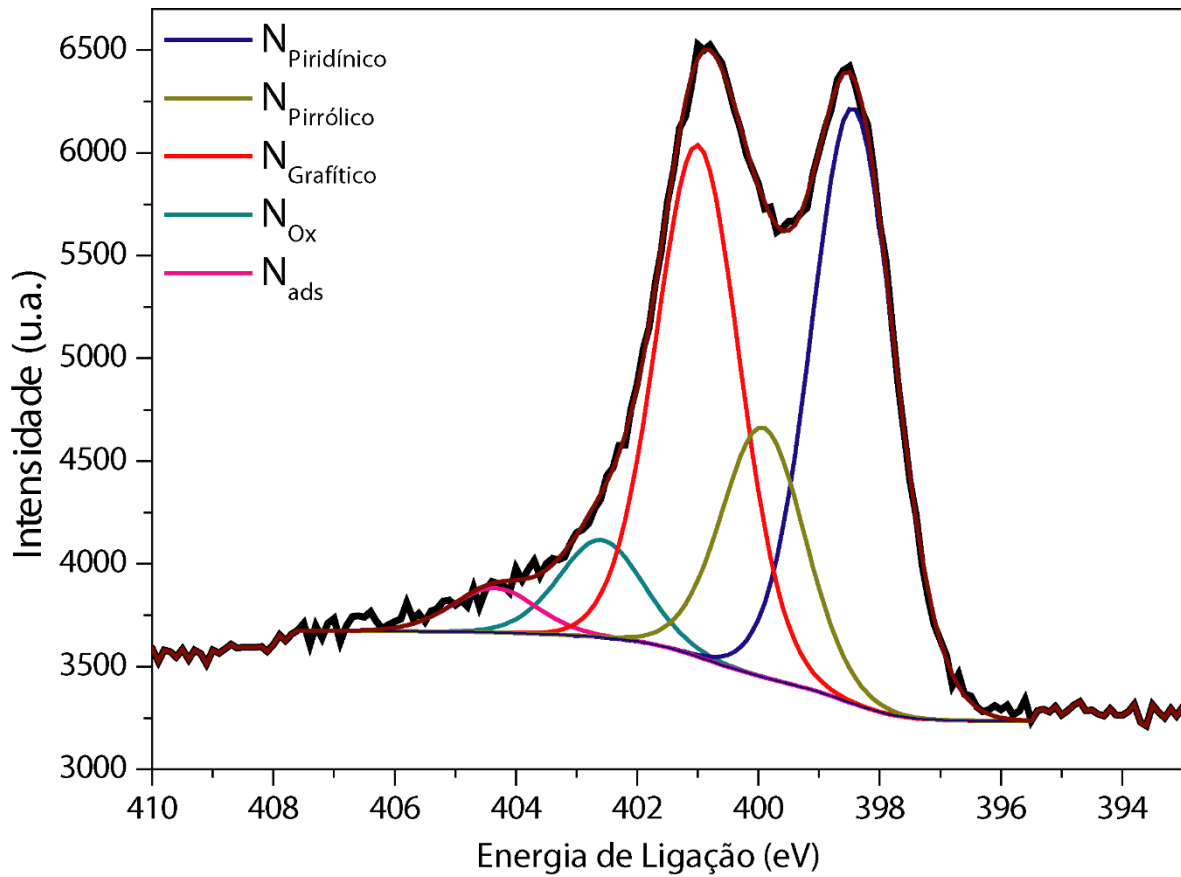


Figura 32: Espectro de XPS da Região N 1s do CNd(DBCNIm-dca)@Pt.

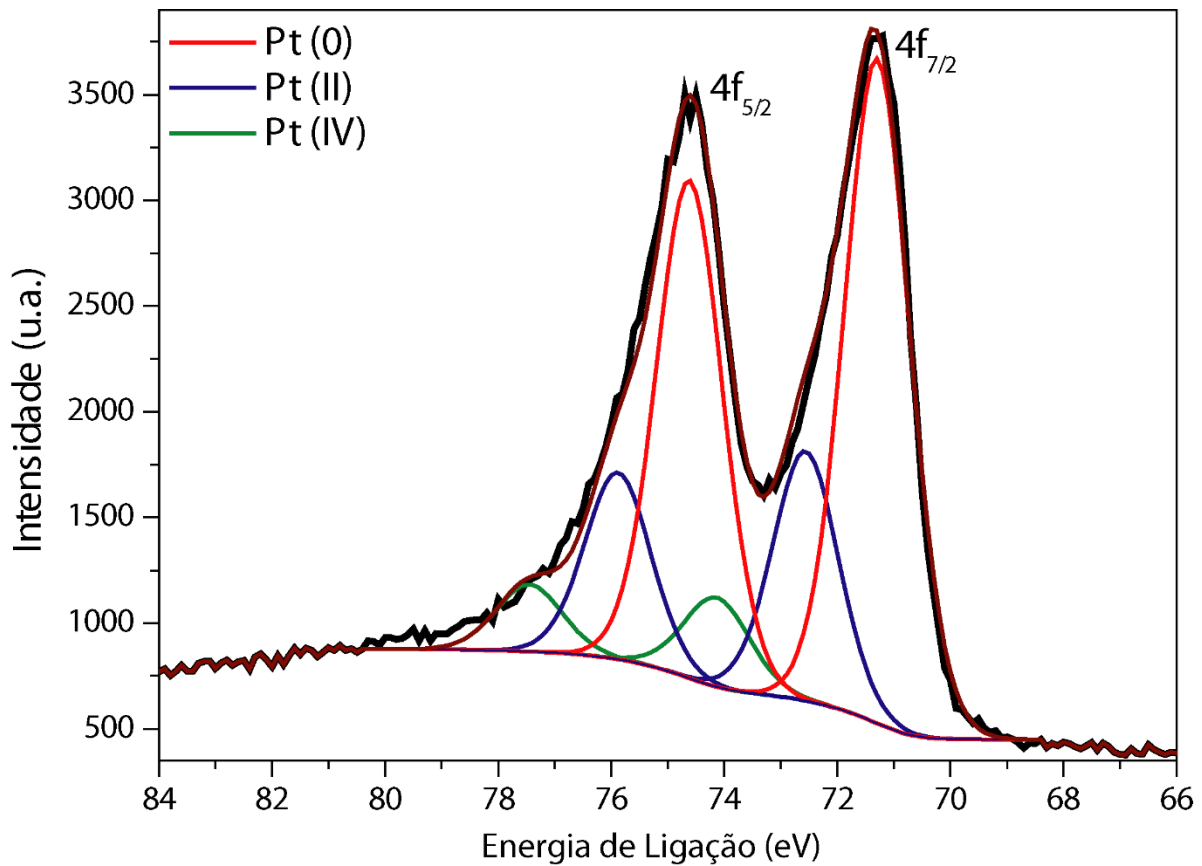


Figura 33: Espectro de XPS da Região Pt 4f do CNd(DBCNIm-dca)@Pt.

Com a finalidade de facilitar a compreensão da interação entre o suporte e as NPs de Pt os valores de porcentagem de áreas relativas foram organizados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Porcentagem de áreas das regiões N1s dos CNds com e sem NPs-Pt e porcentagem de área total de Pt(0)_T nos CNds@Pt através dos espectros de XPS.

Entrada	Região N 1s Sem NPs-Pt			Região N 1s Com NPs-Pt			Região Pt 4f %Pt(0) _T
	%N _G	%N _{Py}	% N _P	%N _G	%N _{Py}	% N _P	
CNd(BMIm-dca)	38,80	15,84	31,05	38,32	17,72	31,14	64,74
CNd(BCNMIIm-dca)	35,38	18,95	33,32	44,94	9,78	32,78	89,81
CNd(DBCNIm-dca)	31,38	18,33	39,39	34,11	16,65	39,78	66,26

Analisando os dados da Tabela VIII observa-se que as áreas relativas às componentes de nitrogênio em CNd(BMIm-dca) praticamente não se alteram após a deposição das NPs de Pt, o que indica pouca interação deste suporte sobre a estrutura eletrônica das NPs e justifica a menor porcentagem de área de Pt(0), pois a fraca interação do suporte com as NPs não as estabiliza eletronicamente. Esta observação também pode ser evidenciada quando relacionada a profundidade em que se encontram as NPs-M de Pt (Figura 27, Perfil de Profundidade de NPs-Pt determinado por RBS), que neste caso estão nas regiões mais superficiais do suporte.

