



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



***LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS NA
SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE Pt (0) e Pd/Pt (0),
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS EM
REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO
CATALÍTICA.***

Tese de Doutorado

Carla Weber Scheeren

Porto Alegre, 2006.

Quando nos dedicamos a uma causa com vontade, com toda a garra, ao final de tudo já nem importa se chegamos em primeiro lugar ou em último. Importa sim, tudo que aprendemos, tudo o que vivemos nessa escalada em busca de alcançar um objetivo.

Aos meus pais.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

Artigos publicados em revistas científicas no período decorrente da presente tese de doutoramento

SCHEEREN CW, Machado G, Dupont J, Fichtner PFP, Texeira SR. Nanoscale Pt(0) particles prepared in imidazolium room temperature ionic liquids: Synthesis from an organometallic precursor, characterization, and catalytic properties in hydrogenation reactions. *INORGANIC CHEMISTRY*, **2003**, 42 (15), 4738-4742.

SCHEEREN CW, Machado G, Dupont J, Morais J, Domingos JB, Texeira SR. Synthesis and Characterization of Pt(0) Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem.in press*.

Prêmio Petrobrás de Tecnologia

Scheeren, C.W; Gelesky, M.A; Silveira, E. T; Fonseca, G.S. Primeira edição do prêmio Petrobrás de tecnologia (outubro de 2005), 1º Lugar na categoria Refino e Petroquímica, com o trabalho intitulado: Nanopartículas de Metais de Transição em Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização e Aplicação em Reações de Hidrogenação.

Trabalhos publicados em congressos

SCHEEREN, C. W., Dupont J, Fichtner, P.F.P. Nanoscale Pt(0) Particles Prepared in Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis from an Organometallic Precursor, Characterization and Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos.

SCHEEREN, C. W. Nanopartículas de Platina em Líquidos Iônicos: Síntese e Aplicação na Hidrogenação de Olefinas. In: 12 Congresso Brasileiro de Catalise. Anais do 12 Congresso Brasileiro de Catalise, 2002.

SCHEEREN, C. W. Geleski, M. A, Scheeren, C. W; Silveira, E. T; Machado, Giovana; Dupont, J. Nanoparticles of Ruthenium, Rhodium and Platinum in Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and application In: III Encontro da SBMat Braziliam MRS Meeting 2004, 2004, Foz do Iguaçu.

SCHEEREN, C. W; Machado, G; Dupont, J. O envolvimento de nanopartículas metálicas em reações de hidrogenação através do uso de óxido de platina. 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, 2005.

SCHEEREN, C. W; Machado, G; Dupont, J. O envolvimento de nanopartículas metálicas em reações de hidrogenação através do uso de óxido de platina. XIII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2005.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade de desenvolvimento desta tese em seu laboratório de pesquisa e principalmente pelo seu apoio e sua amizade;

À minha família pelo amor e carinho demonstrados ao longo dos anos;

À Dra. Giovanna Machado por sua grande colaboração na área de Microscopia Eletrônica de Transmissão e análises de SAXS, pela motivação e pela amizade,

Ao Prof. Dr. Sérgio Teixeira (Durão) por sua contribuição na área de Difração de raios-x e também pela amizade,

Ao Prof. Dr. Paulo Fichtner por sua contribuição na área de Microscopia Eletrônica de Transmissão,

Ao Prof. Dr. Josiel Domingos pela sua extensa contribuição nos estudos cinéticos e também pela sua amizade,

Ao Prof. Dr. Jonder Moraes pelas contribuições nas análises de XPS;

Ao colega Alexandre P. Umpierre pelas contribuições nos estudos envolvendo nanopartículas bimetálicas;

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular por suas contribuições e amizade

Aos colegas Edson Tarabal e Marcos Alexandre pelo companheirismo e amizade ao longo de vários anos,

Ao LNLS pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho

Aos funcionários do Instituto de Química pela colaboração.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE ABREVIATURAS	xviii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1. Nanotecnologia.	8
3.2. Nanopartículas de metais de transição	10
3.2.1. Números mágicos aplicados a nanopartículas de metais de transição.	15
3.2.2. Métodos de Síntese	17
3.2.3. Estudos cinéticos de formação das nanopartículas metálicas	30
3.2.4. Líquidos iônicos como agentes estabilizadores de nanopartículas metálicas	44
3.2.5. Caracterização de nanopartículas metálicas	45
3.2.6. Aplicação de nanopartículas de metais de transição como catalisadores	46
3.2.7. Nanopartículas de metais de transição solúveis como catalisadores na hidrogenação de substratos insaturados	47
3.2.8. Nanopartículas bimetálicas de metais de transição	54
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61
4.1. Material e Métodos	62
4.2. Síntese dos precursores	63
4.2.1. Síntese dos precursor $Pt_2(dba)_3$	63
4.2.2. Síntese dos precursor $Pd(acac)_2$	63
4.3. Síntese dos líquidos iônicos	64
4.3.1. Síntese do líquido iônico hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-imidazólio (BMI.PF ₆) $Pt_2(dba)_3$	64
4.3.2. Síntese do líquido iônico tetrafluorobotato de 1- <i>n</i> -butil-3-imidazólio (BMI.BF ₄)	64
4.3.3. Síntese do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1- <i>n</i> -butil-3-imidazólio (BMI.CF ₃ SO ₃)	65
4.4. Procedimentos experimentais gerais	66
4.5. Síntese das nanopartículas	67

4.5.1. Formação e isolamento das nanopartículas de Pt (0) nos líquidos iônicos BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	67
4.5.2. Formação e isolamento das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) em líquido iônico BMI.PF ₆	68
4.5.3. Formação das nanopartículas de Pt (0) <i>in situ</i> (condições gerais)	69
4.6. Reações de hidrogenação	71
4.6.1. Reações de hidrogenação com nanopartículas redispersas em líquido iônico (condições gerais)	71
4.6.2. Reações de hidrogenação com nanopartículas em sistema sem solvente (condições gerais).....	71
4.6.3. Reações de hidrogenação com nanopartículas em sistema homogêneo (condições gerais).....	72
4.7. Caracterização das nanopartículas de Pt (0) e Pd/Pt (0)	72
4.7.1. Difração de raios-x de pó (XRD).....	73
4.7.1.1. Medidas de difração de raios-x (XRD).....	75
4.7.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	75
4.7.2.1. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	76
4.7.3. Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS).....	77
4.7.3.1. Medidas de Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS).....	83
4.7.4. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS).....	83
4.7.4.1. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS).....	86
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1. Análise das nanopartículas de Pt (0) por XRD	88
5.1.1. Nanopartículas de Pt (0), precursor Pt ₂ (dba) ₃	86
5.1.2. Nanopartículas de Pt (0), precursor PtO ₂	88
5.2. Refinamentos de Rietveld na análise por XRD.....	92
5.3. Análise por XRD de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0).	91
5.4. Análise por TEM.....	97
5.4.1. Análises de TEM de nanopartículas de Pt (0), precursor Pt ₂ (dba) ₃	97
5.4.2. Análises de TEM de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas <i>in situ</i> , precursor Pt ₂ (dba) ₃	103
5.4.3. Análise de HRTEM de nanopartículas de Pt (0), precursor Pt ₂ (dba) ₃	107
5.4.5. Análises de TEM para nanopartículas de Pt (0) sintetizadas <i>in situ</i> , precursor PtO ₂	114
5.4.6. Análises de TEM de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0).	120
5.5. Análise semiquantitativa por EDS das nanopartículas de Pt (0).....	124

5.5.1. Análise semiquantitativa por EDS das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0).	125
5.6. Difração de elétrons.	129
5.7. Medidas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS).	130
5.8. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS).	136
5.9. Cálculo da estrutura das nanopartículas segundo os números mágicos	139
6. Nanopartículas de Pt (0) aplicadas como catalisadores em reações de hidrogenação catalíticaa	141
6.1. Nanopartículas de Pt (0) aplicadas em reações de hidrogenação, precursor $Pt_2(dba)_3$	142
6.1. Hidrogenação de compostos aromáticos.	155
6.2. Nanopartículas de Pt (0) aplicadas em reações de hidrogenação, precursor PtO_2	160
6.2.1. Hidrogenação de compostos aromáticos	166
6.3. Estudos cinéticos de formação e crescimento de nanopartículas de Pt (0) <i>in situ</i> , precursor $Pt_2(dba)_3$	169
6.4. Estudos cinéticos de formação e crescimento de nanopartículas de Pt (0) <i>in situ</i> , precursor PtO_2	174
6.5. Reações de hidrogenação, nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0).	183
6. CONCLUSÕES	188
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	192

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b), e aglomerado metálico (c). Figura extraída da referência 42.	11
Figura 2.	Representação esquemática de nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente. Os íons são adsorvidos na superfície das partículas criando uma dupla camada elétrica promovendo uma repulsão coulombiana e uma estabilização quanto à aglomeração	13
Figura 3.	Esquema da estabilização estérica promovida por um polímero adsorvido na superfície de duas nanopartículas em solução	14
Figura 4.	Estrutura de um cubo-octaedro mostrando o número mágico v_1 (13) o qual corresponde a 13 átomos totais, sendo 1 interno e 12 externos	16
Figura 5.	Proposta feita por Schmid para o modelo estrutural de nanopartículas de $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$. A estrutura da esquerda contém o núcleo metálico (cubo-octaédro) cercado pelos ligantes (fosfinas, indicados pelos círculos) e a direita o núcleo metálico com estrutura fcc (cúbico de face centrada) contendo os ligantes fosfinas e cloretos ligados aos respectivos átomos de ouro	18
Figura 6.	Micrografia de uma nanopartícula de Au (esquerda) cercada pela camada dos ligantes estabilizantes. À direita (alta resolução) está a imagem de uma nanopartícula de Platina (Pt_{309}) na direção (110) mostrando a estrutura fcc, correspondente a um “cluster” com quatro camadas atômicas. Imagens extraídas da referência 65	19
Figura 7.	Modelo idealizado por Moiseev para o cluster $Pd_{560}fen_{60}(Oac)_{180}$. 1: Os átomos de Paládio estão coordenados aos ligantes fenantrolina; 2: átomos de Pd estão acessíveis para a coordenação com os ânions OAc^- ou moléculas de substrato ou solvente. 3: Superfície formada pelas interações de van der Waals ou ligantes fenantrolina coordenados. Figura extraída da referência 66	20
Figura 8.	(A) Representação esquemática das nanopartículas solúveis em éter $[Ti^{0,5} THF]$ sintetizadas por Bonnemann. (B) Representação de nanopartículas de Mn, Pd ou Pt estabilizadas por tetrahidrotiofeno. Estas representações foram extraídas da referência 15	23
Figura 9.	Representação idealizada por Bonnemann para o catalisador heterogêneo formado pela adsorção de nanopartículas em um suporte sólido. Figura extraída e traduzida da referência 69	24
Figura 10.	Mecanismo postulado por Reetz et al para a formação de nanopartículas sintetizadas pela rota eletroquímica e estabilizadas por sais de amônio quaternário. Figura extraída da referência 15	25
Figura 11.	Distâncias medidas por TEM e STM. Neste desenho foi omitido o local onde se encontrariam os ânions inorgânicos. Figura adaptada da referência 15	27
Figura 12.	Modelo idealizado da estabilização de uma nanopartícula de Ir(0) pelo polioxoânion e Bu_4N^+ . Figura reproduzida da referência 13	28
Figura 13.	Histograma mostrando a distribuição das nanopartículas obtidas por Finke. Figura extraída da referência 13	29
Figura 14.	Modelo idealizado da estabilização fornecida pela combinação do polioxoânion com o sal de amônio quaternário, formando, além de uma barreira coulombiana (contra a aglomeração), uma barreira estérica propiciada pelo sal de amônio quaternário. Figura extraída da referência 13	30
Figura 15.	Dados de ajuste de uma típica curva de hidrogenação de ciclohexeno e concomitante formação de nanopartículas de Ir (0) de 22 ± 3 Å. Extraído da referência 77	36
Figura 16.	Uma típica curva mostrando a redução do precursor (1,5-COD) $PtCl_2$ e concomitante hidrogenação de ciclo-hexeno com os ajustes utilizados para estabelecer duas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ e três etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B, 2B \rightarrow C (k_1, k_2, k_3)]$ mecânicas para ajustar os dados obtidos. Figura extraída da referência 39	39
Figura 17.	Ajuste da curva de redução do precursor (1,5-COD) $PtCl_2$ e concomitante hidrogenação de ciclohexeno com um mecanismo com duas etapas autocatalíticas eq. 14a-14d, (Esquema 5), acompanhando pelo uso de uma etapa de tratamento pseudo elementar eq. 16a-16d, (Esquema 6) 17a e 17b (Esquema 7). Figura extraída da referência 76	41
Figura 18.	Determinação das concentrações de A [(1,5-COD) $PtCl_2$], B (nanopartículas), e C (bulk metálico) com o mecanismo $A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B, 2B \rightarrow C, X + C \rightarrow 1,5C, X=B$ (Figura 17A), ou $X=A$ (Figura 17B). Figuras extraídas da referência 77	43

Figura 19.	Líquidos iônicos derivados do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI ⁺)	45
Figura 20.	TEM de nanopartículas de Ir(0) (acima) e histograma de distribuição (abaixo) mostrando o diâmetro médio de ± 2 nm. Extraídas da referência 16	49
Figura 21.	Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de Rh(0) (acima) e histograma de distribuição (abaixo) mostrando o diâmetro médio de 2,3 nm. Extraídas da referência 28	50
Figura 22.	TEM de nanopartículas de Ru(0) (esquerda) e histograma de distribuição (direita) mostrando o diâmetro médio de $2,6 \pm 0,4$ nm. Extraídas da referência 29	51
Figura 23.	TEM das nanopartículas de Ru(0) sintetizadas em BMI.PF ₆ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição do diâmetro médio de 2,5 nm. Extraídas da referência 27	52
Figura 24.	TEM das nanopartículas de RuO ₂ (esquerda) onde se observa os planos cristalinos (imagem ampliada) e histograma (direita) ilustrando a distribuição do diâmetro médio de 2-3 nm. Extraídas da referência 92	53
Figura 25.	(1) Nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) (4:1) (a), modelo core Pt (b) e modelo random (c). (2) Nanopartículas bimetálicas Pd/Pt (0) (1:1) : (a) modelo core modificado Pt, (b) modelo random, (c) modelo separado, e (d) modelo “core-shell” modificado tridimensional	55
Figura 26.	Imagens de TEM (a) e HRTEM (b) de nanopartículas de Pt@Fe ₂ O ₃ com uma estrutura “core-shell”	56
Figura 27.	TEM e HRTEM de nanopartículas de Ru/Pt utilizando PVP como agente estabilizador	57
Figura 28.	HRTEM de amostra de nanopartículas bimetálicas de Co _{1,0} Pt _{2,7}	58
Figura 29.	Imagens de TEM de nanomateriais obtidos com diferentes razões molares de Pt(acac) ₂ : Co(acac) ₂ : CTAB: (a) 10:3,3:10 (b) 3,3: 3,3: 10 (c) 3,3: 10:10 e (d) 0,37: 1: 10. Micro EDs de uma nanopartícula individual (b) e nanobastão (c)	58
Figura 30.	TEM e HRTEM de nanopartículas bimetálicas de Au/Pd com estrutura “core-shell”	59
Figura 31.	Sistema reacional (esquerda) e reator Fischer-Porter (direita) utilizados na síntese de nanopartículas e em reações de hidrogenação catalítica	66
Figura 32.	Síntese das nanopartículas de Pt (0) a partir da decomposição do precursor organometálico Pt ₂ (dba) ₃ em líquido iônico a 75 °C e 4 atm H ₂ , pode-se observar a boa dispersão das nanopartículas no líquido iônico	68
Figura 33.	<i>Síntese de nanopartículas de Pt (0) em meio sem solvente. No final da reação de hidrogenação pode-se observar a aglomeração metálica</i>	72
Figura 34.	Desenho esquemático do espalhamento de raios-x por uma partícula.	
Figura 35.	Espectro padrão de SAXS para o líquido iônico puro BMI.BF ₄ e nanopartículas de Pt (0) dispersas em líquido iônico BMI.BF ₄	79
Figura 36.	Ilustração esquemática do modelo proposto de estabilização das nanopartículas de Pt (0) pelo líquido iônico, onde L representa a mais provável distância entre os centros de gravidade entre dois cristais adjacentes	83
Figura 37.	Diagrama de energia de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de forma que a medida de BE dependa da função trabalho(ϕ_e) do espectrômetro	85
Figura 38.	a) Contribuição dos elétrons para o pico elástico (pico de fotoemissão) e para o fundo (espalhamento inelástico); b) influência da geometria na profundidade analisada. Quanto maior θ , menor a profundidade da amostra que é analisada	86
Figura 39.	Difratograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF ₆ , diâmetro médio obtido de 3,8 nm	89
Figura 40.	Difratograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF ₄ , diâmetro médio obtido de 5,4 nm	90
Figura 41.	Difratograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.CF ₃ SO ₃ , diâmetro médio obtido de 5,2 nm	91
Figura 42.	Difratograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF ₆ , diâmetro médio obtido de 4,0 nm	92
Figura 43.	Difratograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF ₄ diâmetro médio obtido de 5,3 nm	92