Em contraste, comparando as porcentagens de áreas do CNd(BCNMIIm-dca) antes e após a deposição, observa-se que ocorre brusca diminuição da porcentagem de área relativas da componente de nitrogênio pirrólico e notável diminuição sobre a porcentagem de área da componente de nitrogênio piridínico. Este fato oferece indícios de significativa influência dessas componentes do suporte sobre a estrutura eletrônica das NPs de Pt. E, além disso, as NPs-Pt neste suporte conseguem penetrar pelos poros (Figura 27), favorecendo maior interação metal-suporte (IMS). Esses efeitos podem explicar a maior porcentagem de área de Pt(0) pois, se ocorre maior estabilização das NPs, elas são mantidas na sua forma reduzida.

Analisando o CNd(DBCNIm-dca) observamos um pequeno decréscimo na área relativa da componente de nitrogênio pirrólico e aproximadamente constante a área relativa da componente de nitrogênio piridínico, quando comparadas antes e após a formação do compósito de Pt. Além disso, pode ser observado um aumento proporcional de área relativa de Pt(0) com o decréscimo de área dessa componente, e, neste caso, as NPs de Pt apresentam a melhor distribuição em profundidade do suporte (Figura 27), apesar de sua área específica de superfície ser baixa. Esses efeitos são interessantes pois revelam que maior influência sobre a estrutura

eletrônica das NPs as estabilizando, maior IMS, podem ser causadas pela forma pirrólica do nitrogênio e pela melhor distribuição nas NPs-Pt em profundidade do suporte.

Com a intenção compreender a estabilização das NPs é conveniente avaliar as variações das posições dessas componentes, cujos os valores de energia de ligação (EL) estão organizados na Tabela IX.

Tabela IX. Energia de ligação das componentes regiões N1s dos CNds com e sem NPs de Pt e a energia de ligação das componentes de Pt(0) nos CNds@Pt através dos espectros de XPS.

Entrada	Região N 1s Sem NPs-Pt			Região N 1s Com NPs-Pt			Região Pt 4f	
	EL.N _G	EL.N _{Py}	EL.N _P	EL.N _G	EL.N _{Py}	EL.N _P	EL.Pt ⁰ _{5/2}	EL.Pt ⁰ _{7/2}
CNd(BMIm-dca)	401,07	399,88	398,30	401,03	399,78	398,27	74,65	71,33
CNd(BCNMIIm-dca)	400,78	399,58	397,99	400,32	401,67	398,07	75,06	71,47
CNd(DBCNIm-dca)	400,70	399,68	398,04	401,00	399,92	398,44	74,62	71,30

Como já observado, o suporte CNd(BMIm-dca) exerce muito fraca ou nenhuma IMS, logo os valores de EL Pt(0) 4f_{5/2} e Pt(0) 4f_{7/2} são muito próximos aos encontrados na literatura, de 74,8 e 71,5 eV, respectivamente.^{89,90} Quanto às componentes de nitrogênio desse suporte, estas não sofrem variações significativas para serem exploradas. O suporte CNd(DBCNIm-dca) desempenha fraca IMS, o que é observado pela variação das EL nas componentes de nitrogênio. E após a formação do compósito de Pt ocorre variação de, em média, 0,3 eV no sentido de maior EL para cada componente. Essa variação oferece indícios de que esses elétrons estão comprometidos, atuando como bases de Lewis e estabilizando as Pt-NPs.

Por fim, o suporte CNd(BCNMIIm-dca) como observado, cumpre maior IMS. Para compreender como ocorre a IMS convém observar detalhadamente as variações de EL para cada componente de nitrogênio antes e após a formação do compósito. A variação EL para a componente N_G é apresentada na forma de decréscimo 0,4 eV na EL, indicando que os elétrons dessa componente sofrem enfraquecimento com a IMS. Este deslocamento pode ser compreendido como a desestabilização dos elétrons que compõem a componente N_G, ou seja, atuando como ácidos de Lewis, com a interação com as NPs de Pt. Analisando a componente N_P percebe-se que esta sofreu pequeno acréscimo de 0,08 eV, indicando que estes elétrons sofreram estabilização. Já a componente N_{Py} sofreu significativo acréscimo de 2,09 eV, designando que esta sofreu forte estabilização em seus elétrons. Esse efeito pode ser associado ao comprometimento dos elétrons que pertencem a esta componente com a estrutura eletrônica da NPs de Pt, ou seja, atuam como bases de Lewis na estabilização das NPs de Pt. A variação

na EL das componentes Pt(0) 5/2 e 7/2 são de 0,26 e 0,44 no sentido de maior EL, indício de que os elétrons dessa componente sofreram estabilização pela IMS.

É notório que o mecanismo de estabilização das NPs de Pt pelo suporte é realizado de forma complexa. Neste, a estabilização dos elétrons da componente N_G atuam como ácidos de Lewis e as NPs de Pt atuam como bases de Lewis. Concomitantemente, os elétrons das componentes N_P e N_{Py} atuam como bases de Lewis e as NPs de Pt como ácidos de Lewis. Dessa forma, a estabilização poderia ser entendida por um mecanismo sinérgico, onde os nitrogênios ora atuam como ácido ora como base na estabilização das NPs. Ainda, cabe evidenciar que a IMS elevou a EL das componentes de 4f Pt(0), efeito que pode ser interessante em catálise.^{89,100}

5.4.1 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CNds@Pt EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE CICLOHEXENO

Para o estudo dos CNds@Pt como catalisadores para reações de hidrogenação de ciclohexeno (CHE), foram realizados testes catalíticos em reator Fischer-Porter. Foi tomado como padrão o experimento contendo 30 mg do catalisador, 1 mL de ciclohexeno. E a esse sistema foi aferido a pressão constante de 5 bar de H₂, temperatura de 25°C, e agitação constante. O monitoramento da conversão foi realizado através da queda da pressão de H₂.

As curvas de queda da pressão de hidrogênio são apresentadas na Figura 34, em A) utilizando como catalisador CNd(BMIm-dca)@Pt, em B) CNd(BCNMIm-dca)@Pt e em C) CNd(DBCNIm-dca). Após a reação atingir equilíbrio, foram retiradas alíquotas das reações e estas caracterizadas por cromatografia gasosa (CG), utilizando padrões de CHE e ciclohexano (CHA). Os valores obtidos, por média de três reações, compõem a Tabela X.

Tabela X. Porcentagem de conversão, tempo de reação e TOF das reações de hidrogenação pelos CNds@Pt.

Entrada	Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão de H ₂ (bar)	Conversão de CHE (%)	Tempo ^a _{eq} (h)	TOF ^b (h ⁻¹)
1	CNd(BMIm-dca)@Pt	25	5	14,8	1,3	917,36
2	CNd(BCNMIm-dca)@Pt	25	5	24,6	2,5	656,37
3	CNd(DBCNIm-dca)@Pt	25	5	9,3	2,0	555,66

^a Tempo em horas que a reação alcançou o equilíbrio. ^b *Turnover Frequency* (TOF) é definido como número de mols de substrato convertido por mols de Pt por tempo.

As NPs de Pt são conhecidas em reações de hidrogenação por suas elevadas atividades. Entretanto, como é possível observar na Tabela X, a reação alcança o equilíbrio antes da

conversão total do substrato, em contraste ao que se esperava de acordo com a literatura.¹⁰¹ Entretanto, os valores de *Turnover Frequency* (TOF), que quantificam a atividade específica dos centros ativos do catalisador, são da mesma grandeza dos valores encontrados na literatura.¹⁰¹

Analisando os valores de conversão e TOF para cada um dos catalisadores é possível observar algumas regularidades, como os valores de TOF estarem relacionados à maior exposição das NPs e as conversões obtidas relacionadas à limitação dada pela área específica de superfície em cada suporte. Assim, no CNd(BMI-dca)@Pt apresenta maior TOF devido a elevada exposição das NPs-M de Pt, mas sua conversão em valor intermediário é limitada pela área superficial específica intermediária em relação aos outros suportes. Da mesma forma, para o CNd(BCNMI-dca)@Pt apresenta TOF intermediário devido à exposição intermediária das NPs-M de Pt. E sua conversão em maior valor é limitada pela área superficial específica, a maior em relação aos outros suportes. Por fim, o CNd(DBCNIm-dca) apresenta menor TOF devido a menor exposição das NPs-M de Pt, e sua conversão em menor valor é limitada pela área superficial específica menor em relação aos outros suportes.

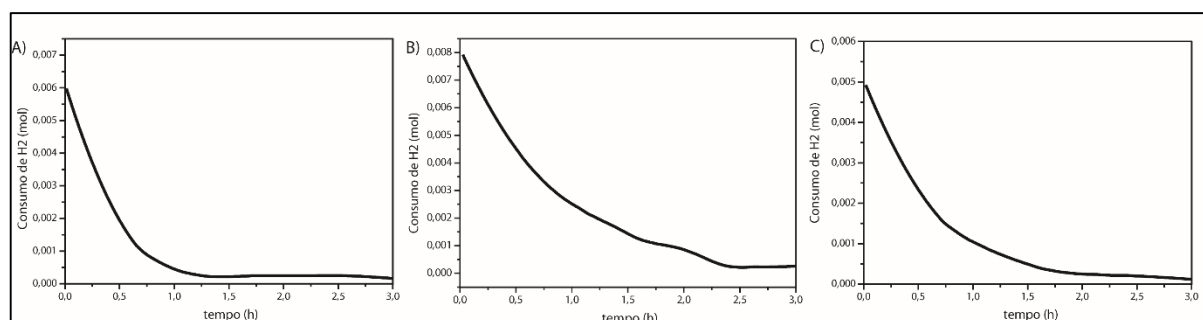


Figura 34: Perfil da reação acompanhada por queda da pressão de hidrogênio em reações padrão de hidrogenação de CHE catalisadas A) CNd(BMI-dca)@Pt, B) CNd(BCNMI-dca)@Pt e C) CNd(DBCNIm-dca)@Pt.

Dessa forma, acredita-se que as baixas conversões obtidas, em comparação com os encontrados na literatura, devem-se aos problemas de transporte de massa, clássico inconveniente da catálise heterogênea. Assim, acredita-se que após a hidrogenação do substrato no sítio ativo do catalisador. O produto teria maior afinidade pela superfície do catalisador que pelo meio reacional. Logo, não se desprenderia dos sítios ativos e por consequência limitaria a conversão. Entretanto, testes posteriores utilizando solventes são imprescindíveis para a investigação dessa possibilidade.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, evidenciou-se que LI contendo como ânion dicianoamida e grupos reticuláveis na cadeia lateral do cátion, como os grupos nitrila, podem ser bons precursores de carbonos dopados por nitrogênio com menor perda de massa.

Os CNds, obtidos por tratamento térmico de TSILs impregnados em molde de SBA-15, apresentaram teores de 11,91 a 15,02 % de nitrogênio em massa, incorporados em um arranjo de carbonos amorfos altamente desordenados. Além disso revelou-se, através de RMN ^{13}C MAS, que a incorporação de nitrogênio oferece aos carbonos vizinhos um caráter fracamente eletrofilico. Através da análise da XPS foi possível observar que a incorporação dos nitrogênios na superfície dos CNds se dá principalmente através das funcionalidades grafítica, piridínica e pirrólica, apontando também que a inserção de grupos nitrilas na estrutura do cátion eleva a porcentagem da funcionalidade piridínica. Por meio das micrografias MEV e MET observou-se que os materiais de carbono replicaram o padrão presente no molde. Conjuntamente, por meio da fisiossorção de nitrogênio e utilização dos modelos BET e BJH foi possível verificar que o processo de replicação do molde ofereceu áreas de superfície específicas de 158,47 a 326,72 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, além de os tornarem mesoporosos, com diâmetro médio de poros de 4,1135 a 4,7319 nm.

Os CNds também foram testados como sequestradores de CO_2 e apesar de apresentarem diferentes propriedades suas habilidades de sorção, estas são praticamente idênticas, na ordem de 0,145 mmols de CO_2 sorvidos por grama de CNd.

Ainda, foram testados como suporte para NPs de Pt, apresentando teores de 3,1 a 3,5% em massa de Pt e tamanhos médios de 2,4 a 3,1 nm com sistema cristalino cúbico. O suporte de CNd(BCNMIm-dca) apresentou maior IMS, o qual foi observado pela XPS, e evidenciando interação sinérgica entre o suporte de CNd e as NPs de Pt. Por fim, estes compósitos foram testados como catalisadores em reações de hidrogenação do ciclohexeno apresentando TOF de 555,66 a 917,36 h^{-1} , entretanto com baixas conversões, problema que merece novos testes para sua compreensão ou ainda o seu contorno.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Xie, Z.-L.; Su, D. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (7), 1137–1147.
- (2) Fuchs, I.; Fehler, N.; Antonietti, M.; Mastai, Y. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, 55 (1), 408–412.
- (3) Wu, G.; Nelson, M.; Ma, S.; Meng, H.; Cui, G.; Shen, P. K. *Carbon N. Y.* **2011**, 49 (12), 3972–3982.
- (4) Zhou, Y.; Holme, T.; Berry, J.; Ohno, T. R.; Ginley, D.; O’Hayre, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (1), 506–515.
- (5) White, R. J.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8645.
- (6) Zhao, L.; Baccile, N.; Gross, S.; Zhang, Y.; Wei, W.; Sun, Y.; Antonietti, M.; Titirici, M. M. *Carbon N. Y.* **2010**, 48 (13), 3778–3787.
- (7) Fang, B.; Chaudhari, N. K.; Kim, M.-S.; Kim, J. H.; Yu, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (42), 15330–15338.
- (8) Zhou, Y.; Neyerlin, K.; Olson, T. S.; Pylypenko, S.; Bult, J.; Dinh, H. N.; Gennett, T.; Shao, Z.; O’Hayre, R. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3 (10), 1437.
- (9) Zhu, X.; Hillesheim, P. C.; Mahurin, S. M.; Wang, C.; Tian, C.; Brown, S.; Luo, H.; Veith, G. M.; Han, K. S.; Hagaman, E. W.; Liu, H.; Dai, S. *ChemSusChem* **2012**, 5 (10), 1912–1917.
- (10) Casco, M. E.; Morelos-Gómez, A.; Vega-Díaz, S. M.; Cruz-Silva, R.; Tristán-López, F.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Martínez-Escandell, M.; Terrones, M.; Endo, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. J. *CO2 Util.* **2014**, 5, 60–65.
- (11) Ryu, M.; Jung, K.; Shin, K.; Han, K.; Yoon, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (16), 8092–8098.
- (12) Stonkus, O. A.; Kibis, L. S.; Yu. Podyacheva, O.; Slavinskaya, E. M.; Zaikovskii, V. I.; Hassan, A. H.; Hampel, S.; Leonhardt, A.; Ismagilov, Z. R.; Noskov, A. S.; Boronin, A. I. *ChemCatChem* **2014**, 6 (7), 2115–2128.
- (13) Seddon, K. R. K. *J. Chem. Technol. ...* **1997**, 68, 351–356.
- (14) Dupont, J.; De Souza, R. F.; Suarez, P. a Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (10), 3667–3692.
- (15) Freemantle, M. *An Introduction to Ionic Liquids*; 2010.
- (16) Dupont, J.; Suarez, P. a Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8 (21), 2441–2452.
- (17) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic liquids in Synthesis*; 2002; Vol. 7.
- (18) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243–248.

- (19) Song, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, No. 9, 1033–1043.
- (20) Reich, R. A.; Stewart, P. A.; Bohaychick, J.; Urbanski, J. A. *Lubr. Eng.* **2003**, 59 (7), 16–21.
- (21) Consorti, C. S.; Suarez, P. a Z.; De Souza, R. F.; Burrow, R. a.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; Da Suva, L. H. M.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (10), 4341–4349.
- (22) Wang, P.; Wenger, B.; Humphry-Baker, R.; Moser, J.-E.; Teuscher, J.; Kantlehner, W.; Mezger, J.; Stoyanov, E. V.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (18), 6850–6856.
- (23) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (23), 7164–7165.
- (24) Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* **2003**, 75 (18), 4851–4858.
- (25) Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, 9, 3263–3269.
- (26) Park, S.; Kazlauskas, R. J. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2003**, 14, 432–437.
- (27) Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (16), 2073–2094.
- (28) Paraknowitsch, B. J. P.; Zhang, J.; Su, D.; Thomas, A.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2010**, 22 (1), 87–92.
- (29) Lee, J. S.; Wang, X.; Luo, H.; Baker, G. a.; Dai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (13), 4596–4597.
- (30) Wooster, T. J.; Johanson, K. M.; Fraser, K. J.; MacFarlane, D. R.; Scott, J. L. *Green Chem.* **2006**, 8 (8), 691.
- (31) Wang, Y.; Wang, X.; Antonietti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (1), 68–89.
- (32) Fellinger, T. P.; Thomas, A.; Yuan, J.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (41), 5838–5855.
- (33) Yuan, J.; Márquez, A. G.; Reinacher, J.; Giordano, C.; Janek, J.; Antonietti, M. *Polym. Chem.* **2011**, 2 (8), 1654.
- (34) Titirici, M.-M.; Antonietti, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (1), 103–116.
- (35) Bergius, F. *Die Anwendung hoher durcke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*; Verlag Wilhelm Knapp: Halle and der Saale, Germany, 1913.
- (36) Wang, Q.; Li, H.; Chen, L.; Huang, X. *Carbon N. Y.* **2001**, 39 (14), 2211–2214.
- (37) Cui, X.; Antonietti, M.; Yu, S. H. *Small* **2006**, 2 (6), 756–759.
- (38) Titirici, M. M.; Thomas, A.; Antonietti, M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (6), 1010–1018.
- (39) Paraknowitsch, J. P.; Thomas, A.; Antonietti, M. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (32), 6746.