Figura 44.	Difratograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, diâmetro médio obtido de 5,5 nm	93
Figura 45.	Difratogramas de raios-x obtidos de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF_6	94
Figura 46.	Difratogramas de raios-x obtidos pela mistura física de 50% de nanopartículas de Pd (0) e 50% de nanopartículas de Pt (0).Figura 48. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF_6	96
Figura 47.	Micrografia obtida por TEM das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.PF_6	98
Figura 48.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF_6	99
Figura 49.	Micrografia das nanopartículas de Pt (0) em BMI.BF_4	99
Figura 50.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas de Pt (0) em BMI.BF_4	100
Figura 51.	Micrografia das nanopartículas de Pt (0) em $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$	101
Figura 52.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas de Pt (0) em $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$	102
Figura 53.	Micrografia (imagem negativa) de nanopartículas de Pt (0) dispersas em líquido iônico BMI.PF_6 , exibindo a flutuação de densidade de contraste em torno das nanopartículas metálicas	102
Figura 54.	Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.BF_4	104
Figura 55.	Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.BF_4	105
Figura 56.	Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.PF_6	105
Figura 57.	Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.PF_6	106
Figura 58.	Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$	106
Figura 59.	Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$	107
Figura 60.	HRTEM de nanopartículas de Pt (0) analisadas in situ em líquido iônico BMI.BF_4 , observando-se a distância entre os defeitos planares e interplanares,(indicados por setas)	109
Figura 61.	Micrografia obtida por TEM das nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF_6	110
Figura 62.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas em BMI.PF_6	110
Figura 63.	Micrografia obtida por TEM das nanopartículas de Pt (0) em BMI.BF_4	111
Figura 64.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas em BMI.BF_4	111
Figura 65.	Micrografia obtida por TEM das partículas de Pt (0) em $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	112
Figura 66.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das partículas em $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	112
Figura 67.	Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (fim do período de indução) em meio a líquido iônico BMI.PF_6	114
Figura 68.	Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (fim do período de indução) em meio a líquido iônico BMI.PF_6	115
Figura 69.	Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (final da reação) em meio a BMI.PF_6	115
Figura 70.	Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (final da reação) em meio a líquido iônico BMI.PF_6	116
Figura 71.	Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (final da reação) em meio a líquido iônico BMI.BF_4	116
Figura 72.	Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (final da reação) em meio a líquido iônico BMI.BF_4	117
Figura 73.	Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (fim do período de indução) em meio a $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	117
Figura 74.	Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in	118

	situ (finaldo período de indução) em meio a $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	
Figura 75.	Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (final da reação) em meio a $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	118
Figura 76.	Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (final da reação) em meio a $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	119
Figura 77.	Micrografia obtida por TEM das partículas de Pd/Pt (0), partículas contendo 80% de Pd	120
Figura 78.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio de 9,29 nm das partículas de Pd/Pt (0) em BMI.PF_6	121
Figura 79.	Micrografia obtida por TEM das partículas de Pd/Pt (0), contendo 50% de Pd	121
Figura 80.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das partículas contendo 50% de Pd	122
Figura 81.	Micrografia obtida por TEM das partículas de Pd/Pt (0), contendo 20% de Pd	122
Figura 82.	Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das partículas contendo 20% de Pd	123
Figura 83.	Espectro de dispersão eletrônica confirmando a presença de Platina nas partículas observadas por TEM	124
Figura 84.	Espectro de dispersão eletrônica das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 100% de Pt	125
Figura 85.	Espectro de dispersão eletrônica das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 100% Pd	126
Figura 86.	Espectro de dispersão eletrônica das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 80% de Pd	126
Figura 87.	Espectro de dispersão eletrônica das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 60% de Pd	127
Figura 88.	Espectro de dispersão eletrônica das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 50% de Pd	127
Figura 89.	Espectro de dispersão eletrônica das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 20% de Pd	128
Figura 90.	Micrografia de difração de elétrons obtida por TEM das nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF_6 . Anéis padrões teóricos de Pt (0) (direita) e experimental (esquerda)	129
Figura 91.	Função correlação obtida para os líquidos iônicos puros BMI.PF_6 e BMI.BF_4	130
Figura 92.	Função correlação obtida para a dispersão contendo as nanopartículas de Pt (0) nos líquidos iônicos BMI.PF_6 e BMI.BF_4	131
Figura 93.	Ilustração esquemática do modelo de duas fases proposto (a) correspondendo a função correlação e (b) função distribuição interface: (a) L_m , o primeiro mínimo, é interpretado como a mais provável distância entre o centro de gravidade de uma nanopartícula de Pt(0) e a região adjacente na função correlação (b) L_M , o primeiro máximo, estimado como uma fase de líquido iônico desordenado na função de distribuição de interface	133
Figura 94.	Espectro de XPS de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.BF_4 exibindo a região de Pt 4f com os resultados ajustados (usando background Shirley). Os complementos das figuras exibem os sinais de F 1s observado para cada amostra	135
Figura 95.	Espectro de XPS de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.PF_6 exibindo a região de Pt 4f com os resultados ajustados (usando background Shirley). Os complementos das figuras exibem os sinais de F 1s observado para cada amostra	136
Figura 96.	Curvas de conversão de 1-hexeno frente a reações catalíticas com nanopartículas Pt (0). PF_6 , em meio heterogêneo, homogêneo e bifásico, nas condições apresentadas na tabela 13	143
Figura 97.	Curvas de conversão de 1-hexeno frente a reações catalíticas com nanopartículas Pt (0). BF_4 , em meio heterogêneo, homogêneo e bifásico, nas condições apresentadas na tabela 13	143
Figura 98.	Curvas de hidrogenação do 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0). PF_6 em meio sem solvente, a 4 atm H_2 , 75°C, razão Pt/substrato= 250, exibindo o reciclo do catalisador	145
Figura 99.	Curvas de conversão de hidrogenação de 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0). PF_6 em meio bifásico BMI.PF_6 , a 4 atm H_2 , 75°C, razão Pt/substrato= 250, exibindo o reciclo do catalisador	147
Figura 100.	Variação da pressão de hidrogênio na reação de hidrogenação do 1-hexeno catalisada por nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF_6 a 75 °C	148

Figura 101.	Curvas de hidrogenação de 1-hexeno sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando apenas a temperatura do sistema	150
Figura 102.	Hidrogenação de compostos olefinicos catalisadas por nanopartículas de Pt (0), sob 5 atm de hidrogênio a uma razão S/C = 250, 75 °C	151
Figura 103.	Curvas de conversão de cicloexeno frente a reações catalíticas com nanopartículas de Pt (0).PF ₆ , em meio heterogêneo, homogêneo e bifásico	152
Figura 104.	Curvas comparativas da conversão de 1-hexeno e cicloexeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt (0).PF ₆ em condições bifásicas de BMI.PF ₆	153
Figura 105.	Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt (0).PF ₆ em meio sem solvente, homogêneo e bifásico	156
Figura 106.	Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt (0).BF ₄ em meio sem solvente, homogêneo e bifásico	157
Figura 107.	Curvas de hidrogenação de 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0), sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando o meio reacional	161
Figura 108.	Curvas de hidrogenação de 1-hexeno por PtO ₂ , sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando o meio reacional	161
Figura 109.	Curvas de hidrogenação de cicloexeno por PtO ₂ , sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando o meio reacional	163
Figura 110.	Curvas de hidrogenação de cicloexeno por nanopartículas de Pt (0), sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando o meio reacional	163
Figura 111.	Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação utilizando-se PtO ₂ como catalisador em meio sem solvente, homogêneo e bifásico	166
Figura 112.	Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt (0), a partir de PtO ₂ , em meio sem solvente, homogêneo e bifásico	170
Figura 113.	Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico Pt ₂ (dba) ₃ disperso em BMI.PF ₆ sob 6 atm de H ₂ a 75°C, Pt ₂ (dba) ₃ /cicloexeno razão molar =250	170
Figura 114.	Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico Pt ₂ (dba) ₃ disperso em BMI.BF ₄ sob 6 atm de H ₂ a 75°C, Pt ₂ (dba) ₃ /cicloexeno razão molar =250	170
Figura 115.	Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico Pt ₂ (dba) ₃ disperso em BMI.CF ₃ SO ₃ sob 6 atm de H ₂ a 75°C, Pt ₂ (dba) ₃ /cicloexeno razão molar = 250	171
Figura 116.	Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO ₂ disperso em líquido iônico BMI.PF ₆ sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a 75°C, e razão molar PtO ₂ /cicloexeno 1/4000	174
Figura 117.	Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO ₂ disperso em líquido iônico BMI.PF ₆ sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a 75°C, e razão molar PtO ₂ /cicloexeno 1/1000	176
Figura 118.	Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO ₂ disperso em líquido iônico BMI.PF ₆ sob 6 atm pressão constante de hidrogênio a 30°C e razão molar de cicloexeno/ PtO ₂ de 1/1000 . k ₁ = 0.0313 h ⁻¹ e k ₂ = 0.0115 M ⁻¹ .h ⁻¹	177
Figura 119.	Curvas de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO ₂ disperso em BMI.BF ₄ sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a 75°C e 1/1000 de razão molar de PtO ₂ /cicloexeno molar ratio. k ₁ = 0.40158 h ⁻¹	178
Figura 120.	Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO ₂ disperso em líquido iônico BMI.BF ₄ sob 6 atm de pressão de hidrogênio a 75°C e razão molar de PtO ₂ /cicloexeno 1/4000, k ₁ = 0.13497 h ⁻¹ e k _{2obs} = 0.02555 M ⁻¹ .h ⁻¹	179
Figura 121.	Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO ₂ disperso em CH ₃ O ₂ H sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a 75°C e razão molar de PtO ₂ /cicloexeno de 1/1000. k ₁ = 5.35 h ⁻¹ , k _{2obs} = 8.18 M ⁻¹ .h ⁻¹ , k _{3obs} = 0.117 M ⁻¹ .h ⁻¹ and k _{4obs} = 0.724 M ⁻¹ .h ⁻¹	180
Figura 122.	Curva de hidrogenação com o precursor catalítico PtO ₂ disperso em CH ₃ CO ₂ H sob 6 atm de pressão de hidrogênio a 75°C e razão molar de PtO ₂ /cicloexeno de 1/4000. k ₁ = 0.910 h ⁻¹ , k _{2obs} = 2.879 M ⁻¹ .h ⁻¹ , k _{3obs} = 21.869 M ⁻¹ .h ⁻¹ and k _{4obs} = 17.456 M ⁻¹ .h ⁻¹	180
Figura 123.	Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas de Pd (0)	183
Figura 124.	Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas de Pt (0)	183
Figura 125.	Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas bimetálicas com 80% Pd	184