- (40) Paraknowitsch, J. P.; Thomas, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213* (10-11), 1132–1145.
- (41) Fellingner, T.-P.; Su, D. S.; Engenhorst, M.; Gautam, D.; Schlögl, R.; Antonietti, M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (45), 23996.
- (42) Yang, W.; Fellingner, T. P.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (2), 206–209.
- (43) Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (3), 738–755.
- (44) Wahby, A.; Ramos-Fernández, J. M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. *ChemSusChem* **2010**, *3* (8), 974–981.
- (45) Fechler, N.; Fellingner, T.-P.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (1), 75–79.
- (46) Liu, X.; Antonietti, M. *Carbon N. Y.* **2014**, *69*, 460–466.
- (47) Sevilla, M.; Fuertes, A. B. *Carbon N. Y.* **2006**, *44* (3), 468–474.
- (48) Fuertes, A. B.; Alvarez, S. *Carbon N. Y.* **2004**, *42* (15), 3049–3055.
- (49) Zhi, L.; Gorelik, T.; Wu, J.; Kolb, U.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (37), 12792–12793.
- (50) Vinu, A.; Ariga, K.; Mori, T.; Nakanishi, T.; Hishita, S.; Golberg, D.; Bando, Y. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (13), 1648–1652.
- (51) Kwon, K.; Sa, Y. J.; Cheon, J. Y.; Joo, S. H. *Langmuir* **2012**, *28* (1), 991–996.
- (52) Wu, Y. P.; Fang, S. B.; Jiang, Y. Y. *Solid State Ionics* **1999**, *120* (1-4), 117–123.
- (53) Bezerra, C. W. B.; Zhang, L.; Lee, K.; Liu, H.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Wang, H.; Zhang, J. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (15), 4937–4951.
- (54) Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2008**, *2* (1), 9–20.
- (55) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319* (5865), 939–943.
- (56) Sevilla, M.; Valle-Vigón, P.; Fuertes, A. B. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (14), 2781–2787.
- (57) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. *ChemSusChem* **2009**, *2* (9), 796–854.
- (58) D’Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (35), 6058–6082.
- (59) Morris, R. E.; Wheatley, P. S. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (27), 4966–4981.
- (60) Balsamo, M.; Budinova, T.; Erto, a.; Lancia, a.; Petrova, B.; Petrov, N.; Tsyntsarski, B. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *116*, 214–221.
- (61) Casco, M. E.; Martínez-Escandell, M.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. *Carbon N. Y.* **2014**, *67*, 230–235.

- (62) Pevida, C.; Plaza, M. G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J. J. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (22), 7165–7172.
- (63) Dicks, A. L. *J. Power Sources* **2006**, *156* (2), 128–141.
- (64) Tang, S.; Sun, G.; Qi, J.; Sun, S.; Guo, J.; Xin, Q.; Haarberg, G. M. *Chinese J. Catal.* **2010**, *31* (1), 12–17.
- (65) Celorrio, V.; Montes De Oca, M. G.; Plana, D.; Moliner, R.; Lázaro, M. J.; Fermín, D. *J. J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6275–6282.
- (66) Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (41), 4893.
- (67) Kim, T.-W.; Park, I.-S.; Ryoo, R. *Angew. Chemie* **2003**, *115* (36), 4511–4515.
- (68) Meille, V. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *315*, 1–17.
- (69) Wender, H.; Gonçalves, R. V.; Feil, A. F.; Migowski, P.; Poletto, F. S.; Pohlmann, A. R.; Dupont, J.; Teixeira, S. R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (33), 16362–16367.
- (70) Bussamara, R.; Eberhardt, D.; Feil, A. F.; Migowski, P.; Wender, H.; de Moraes, D. P.; Machado, G.; Papaléo, R. M.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49* (13), 1273–1275.
- (71) Luza, L.; Gual, A.; Rambor, C. P.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Bernardi, F.; Baptista, D. L.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (34), 18088–18091.
- (72) Li, Y.-H.; Hung, T.-H.; Chen, C.-W. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (3), 850–855.
- (73) Sun, C.-L.; Pao, C.-W.; Tsai, H.-M.; Chiou, J.-W.; Ray, S. C.; Wang, H.-W.; Hayashi, M.; Chen, L.-C.; Lin, H.-J.; Lee, J.-F.; Chang, L.; Tsai, M.-H.; Chen, K.-H.; Pong, W.-F. *Nanoscale* **2013**, *5* (15), 6812–6818.
- (74) Groves, M. N.; Chan, a. S. W.; Malardier-Jugroot, C.; Jugroot, M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481* (4-6), 214–219.
- (75) Lv, R.; Cui, T.; Jun, M. S.; Zhang, Q.; Cao, A.; Su, D. S.; Zhang, Z.; Yoon, S. H.; Miyawaki, J.; Mochida, I.; Kang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (5), 999–1006.
- (76) Lepró, X.; Terrés, E.; Vega-Cantú, Y.; Rodríguez-Macías, F. J.; Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayahsi, T.; Endo, M.; Torres R., M.; Terrones, M. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463* (1-3), 124–129.
- (77) García-García, F. R.; Álvarez-Rodríguez, J.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (1), 267–276.
- (78) Kondo, T.; Suzuki, T.; Nakamura, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 577–580.
- (79) Arrigo, R.; Wrabetz, S.; Schuster, M. E.; Wang, D.; Villa, A.; Rosenthal, D.; Girsgdies, F.; Weinberg, G.; Prati, L.; Schlögl, R.; Su, D. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*

- (30), 10523–10532.
- (80) Podyacheva, O. Y.; Ismagilov, Z. R.; Boronin, a. I.; Kibis, L. S.; Slavinskaya, E. M.; Noskov, a. S.; Shikina, N. V.; Ushakov, V. a.; Ischenko, a. V. *Catal. Today* **2012**, *186* (1), 42–47.
- (81) Ayusheev, A. B.; Taran, O. P.; Seryak, I. a.; Podyacheva, O. Y.; Descorme, C.; Besson, M.; Kibis, L. S.; Boronin, A. I.; Romanenko, A. I.; Ismagilov, Z. R.; Parmon, V. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *146*, 177–185.
- (82) Jia, L.; Bulushev, D. a.; Podyacheva, O. Y.; Boronin, A. I.; Kibis, L. S.; Gerasimov, E. Y.; Beloshapkin, S.; Seryak, I. a.; Ismagilov, Z. R.; Ross, J. R. H. *J. Catal.* **2013**, *307*, 94–102.
- (83) Srour, H.; Rouault, H. H.; Santini, C. C.; Chauvin, Y. *Green Chem.* **2013**, *15* (5), 1341.
- (84) Mariotto, G.; Jr, F. F.; Achete, C. *Thin Solid Films* **1994**, *241*, 255–259.
- (85) Schwan, J.; Ulrich, S.; Batori, V.; Ehrhardt, H.; Silva, S. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80* (1), 440.
- (86) Chowdhury, A. K. M. S.; Cameron, D. C.; Hashmi, M. S. J. *Thin Solid Films* **1998**, *332* (1-2), 62–68.
- (87) Su, F. B.; Zeng, J. H.; Bao, X. Y.; Yu, Y. S.; Lee, J. Y.; Zhao, X. S. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (15), 3960–3967.
- (88) Cao, Y.; Yu, H.; Tan, J.; Peng, F.; Wang, H.; Li, J.; Zheng, W.; Wong, N. B. *Carbon N. Y.* **2013**, *57*, 433–442.
- (89) Ning, X.; Yu, H.; Peng, F.; Wang, H. *J. Catal.* **2015**, *325*, 136–144.
- (90) Yue, B.; Ma, Y.; Tao, H.; Yu, L.; Jian, G.; Wang, X.; Wang, X.; Lu, Y.; Hu, Z. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (15), 1747.
- (91) Chen, W.; Ji, J.; Duan, X.; Qian, G.; Li, P.; Zhou, X.; Chen, D.; Yuan, W. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *50* (17), 2142–2144.
- (92) Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.
- (93) Wang, B.; Côté, A. P.; Furukawa, H.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **2008**, *453* (7192), 207–211.
- (94) Beattie, J. A.; Bridgeman, O. C. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **1928**, *63*, 229.
- (95) Pilla, L.; Schifino, J. *Físico-química: termodinâmica química e equilíbrio químico*, 2^a ed.; Editora da UFRGS: Porto Alegre, 2006.
- (96) Davey, W. P. *Phys. Reviews* **1925**, *25*, 753.
- (97) Chu, W.-K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M.-A. *Backscattering Spectrometry*; 1978.
- (98) Kelemen, S. R.; Afeworki, M.; Gorbaty, M. L.; Kwiatek, P. J.; Solum, M. S.; Hu, J. Z.; Pugmire, R. J. *Energy Fuels* **2002**, *16* (6), 1507–1515.