Figura 126.	Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas bimetálicas com 50% Pd	184
Figura 127.	Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas bimetálicas com 20% Pd	185

INDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Diferenças entre nanopartículas de metais de transição e as respectivas espécies coloidais	12
Tabela 2.	Representação idealizada do crescimento de nanopartículas em arranjo CFC, mostrando o número de camadas, o número total de átomos e a quantidade de átomos expostos na superfície	17
Tabela 3.	Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	44
Tabela 4.	Diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) analisadas por XRD utilizando-se os refinamentos de Rietveld	93
Tabela 5.	Diâmetros médios das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) utilizando-se a equação de Debye-Scherrer	95
Tabela 6.	Diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos diferentes líquidos iônicos e analisadas por TEM, SAXS e XRD, precursor Pt ₂ (dba) ₃	106
Tabela 7.	Diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) analisadas por TEM e por XRD (Refinamentos de Rietveld)	112
Tabela 8.	Período longo, L, L _m e L _M valores obtidos pela função correlação, γ(r) e função distribuição interface, g(r)	133
Tabela 9.	Diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos diferentes líquidos iônicos e analisadas por TEM, SAXS e XRD, precursor Pt ₂ (dba) ₃	135
Tabela 10.	Cálculo da área superficial para nanopartículas sintetizadas a partir do precursor Pt ₂ (dba) ₃ em BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	140
Tabela 11.	Cálculo da área superficial para nanopartículas sintetizadas a partir do precursor PtO ₂ em BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e em CH ₃ CO ₂ H	140
Tabela 12.	Cálculo da área superficial para nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) sintetizadas em BMI.PF ₆	140
Tabela 13.	Hidrogenação de 1-hexeno ^a catalisadas por nanopartículas de Pt (0)	143
Tabela 14.	Varição da Pressão de hidrogênio na reação de hidrogenação do 1-hexeno catalisada por nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF ₆ a 75 °C	149
Tabela 15.	Reações de hidrogenação ^a de compostos olefínicos por nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF ₆	152
Tabela 16.	Hidrogenação de compostos aromáticos ^a com nanopartículas de Pt (0).	156
Tabela 17.	Hidrogenação ^a dos derivados monossustituídos do benzeno por nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF ₆	159
Tabela 18.	Hidrogenação de 1-hexeno ^a por PtO ₂ e nanopartículas de Pt (0)	161
Tabela 19.	Hidrogenação do cicloexeno ^a por nanopartículas de Pt (0) e PtO ₂	163
Tabela 20.	Hidrogenação do benzeno utilizando PtO ₂ e nanopartículas de Pt (0) sintetizadas através da redução de PtO ₂ em BMI.PF ₆ a 5 atm de H ₂ ^a	166
Tabela 21.	Constantes k ₁ e k ₂ , obtidas na hidrogenação de cicloexeno ^a pelo uso do precursor catalítico Pt ₂ (dba) ₃ disperso nos líquidos iônicos BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	173
Tabela 22.	Constantes cinéticas, k ₁ , k ₂ , k ₃ e k ₄ , obtidas da hidrogenação de cicloexeno pelo precursor catalítico PtO ₂ disperso em líquido iônico BMI.PF ₆	176

LISTA DE ABREVIATURAS

dba – dibenzilidenoacetona

acac – acetilacetato

BMI – butilmetilimidazólio

PF₆ – fluorofosfato

BF₄ – tetrafluoroborato

CF₃SO₃⁻ – triflato (ânion trifluorometanosulfonato)

CG – cromatografia gasosa

CG-EM – cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

COD – ciclooctadieno

XRD – Difração de Raios-x

EDS – *Energy Dispersion Spectroscopy*

SAD – *Energy Difraction Spectroscopy*

EXAFS – *Small Angle X-ray Scattering*

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução

XPS – *X-ray photoelectron Spectroscopy*

SAXS – Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo

F.R – Frequência de rotação

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

TT – Taxa de transformação

TTG – Taxa de transformação global

SOFTWARES UTILIZADOS

Chem Window V. 6.0

Macromédia Fireworks V.3.0

Microcal Origin 7.0

SigmaScan Pro 5.0

Mackinetcs

RESUMO

A presente tese descreve a síntese e estabilização de nanopartículas de Pt (0) nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃, a síntese de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) em líquido iônico BMI.PF₆, a caracterização destes materiais por TEM, HRTEM, XRD, SAXS e XPS, e principalmente o estudo da aplicação destes materiais como catalisadores em reações de hidrogenação. A decomposição do precursor catalítico Pt₂(dba)₃ e redução do precursor PtO₂ dissolvidos nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ utilizando hidrogênio molecular como agente redutor resultou em nanopartículas de Pt (0) com um diâmetro médio entre 2-3 nm. Essas partículas, devidamente caracterizadas, foram utilizadas como catalisadores na hidrogenação de compostos olefinicos e aromáticos.

Estudos cinéticos e mecanísticos de formação das nanopartículas metálicas, utilizando a hidrogenação de cicloexeno como sonda química, foram aplicados para avaliar e confirmar que as espécies ativas presentes nas reações de hidrogenação eram compostas de Pt (0). Os resultados obtidos foram complementados por TEM.

As caracterizações das nanopartículas de Pt (0) (TEM, SAXS e XPS), os estudos cinéticos de formação destas, assim como, os dados de hidrogenação catalítica; evidenciaram que os líquidos iônicos utilizados são um excelente agente estabilizante para a síntese de nanopartículas de Pt (0) e Pd/Pt (0), bem como um meio ideal para reações de hidrogenação catalítica.

ABSTRACT

This thesis describes the synthesis and stabilization of Pt (0) nanoparticles by ionic liquids BMI.PF₆, BMI.BF₄ and BMI.CF₃SO₃, the synthesis of bimetallic Pd/Pt (0) in ionic liquid BMI.PF₆, their TEM characterization, as well as, HRTEM, XRD, SAXS and XPS and mainly their application as catalyst in hydrogenation reactions.

The reduction of the organometallic precursor Pt₂(dba)₃ and reduction of catalytic precursor PtO₂ dissolved in BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ ionic liquids by molecular hydrogen as reductor resulted in a mono dispersed distribution of Pt (0) nanoparticles with a mean diameter of 2.0-3.0 nm. These particles, properly characterized, were utilized as catalyst in reduction reactions of olefinics and aromatics compounds.

In order to follow the formation of the Pt(0) nanoparticles, kinetics and mechanistic studies were utilized, using the cyclohexene as a reporter reaction *via* the pseudo-elementary step concept, were applied in order to evaluate and confirm that active species present in hydrogenation reactions were composed of Pt (0). The results obtained were complemented with TEM analyses.

The characterization of Pt (0) nanoparticles (TEM, SAXS e XPS), the studies of formation kinetics, as well as, the dates of hydrogenation reaction shown that the ionic liquids utilized have been proved to be the outstanding medium for the synthesis and stabilization of Pt (0) and Pd/Pt (0) nanoparticles and their application in catalytic hydrogenation reactions.

1. INTRODUÇÃO

A constante evolução da ciência na busca por novas tecnologias levou a um grande desenvolvimento das indústrias químicas nas últimas décadas. A obtenção de produtos que apresentem uma melhor qualidade e uma menor geração de resíduos tem sido o grande objetivo das indústrias, onde novos materiais em áreas como polímeros, petroquímica, fármacos, têxteis, garantiram uma relevante melhoria na qualidade de vida.

A “química verde” tem o objetivo de avaliar a necessidade real de novos produtos e as melhorias que podem ser realizadas para a obtenção dos mesmos com redução no uso de materiais, substituição de solventes orgânicos, melhoria nas condições reacionais, etc.

As legislações em vigor atualmente, no Brasil e no Mundo, estão mais rígidas em relação a geração de poluentes nocivos ao meio ambiente, com base nisso as indústrias químicas procuram mudanças em seus processos, apostando em novas tecnologias e metodologias sintéticas¹, utilização de solventes menos nocivos, materiais alternativos, economia de átomos², tanto por questões ambientais quanto econômicas envolvidas nos processos.

Dentro do contexto atual, o desenvolvimento de novas tendências de catalisadores metálicos apresenta um papel importante na área de catálise. Nas novas tecnologias de síntese, vem sendo aplicados cada vez mais o uso de catalisadores organometálicos homogêneos e heterogêneos tanto na indústria química como farmacêutica. Os catalisadores heterogêneos, em nível industrial, têm sido usados mesmo que a atividade catalítica não seja tão eficiente quanto a de um catalisador homogêneo análogo.³ A aplicação de catalisadores formados por complexos metálicos têm como grande inconveniente a geração de resíduos químicos indesejáveis (solventes clorados, compostos aromáticos, metais pesados), os quais acabam gerando um custo elevado para os seus devidos tratamentos e posterior descarte.

Nos últimos anos, alguns métodos de imobilização de catalisadores vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de eliminar o uso de solventes, utilizando por exemplo, sistemas bifásicos aquosos líquido-líquido^{4,5,6}, sistemas bifásicos empregando líquidos iônicos^{7,8,9} e sistemas bifásicos com fluidos supercríticos.^{10,11} A catálise organometálica bifásica reúne, dentre as citadas, as principais vantagens da catálise homogênea e heterogênea.

O uso desse sistema vem crescendo devido ao seu baixo impacto ambiental, a não utilizar solvente no processo e os produtos serem facilmente separados do meio reacional. Entretanto, em sistemas aquosos muitas vezes ocorre a desativação do catalisador, assim como, o envenenamento dos produtos com água, acarretando em longos processos de extração.

A nanotecnologia, a qual vêm sendo conotada como a ciência do futuro, surge como uma nova área da ciência e vem se destacando muito nos últimos anos. Nanopartículas de metais de transição são de considerável interesse em muitas áreas da ciência moderna, por exemplo, em catálise, em fotocatálise, em óptica, em eletrônica e em aplicações magnéticas.¹² Os nanocatalisadores de metais de transição surgem como uma nova classe de catalisadores com características muitas vezes intermediárias entre catálise homogênea e heterogênea. A síntese desses catalisadores metálicos que possuem dimensão $\leq 100 \text{ \AA}$ (10 nm, em diâmetro)¹³ tem sido amplamente estudada, uma vez que apresentam qualidades atrativas como alta atividade e estabilidade. A alta atividade cinética destas nanopartículas está relacionada à sua pequena dimensão, promovendo interação com o substrato, desde que, estabilizadas para evitar a aglomeração destes materiais.^{14,15}

Com grande sucesso, vem sendo utilizados nos últimos anos na catálise organometálica bifásica uma nova classe de compostos denominados líquidos iônicos.¹⁶ Estes compostos são também conhecidos como sais fundidos por apresentarem uma estrutura iônico-covalente e baixo ponto de fusão. Os líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e ânions coordenantes apresentam propriedades muito atrativas.¹⁷ Estas vantagens estão relacionadas a sua baixa miscibilidade com hidrocarbonetos e elevada densidade, facilitando assim a separação dos produtos do meio catalítico.

Os líquidos iônicos são empregados em vários tipos de reações catalíticas como por exemplo, em hidrogenação^{18,19}, carbonilação²⁰, telomerização²¹ e hidroformilação.²²

O uso de nanopartículas de metais de transição para catalisar reações de hidrogenação tem sido amplamente estudado²³ e estas têm apresentado boas atividades e seletividades sobre vários substratos. Destacam-se o uso de nanopartículas de Rh, Ru, Ir.^{15,24,25,26,27}

Através do avanço da nanoquímica, é possível preparar “análogos solúveis de catalisadores heterogêneos”, ou seja, nanopartículas metálicas de alta atividade para promover a interação com o substrato, desde que estabilizadas por partículas maiores para evitar a aglomeração.^{13,15}

Nosso grupo de pesquisa vem estudando a utilização de líquidos iônicos (como o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-imidazólio e tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-imidazólio) em uma série de reações catalíticas, como hidrogenação de dienos e compostos aromáticos, dimerização, dentre outras. A aplicação de líquidos iônicos (que apresentam um ponto de fusão muito baixo) como estabilizantes e meio de síntese de nanopartículas metálicas, objetivando-se assim unir vantagens como, a possível reutilização do catalisador, de uma catálise heterogênea, com a alta atividade e seletividade de uma catálise homogênea. Nanopartículas de Ir (0), Rh (0), Ru (0), Au (0) e Pd (0), tem sido estudadas em nosso grupo, sendo que, as nanopartículas obtidas exibiram pequeno tamanho e estreita faixa de distribuição de diâmetro.^{28,29,30,31}

Por outro lado, nenhum estudo sistemático foi efetuado para determinar que tipo de estabilização os líquidos iônicos exercem tanto na formação das nanopartículas (controle de forma e tamanho) assim como, nos processos catalíticos. O trabalho descrito na presente tese se insere neste contexto básico, isto é, na avaliação dos fatores ligados a aplicação dos líquidos iônicos nestes processos de estabilização.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi na avaliação dos fatores relacionados a aplicação de líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio na síntese e estabilização de nanopartículas de Pt (0) e Pd/Pt (0), assim como, em processos de hidrogenação catalítica. Para tanto foi empregada a seguinte estratégia:

1. Investigar a síntese de nanopartículas de Pt (0), através da decomposição do precursor organometálico $Pt_2(dba)_3$ e redução do precursor catalítico PtO_2 dispersos nos líquidos iônicos: BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃, visando avaliar o tamanho, forma e distribuição destes materiais.
2. Caracterizar as nanopartículas de Pt (0) obtidas, empregando técnicas como TEM, HRTEM, XRD, EDS, SAXS, SAD e XPS.
3. Investigar a atividade catalítica dessas nanopartículas de Pt (0) frente a reações de hidrogenação de olefinas e compostos aromáticos.
4. Aplicar estudos cinéticos de formação autocatalítica de nanopartículas, utilizando como molécula sonda o substrato cicloexeno.
5. Investigar a síntese de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) em líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆), Caracterizar as nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) utilizando técnicas de TEM, XRD e EDS.
6. Investigar a atividade e seletividade desses catalisadores bimetálicos em relação a variação na composição metálica, utilizando como molécula sonda o substrato 1,4-cicloexadieno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanotecnologia

Os avanços científicos e tecnológicos permitiram descobertas cada vez mais elucidatórias a respeito de como se processam as interações entre os átomos para a formação de moléculas. Tais avanços permitiram a produção dos mais variados materiais sintéticos como diamantes, cristais de silício (usados na fabricação de *chips* aplicados na área da informática), materiais magnéticos (ex: disquetes, CD-ROM), para gravação e armazenamento de dados, materiais plásticos e vítreos, e mais uma grande variedade de materiais com propriedades específicas e otimizadas para aplicações nos mais variados tipos de indústrias tecnológicas.

Como decorrência natural da evolução científica, surgiu uma nova área do conhecimento, denominada nanotecnologia, onde o prefixo *nano*, proveniente do grego antigo, significa anão. Na ciência, este prefixo foi adotado para representar o bilionésimo (10^{-9}) e para compreender melhor, 1 nanômetro é 30.000 vezes menor que a espessura de um fio de cabelo. Esta nova área veio para colaborar na compreensão de como os átomos se agrupam para formar moléculas e na manipulação de simples átomos para o estudo de interações e síntese de novos materiais.

No entanto, nanotecnologia não é uma ciência tão nova como imaginamos, o que é novo sim, é a sua compreensão e sua manipulação através dos modernos aparatos científicos para visualização de espécies em escala nanométrica como principalmente microscópios eletrônicos de Transmissão (TEM).