- (99) Titantah, J. T.; Lamoen, D. *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16* (3), 581–588.
- (100) Bagus, P. S.; Ilton, E. S.; Nelin, C. J. *Surf. Sci. Rep.* **2013**, *68* (2), 273–304.
- (101) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Rs, P. A. **2003**, *42* (15), 4738–4742.

8 APÊNDICES

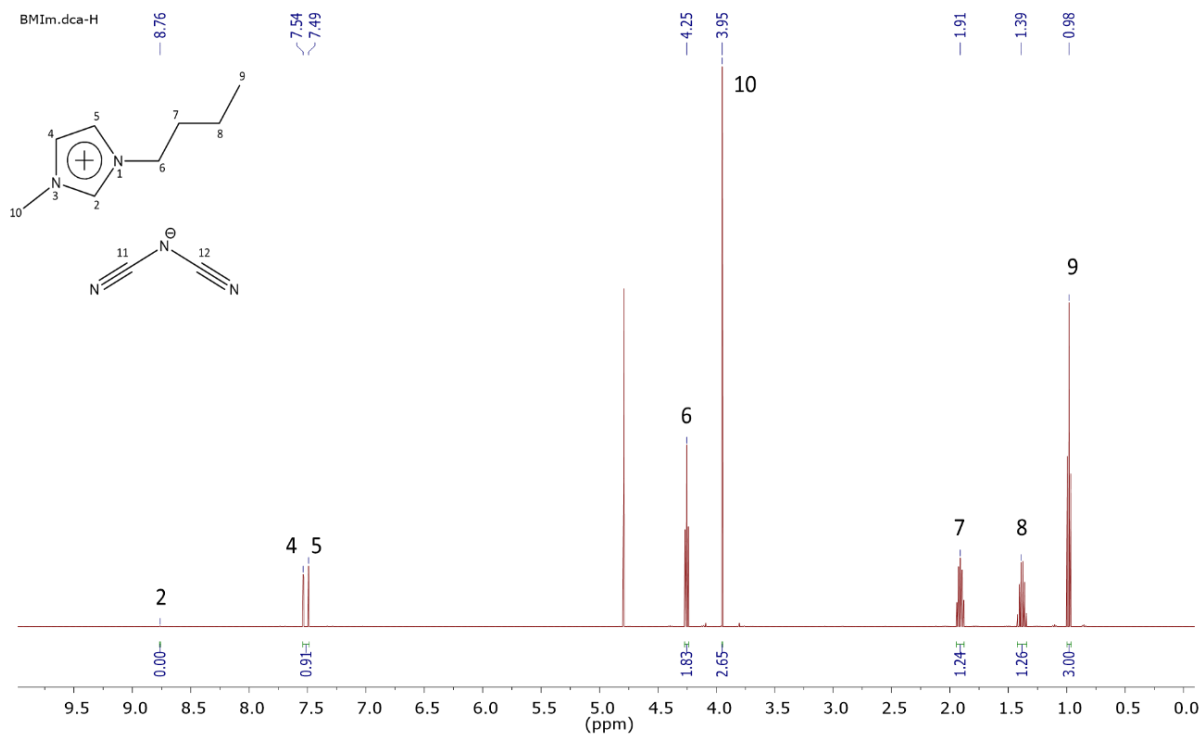


Figura 35: Espectro de ^1H RMN do BMIIm-dca.

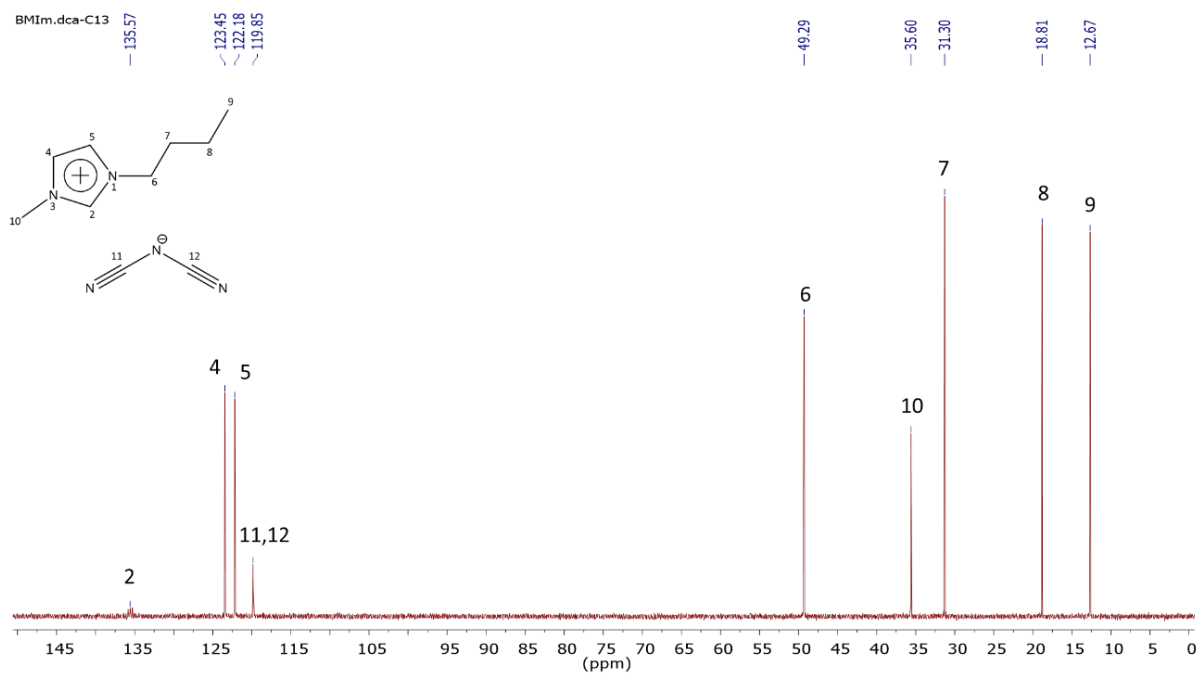


Figura 36: Espectro de ^{13}C RMN do BMIIm-dca.