Acredita-se que o primeiro artefato feito pelo homem contendo um metal nanoparticulado pré-data da ciência moderna por muitos séculos. Talvez o mais velho objeto seja o cálice de Licurgos datado do século V em Roma, o qual continha nanopartículas de ouro e apresentava cores distintas dependendo de como a luz incidia sobre ele. O pigmento azul utilizado pela civilização Maya encontrado no século XI nas ruínas Chichen Itza deve sua cor em parte às nanopartículas de ferro e cromo.

O primeiro a apresentar o termo coloidal foi Michael Faraday em 1857. Ele mostrou partículas de ouro em uma solução que era completamente incolor sob alguns tipos de luzes, mas em outras, a mesma solução chegou a apresentar cores como o vermelho, verde, violeta e azul.

Em 1905, Albert Einstein forneceu uma teoria para a compreensão quantitativa dos sistemas coloidais. Ele considerou que os colóides comportavam-se como grandes átomos,

elaborando assim a teoria Browniana. Em 1926, Jean-Baptiste Perrin confirmou a teoria de Einstein através de experimentos científicos, o que o aproximou do Prêmio Nobel de 1926.

Em 1932, Langmuir estabeleceu a existência de monocamadas (camadas de átomos ou moléculas na espessura de apenas 1 átomo). Estas monocamadas tiveram peculiares qualidades bidimensionais e levaram ao desenvolvimento de vidros totalmente transparentes através da formação de uma fina camada de um composto a base de flúor na superfície. Ele foi laureado com o Prêmio Nobel em 1932 pelo seu trabalho com estes filmes.

Richard Feynman, em 1958 numa palestra, deu um pronunciamento avançado dizendo ‘There’s plenty of room at the bottom’, onde ele discutia a possibilidade de controlar materiais ao nível de átomos ou moléculas. Esta foi a primeira visão das possibilidades da ciência e tecnologia em escala nanométrica. Em 1965 Feynman foi laureado com o Prêmio Nobel.

O termo *nanotecnologia* foi utilizado pela primeira vez em 1974, por Norio Taniguchi da Universidade de Tóquio na “*Proceedings of the International Conference of Production Engineering*”, com sua conferência intitulada: ‘*On the Basic Concept of “NanoTechnology”*’. Ele usou o termo para referir-se a uma tecnologia de produção que iria gerar uma maior precisão e de dimensões muito pequenas.

Os cientistas da IBM Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, em 1981, inventaram o *STM* (*Scanning Tunneling Microscope*), Microscópio de Varredura por Tunelamento. Este microscópio proporcionou a visualização em escala atômica de superfícies tridimensionais. Este microscópio funcionava com uma fina agulha (ficava a poucos nanômetros da amostra) que fazia uma varredura sobre a superfície da amostra e a imagem era formada através da diferença de densidade eletrônica (medida por tunelamento) proporcionada entre os elétrons que “tunelavam” entre a ponta da agulha e a superfície. Em 1986 eles ganharam o Prêmio Nobel por este invento.

Em 1985, Robert Curl e Harold Kroto descobriram o C₆₀ enquanto investigavam a atmosfera ao redor de certas estrelas. Oficialmente conhecido como “*buckminsterfullerene*”, o C₆₀ é conhecido popularmente como *buckyball*, o qual apresenta 60 átomos de carbono dispostos sob a forma de uma esfera, composta por 20 hexágonos e 12 pentágonos, como uma bola de futebol. Os pesquisadores foram laureados com o Nobel em 1996.

Cientistas da IBM, no ano de 1990, mostraram que a posição de átomos podia ser controlada precisamente. Eles utilizaram o STM acoplado a sondas, as quais puderam

movimentar átomos de xenônio (35 átomos) sobre uma superfície de níquel, formando as letras IBM.

Nos últimos 15 anos foram descobertos novos processos de síntese como o de formação de nanotubos de carbono de 4-30 nm de diâmetro e formação de nanotransistores.

A tecnologia do século XXI busca uma miniaturização dos aparelhos em tamanhos nanométricos ao passo que suas “performances” aumentem consideravelmente. Devido a isso muitas pesquisas têm sido feitas para a síntese de novos materiais com funcionalidades específicas e seletivas. Materiais nanoestruturados estão cada vez mais atraindo a atenção dos pesquisadores devido às suas potenciais aplicações em áreas como a eletrônica³², ótica³³, catálise³⁴, etc.

Na área da química, a nanotecnologia teve início há poucos anos e vêm crescendo muito, principalmente na síntese de novos materiais e catalisadores mais eficientes. As propriedades únicas destes nanomateriais são determinadas pelo tamanho (1-10 nm), estrutura superficial e interações entre as partículas. A função da dimensão das partículas é comparável, em alguns casos, à composição química destas partículas, adicionando outro parâmetro flexível para o *design* e controle de seu comportamento.

Uma das mais importantes aplicações de nanopartículas têm sido na catálise.^{5,15 35,36} O grande percentual de átomos na superfície das partículas aumenta consideravelmente a atividade catalítica. A estrutura superficial, os estados eletrônicos e a grande superfície de contato são requisitos para a estimular e promover reações químicas. Para a detalhada caracterização destes novos catalisadores faz-se necessária a utilização das mais variadas técnicas como a Difração de Raios-x (XRD), EXAFS, SAXS e principalmente a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

3.2. NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Nanopartículas de metais de transição são partículas que apresentam menos do que 10 nm de diâmetro (1 nm equivale a 1 bilionésimo de metro) e têm sido um dos maiores focos de estudos na última década. Talvez a maior razão disso, acredita-se, seja o fato de que nanopartículas irão apresentar propriedades únicas, devido em parte ao fato de que estas partículas e suas propriedades estão situadas em uma posição intermediária entre aglomerados metálicos e simples unidades atômicas³⁷. Sendo assim, esta nova classe de material está sendo

potencialmente aplicada em estudos quânticos³⁸, novos aparelhos³⁹, diodos emissores de luz⁴⁰, litografia industrial⁴¹. Mais do que isso, pode-se dizer que as nanopartículas são uma ponte que liga os simples elementos químicos com estruturas volumosas cristalinas. As ligações químicas bem estabelecidas, como iônicas, covalentes e metálicas, são a base das estruturas no estado sólido. Sendo assim, um profundo conhecimento da estrutura de uma nanopartícula providencia um grande acréscimo na resolução desde simples átomos até um sólido cristalino.

As nanopartículas apresentam uma alta razão superfície/volume. A alta porcentagem de átomos na superfície introduz muitos fenômenos dependentes das dimensões destas partículas. Do ponto de vista da estrutura eletrônica, nanopartículas encontram-se intermediárias entre compostos de coordenação monomoleculares, os quais possuem sistemas eletrônicos bem definidos e discretos níveis de energia, e aglomerados metálicos (*bulk*), os quais apresentam sistemas eletrônicos deslocalizados consistindo em bandas de energia mais largas. Com o aumento do número de átomos metálicos em uma partícula, o número de níveis eletrônicos ligantes e antiligantes cresce (os quais formam, no limite, as bandas de valência e condução, respectivamente) enquanto que a fenda (*gap*) de energia entre os níveis eletrônicos decresce (Figura 1). Nanopartículas podem exibir propriedades típicas dos metais como paramagnetismo e condutividade elétrica.⁴²

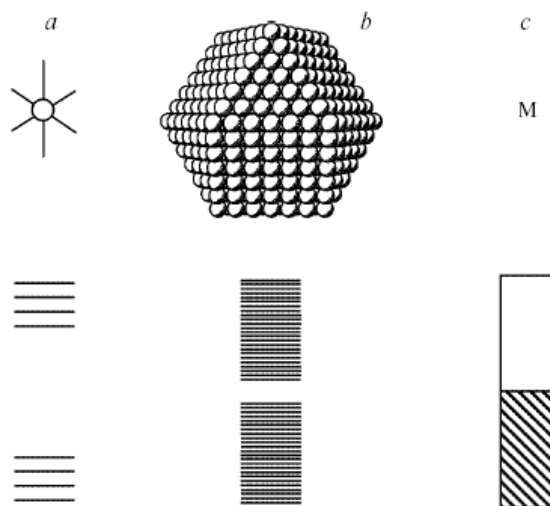


Figura 1. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b), e aglomerado metálico (c). Figura extraída da referência 42.

As mudanças na estrutura eletrônica de uma nanopartícula como função do seu tamanho é chamado de efeito quântico.⁴³ O tamanho finito de uma partícula confina a

distribuição eletrônica, principalmente aos níveis de energias quânticos devido ao seu efeito dimensional. Este confinamento quântico tem aplicações em semicondutores, ótica eletrônica, etc.

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

Tabela 1. Diferenças entre nanopartículas de metais de transição e as respectivas espécies coloidais.⁴⁴

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

Devido à alta atividade apresentada frente às reações catalíticas como a hidrogenação de olefinas e compostos aromáticos, os nanocatalisadores de metais de transição estão sendo cada vez mais abordados por um vasto número de pesquisadores^{15,45,46}. As nanopartículas de metais de transição vêm sendo utilizadas como catalisadores em reações de hidrogenação enantioseletiva⁴⁷, hidrosilação⁴⁸, hidrogenólise⁴⁹, acoplamento Suzuki⁵⁰ e Heck⁵¹.

A nucleação e o crescimento são dois processos importantíssimos na síntese de nanopartículas. A nucleação é um processo no qual um agregado de átomos é formado e este é o primeiro passo para a formação de uma estrutura definida. O crescimento dos núcleos resulta na formação de amplas partículas cristalinas, as quais ordenam-se seguindo seus parâmetros de rede cristalina, seguindo uma função matemática de crescimento a qual os cientistas na área de nanopartículas denominam de Números Mágicos.

O controle do tamanho é um fator de grande importância na síntese de nanopartículas metálicas. Estas partículas são instáveis e apresentam tendência a aglomeração, o que pode ocasionar perda da atividade catalítica. A estabilização de colóides metálicos tem como objetivo preservar o estado finamente disperso, que é um aspecto crucial na síntese de nanopartículas.

Dois modelos básicos de estabilização de nanopartículas são apresentados:^{15,23,52,53}

1. Estabilização eletrostática: é baseada na repulsão coulombica entre as partículas causadas pela dupla camada de íons adsorvidos na superfície da partícula. Isto é exemplificado por partículas de Au (20 nm), sintetizadas por Turkevich⁵⁴ através da redução de AuCl_4^- estabilizadas com citrato de sódio.

Compostos iônicos tal como haletos carboxilatos ou polioxoânion dissolvidos (geralmente sistema aquoso) podem gerar uma estabilização eletrostática. A adsorção destes compostos e seus contra íons sobre a superfície metálica podem gerar uma dupla camada ao redor das partículas gerando uma repulsão entre as partículas. A associação do potencial elétrico com a dupla camada é alta e então a repulsão eletrostática previne a aglomeração.

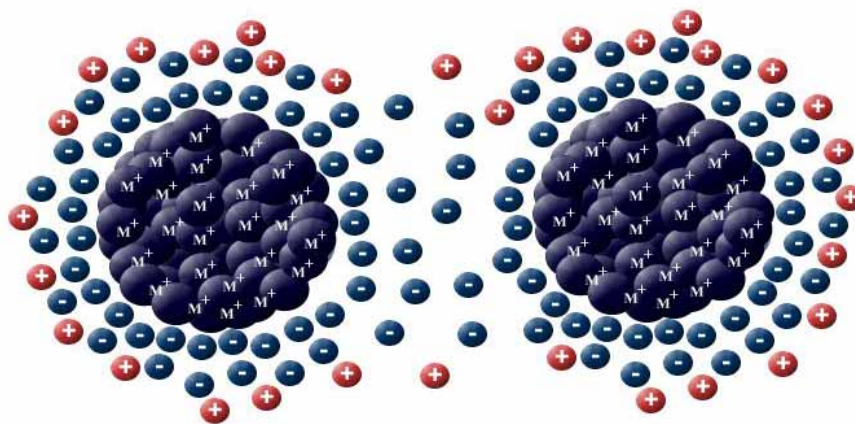


Figura 2. Representação esquemática de nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente¹³. Os íons são adsorvidos na superfície das partículas criando uma dupla camada elétrica promovendo uma repulsão coulombiana e uma estabilização quanto à aglomeração.

2. Estabilização estérea: está baseada na coordenação de moléculas orgânicas na superfície metálica impedindo a aglomeração (Figura 3). A adsorção destas moléculas sobre a superfície da partícula estabelece uma camada protetora. O caminho pelo qual estas grandes moléculas

adsorvidas evitam aglomeração, pode ser explicado de uma maneira simples visualizando a aproximação entre dois colóides metálicos. No espaço entre as partículas, moléculas adsorvidas estarão restringindo o movimento de aproximação o qual causa um decréscimo na entropia e um aumento na energia livre.^{15,53,54}

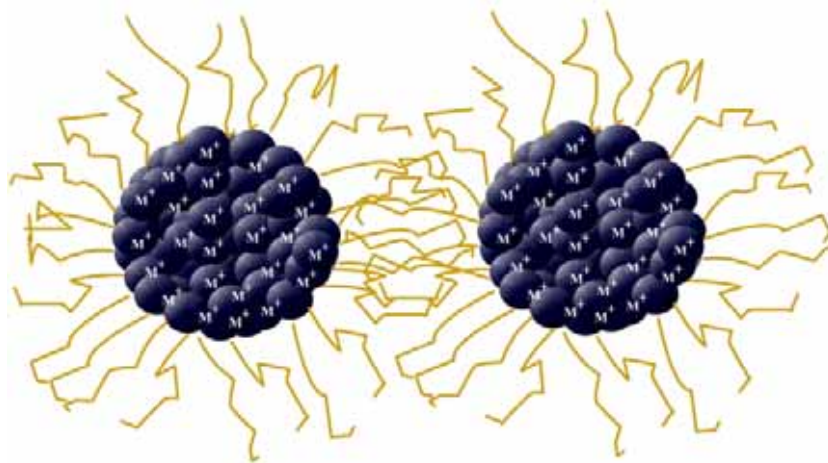


Figura 3. Esquema da estabilização estérica promovida por um polímero adsorvido na superfície de duas nanopartículas em solução.

No controle do crescimento das nanopartículas alguns agentes estabilizadores têm sido utilizados; grupos protetores doadores de elétrons contendo P, N e S (fosfinas, aminas, tioéteres), solventes como THF e THF/MeOH, álcoois de cadeia longa, surfactantes, polímeros, polioxoânion, polímeros orgânicos como PVP (polivinilpirrolidona), PVA (polivinilálcool) e polimetilviniléter. Outro agente protetor utilizado combinado com outros agentes estabilizadores são compostos tetraalquilamônio R_4N^+ . A síntese de nanopartículas exige, quase sempre, uma etapa de redução. A redução química de complexos de metais de transição, na presença de agentes protetores, pode ser conduzida com sucesso em água ou em solventes orgânicos. O primeiro método padrão para a síntese de colóides metálicos com Au (20nm) se deu pela redução de $AuCl_4^-$ com citrato de sódio publicado por Turkevich.^{54,54} Este propôs o primeiro mecanismo para formação de nanopartículas baseada em nucleação, crescimento e aglomeração a qual ainda é válida. Técnicas mais modernas e recentes de resultados termodinâmicos e cinéticos têm refinado este modelo.^{15,53,54}

A redução de metais de transição em solução é utilizada como método para formação de nanopartículas metálicas. Uma variedade de agentes redutores tem sido utilizados: hidrogênio, monóxido de carbono, $NaBH_4$, citrato de sódio, etc. O hidrogênio é um eficiente agente redutor usado na síntese de nanopartículas de metais de transição a partir de sais de

Pd, Pt, Rh e Ir. Como exemplos, nanopartículas de Pd de Moisev e nanopartículas de Rh e Ir estabilizadas por polioxoânion/ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ de Finke foram sintetizadas pela redução com hidrogênio molecular.^{15,53}

3.2.1. Números Mágicos Aplicados a Nanopartículas de Metais de Transição

Em nanopartículas, os átomos estão geralmente agrupados em formas poligonais ou poliedrais de alta simetria além de uma alta eficiência de empacotamento e estes agrupamentos atômicos, camada por camada, seguem números característicos. Por exemplo, três, quatro, seis e oito átomos são frequentemente “empacotados” em arranjos triangulares, tetraédricos, octaédricos e cúbicos, respectivamente. Esta progressão em função dos arranjos geométricos gera números característicos, os quais são denominados de números mágicos.⁵⁵ A progressão destes números mágicos, como um resultado de “empacotamentos” de átomos, não é aleatória e segue certas regras regidas por fatores eletrônicos e estéreos.

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

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

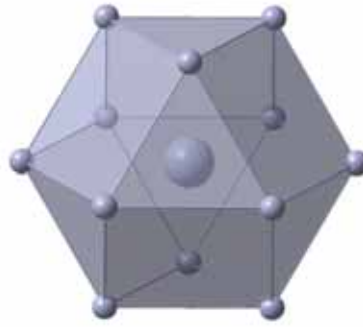


Figura 4. Estrutura de um cubo-octaedro mostrando o número mágico v_1 (13) o qual corresponde a 13 átomos totais, sendo 1 interno e 12 externos.