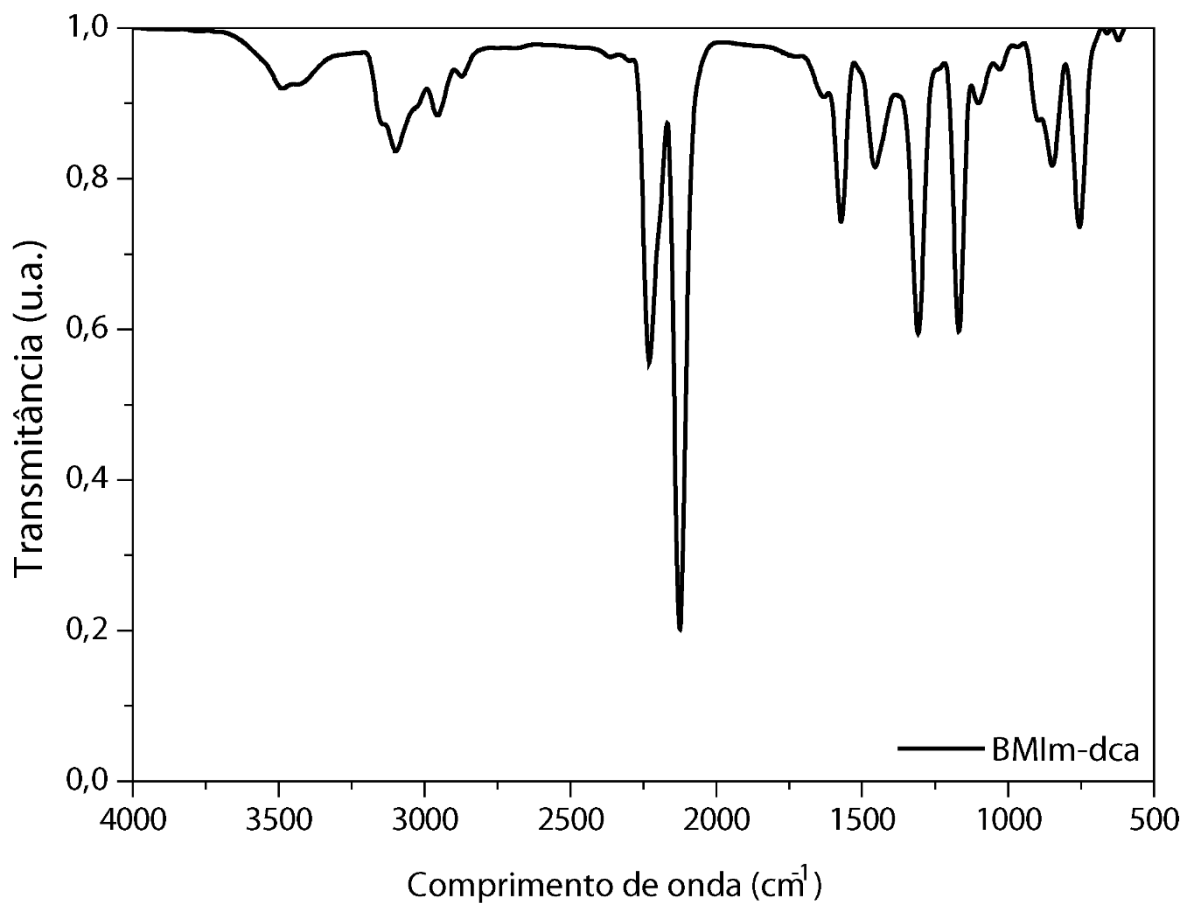


Figura 37: Espectro de IV do BMIm-dca.

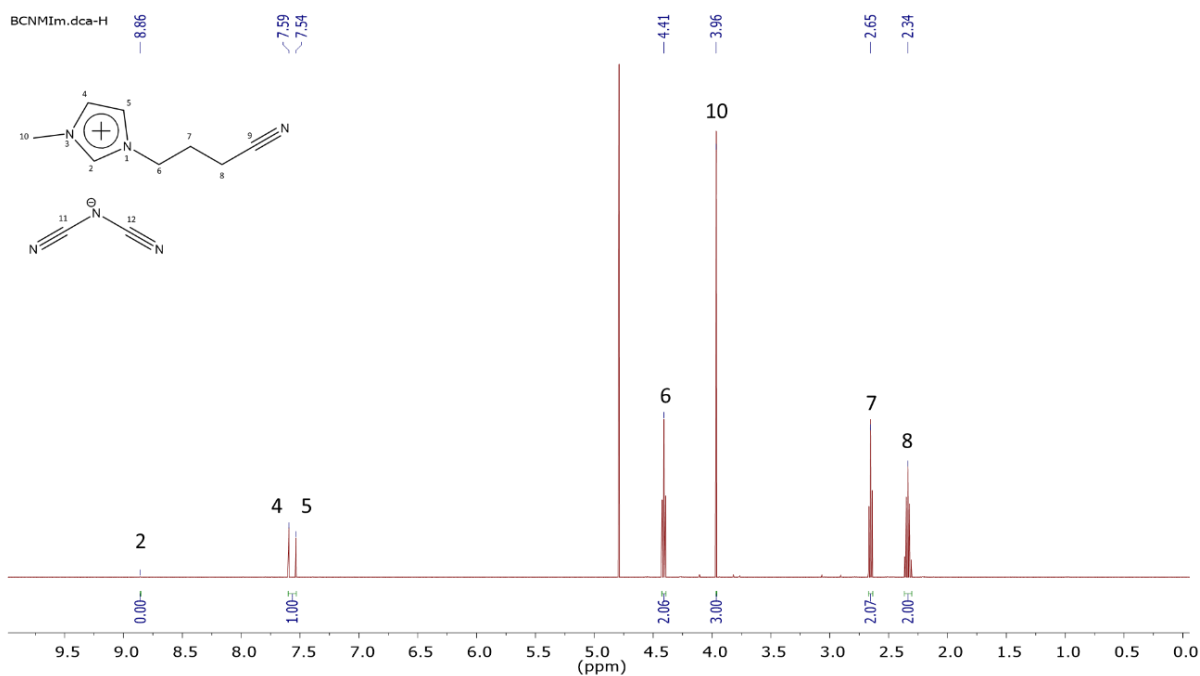


Figura 38: Espectro de ¹H RMN do BCNMIIm-dca.

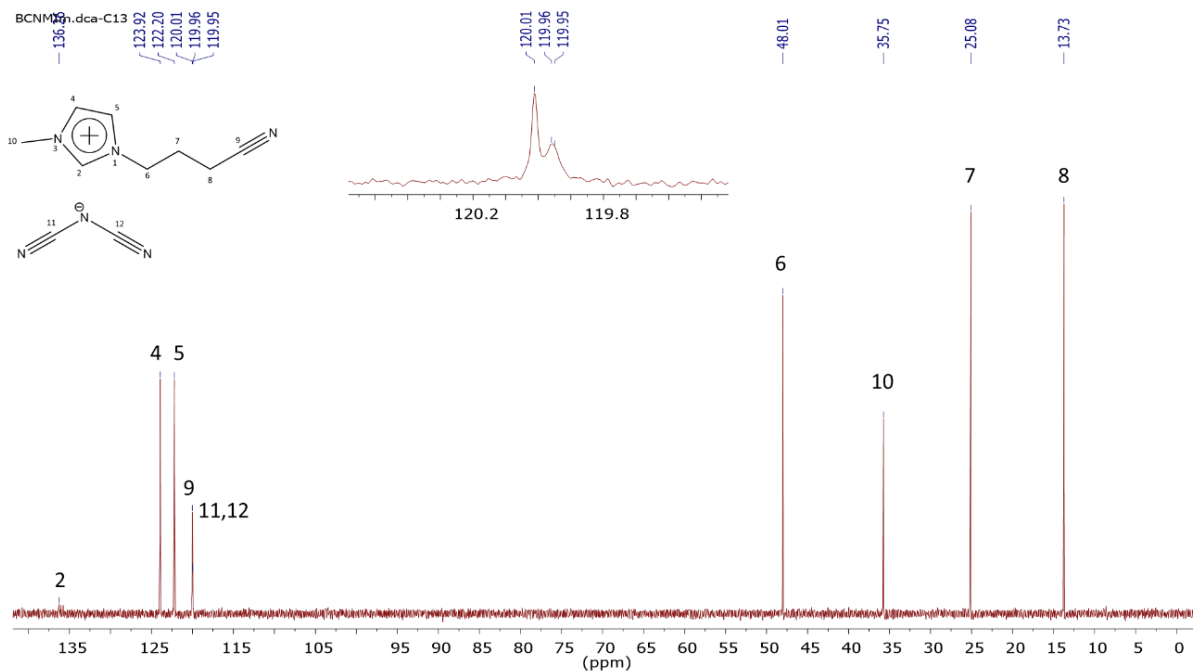


Figura 39: Espectro de ^{13}C RMN do BCNMIIm-dca.

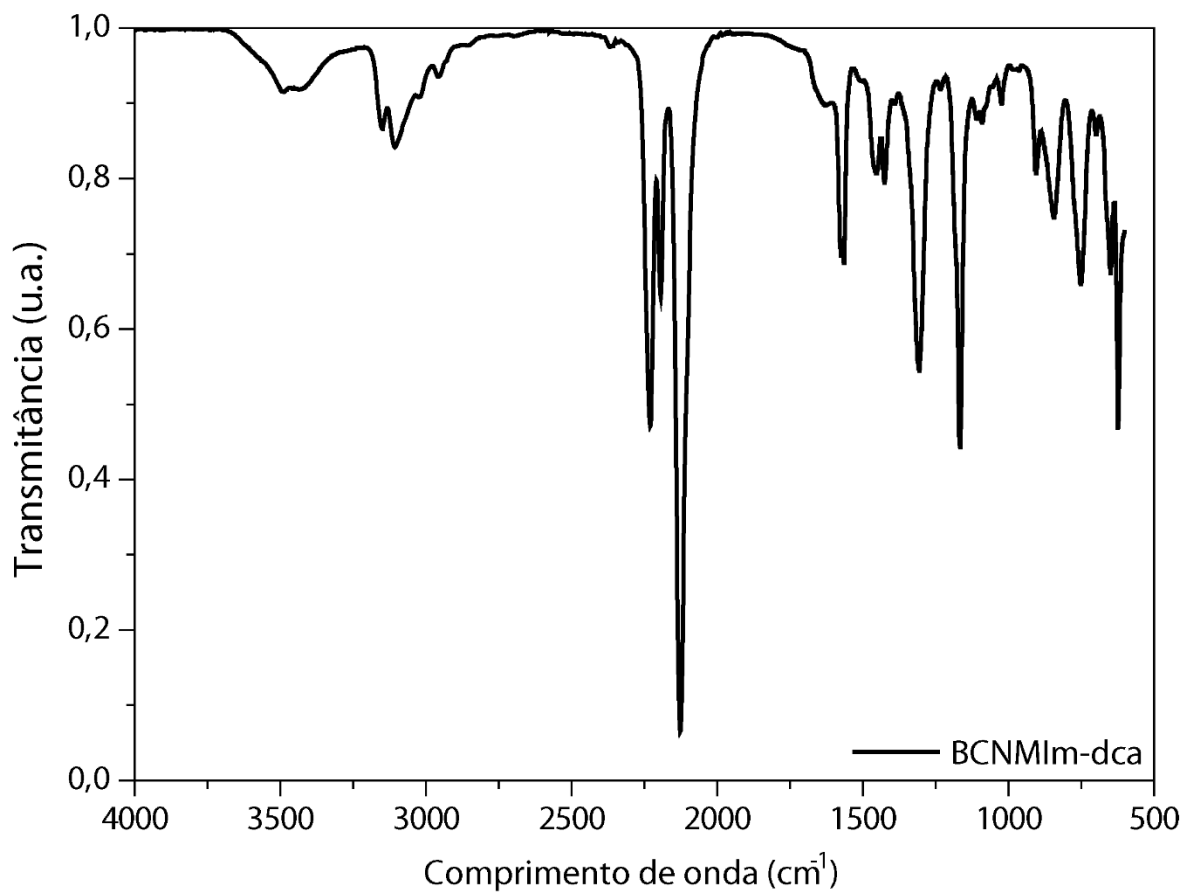


Figura 40: Espectro de IV do BCNMIIm-dca.

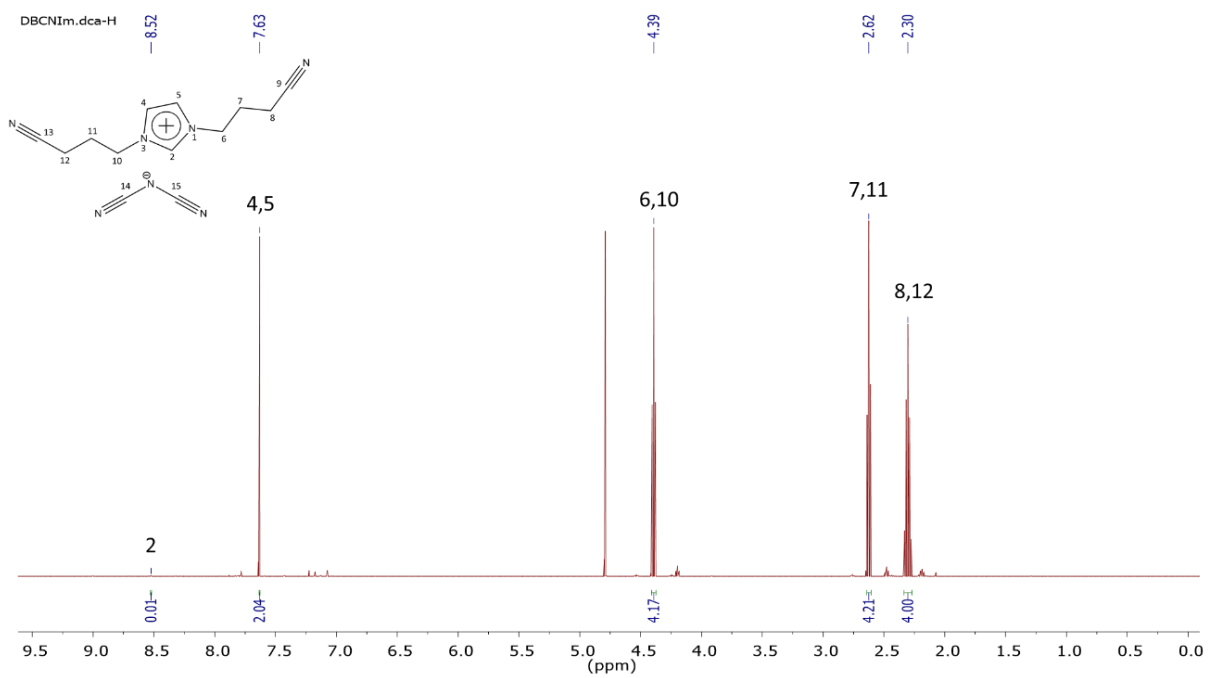


Figura 41: Espectro de ^1H RMN do DBCNIm-dca.

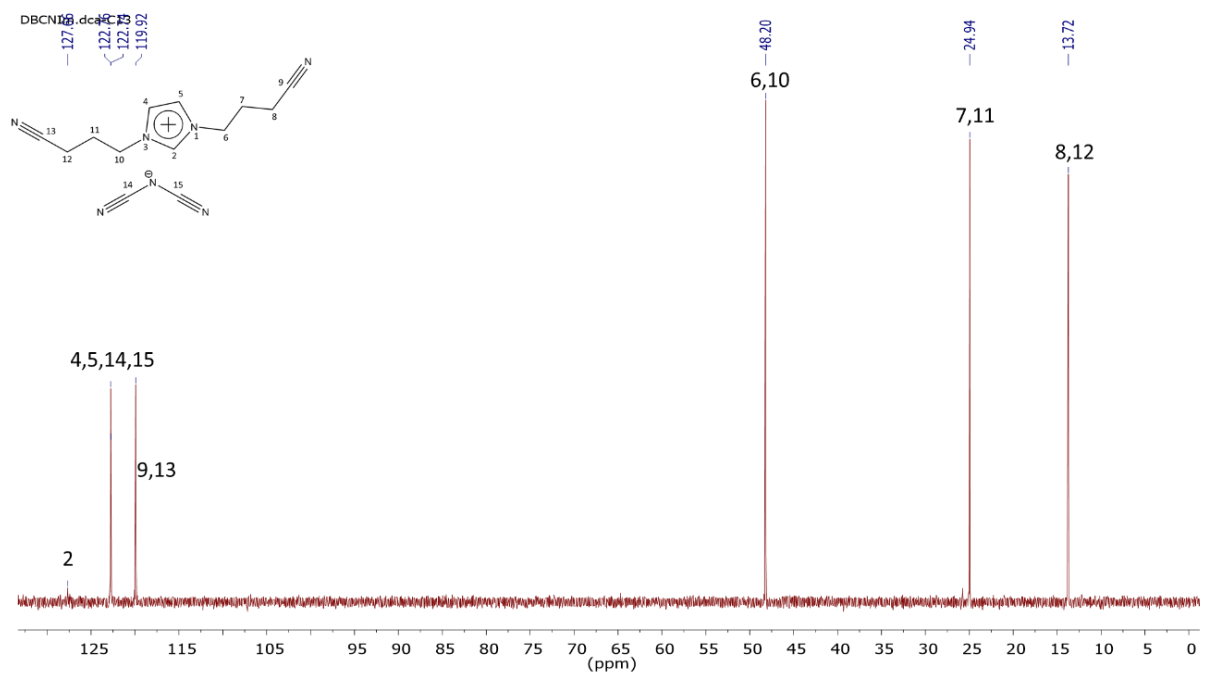


Figura 42: Espectro de ^{13}C RMN do DBCNIm-dca.

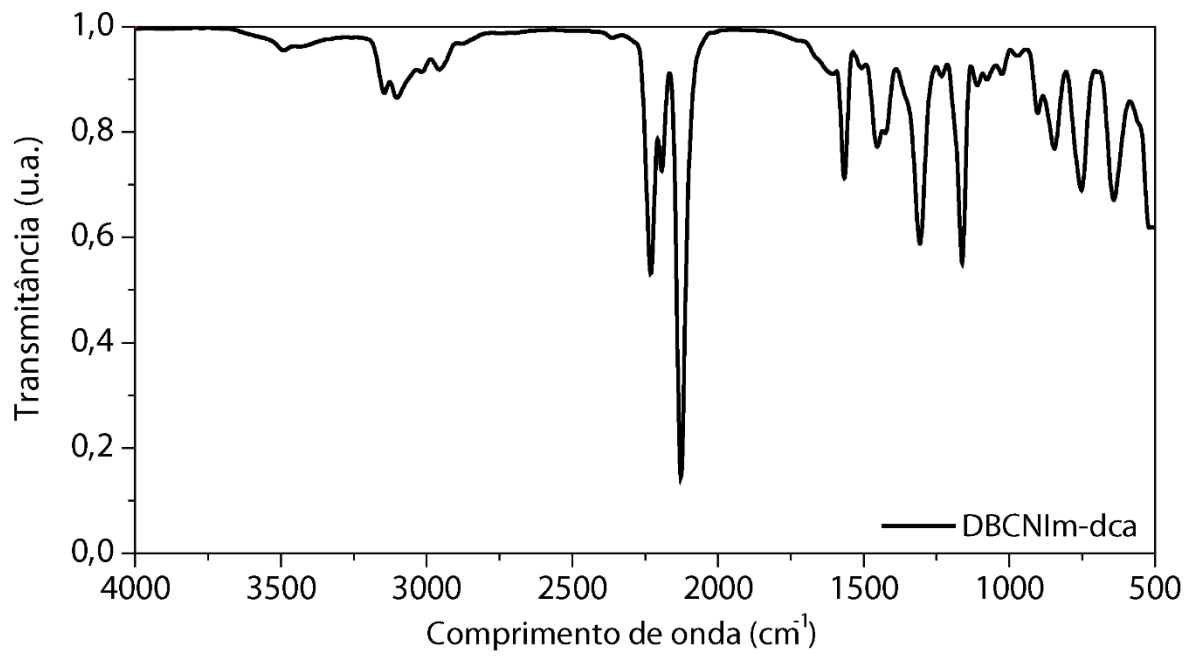


Figura 43: Espectro de IV do DBCNIm-dca.

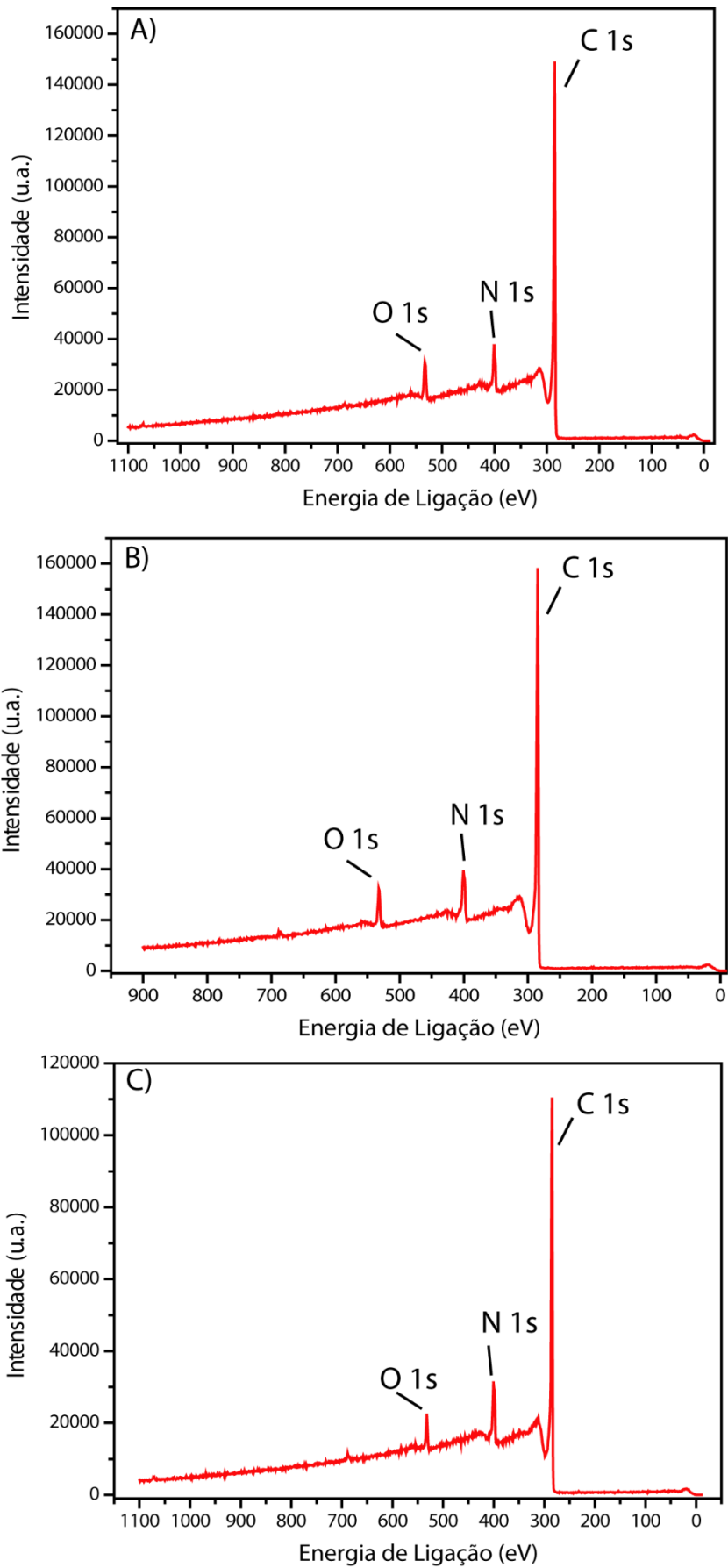


Figura 44: Espectros de XPS exploratórios dos CNds: em A) CNd(BMIm-dca), B) CNd(BCNMIIm-dca) e C) CNd(DBCNIm-dca).

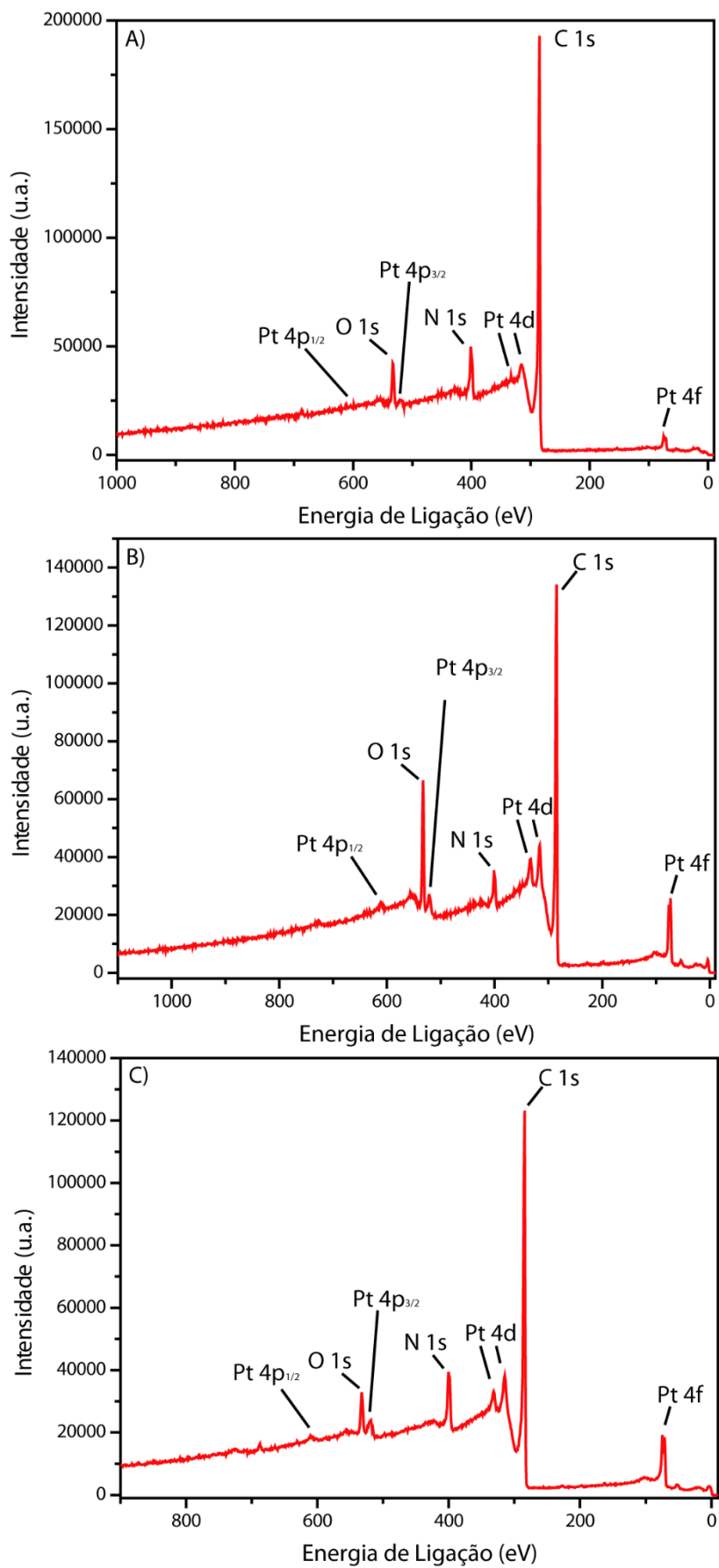


Figura 45: Espectros de XPS exploratórios dos CNds@Pt: em A) CNd(BMIm-dca)@Pt, B) CNd(BCNIm-dca)@Pt e C) CNd(DBCNIm-dca)@Pt