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

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




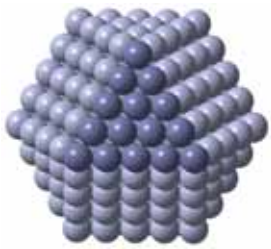
$$S_n = 10n^2 + 2 \quad n \geq 1$$

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

O crescimento, camada por camada, de uma espécie de Pt (0), por exemplo, pode ser visualizada na Tabela 2. Nota-se que o primeiro número mágico v_1 contém 13 átomos e o seguinte número, o v_2 , segundo a Equação 1, irá gerar uma partícula com 55(G_n) átomos,

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

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

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

3.2.2. Métodos de Síntese

Uma grande variedade de métodos têm sido aplicados na síntese de nanopartículas de metais de transição, levando a partículas com diferentes distribuições de tamanho, morfologia e atividades catalíticas. O grande desafio enfrentado pelos pesquisadores na área da química coloidal é a reprodutibilidade do método de síntese de nanopartículas, principalmente para um controle da distribuição do tamanho, estrutura, forma⁵⁶, composição⁵⁷, etc.

Os principais métodos para a síntese de nanopartículas de metais de transição são: a redução de complexo organometálico; decomposição térmica ou fotoquímica do precursor; redução do(s) ligante(s) e síntese eletroquímica.^{43,58}

O método de redução de sais de metais de transição é o mais utilizado e o mais simples para a obtenção de espécies coloidais metálicas.

Uma grande variedade de agentes redutores são utilizados para a obtenção de colóides metálicos desde hidrogênio, CO_2 ⁵⁹, borohidreto de sódio⁶⁰, álcoois⁶¹, etc.^{62,63}

Cinco principais casos de síntese de nanopartículas são mostrados a seguir: Günter Schmid *et al*, da Universidade de Essen, Alemanha, estabeleceram a síntese de nanopartículas de metais de transição estabilizada por ligantes, em 1981, da espécie $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ⁶⁴. Eles sintetizaram este importante “*cluster*”, o qual seguia a ordem de números mágicos M_{55} com 1,4 nm de diâmetro. Esta molécula foi sintetizada através da passagem de diborano (B_2H_6), a 50-60 °C, por uma solução de PPh_3AuCl em benzeno. O diborano reduziu o Au(I) para Au(0) e complexou o excesso de fosfina. Um sólido preto foi isolado, o qual continha uma fórmula analítica de $[\text{Au}_{9,2}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_n$; através de medidas de sedimentação por peso molecular eles obtiveram a fórmula molecular aproximada de $\text{Au}_{\sim 55}(\text{PPh}_3)_{\sim 12}\text{Cl}_{\sim 6}$. A desvantagem deste método é que o Au(0) metálico é produzido com um subproduto indesejado. Além disso, as nanopartículas resultantes apresentaram uma limitada estabilidade térmica, decompondo-se em solução quando aquecidas a 60°C. A utilização de diborano como agente redutor tem sido estendida para outros metais, levando à síntese de partículas com uma fórmula geral $M_{55}L_{12}Cl_x$, onde $M = \text{Au}, \text{Rh}$, $L = \text{PPh}_3$, $x=6$; $M = \text{Rh}, \text{Ru}$, $L = \text{P}(t\text{-Bu})_3$, $x = 20$; $M = \text{Pt}$, $L = \text{As}(t\text{-Bu})_3$, $x = 20$; $M = \text{Co}$, $L = \text{PMe}_3$, $x = 20$.

A estrutura proposta por Schmid para o complexo $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ pode ser visualizada na Figura 5.

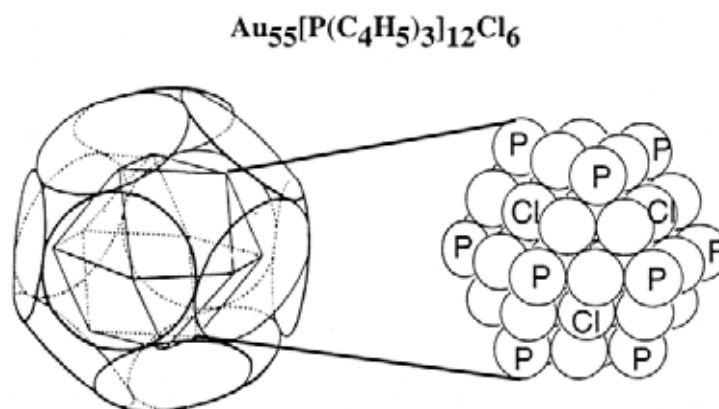


Figura 5. Proposta feita por Schmid para o modelo estrutural de nanopartículas de $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$. A estrutura da esquerda contém o núcleo metálico (cubo-octaédrico) cercado pelos ligantes (fosfinas, indicados pelos círculos) e a direita o núcleo metálico com estrutura fcc (cúbico de face centrada) contendo os ligantes fosfinas e cloretos ligados aos respectivos átomos de ouro.

Esta estrutura foi baseada através da espectroscopia Mössbauer, uma vez que o acompanhamento do crescimento dos cristais por Difração de raios-x não foi eficiente.

Schmid publicou algumas micrografias eletrônicas de transmissão impressionantes- com Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM) - de nanopartículas, incluindo imagens que mostram claramente o núcleo metálico cercado pelos ligantes que o estabilizam⁶⁵ (Figura 6).

Schmid também foi o primeiro a estudar a estabilização dos ligantes sobre as nanopartículas através de STM (microscopia eletrônica de varredura por tunelamento de elétrons), onde obteve imagens das partículas de ouro com um diâmetro total de 2,1-2,5 nm *versus* 1,4 nm que ele havia obtido por TEM para o diâmetro do núcleo metálico, em concordância com as previsões teóricas.

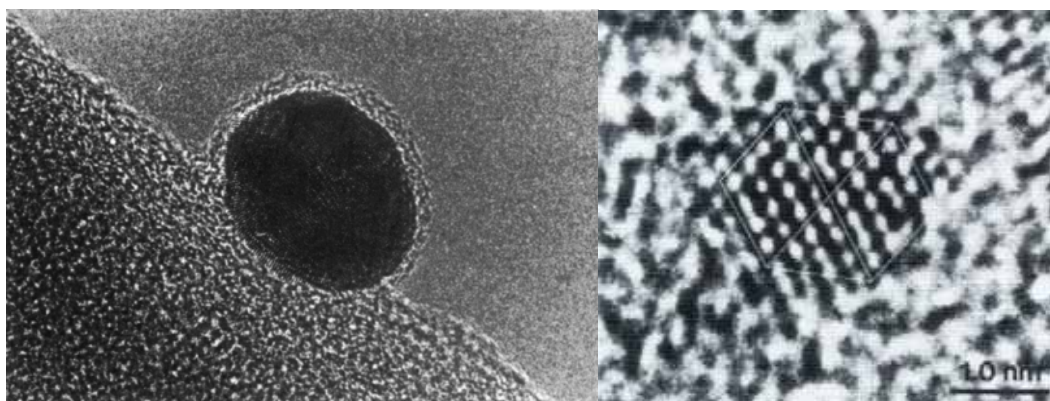


Figura 6. Micrografia de uma nanopartícula de Au (esquerda) cercada pela camada dos ligantes estabilizantes. À direita (alta resolução) está a imagem de uma nanopartícula de Platina (Pt_{309}) na direção (110) mostrando a estrutura cfc, correspondente a um “cluster” com quatro camadas atômicas. Imagens extraídas da referência 65.

Quando aplicou nanopartículas de Rh em “solução” como catalisadores em reações de hidrogenação e hidroformilação, Schmid encontrou o “cluster” original decomposto, o qual não era retido após a reação. Ele acreditava que a aplicação de grandes “clusters” como catalisadores só poderia ser feita via a formação de espécies heterogêneas.

Ilya Moiseev e seu grupo da *Academy of Sciences*, em Moscou, colaboraram com um dos sistemas mais estudados na literatura, chamados de *clusters* gigantes de paládio catiônico com fórmulas $Pd_{561}L_{60}(OAc)_{180}$ [$L=1,10$ -fenantrolina ou 2,2'-bipiridina] e $Pd_{561}fen_{60}O_{60}(PF_6)_{60}$. Estes *clusters* têm sido extensivamente caracterizados e foram os primeiros exemplos de nanopartículas isoladas que catalisaram reações dispersas em solução.

A síntese destes *clusters* gigantes foi feita em duas etapas. Sendo o primeiro passo a redução de acetato de paládio (II), utilizando hidrogênio molecular como agente redutor em ácido acético, na presença de 1,10-fenantrolina(fen) ou 2,2'-bipiridina. As imagens obtidas

por TEM mostraram partículas com $2,0 \pm 0,5$ nm de diâmetro, um tamanho corroborado por análises de SAXS (seguindo a teoria dos números mágicos, os cientistas idealizaram que a forma da partícula contém aproximadamente 400 átomos de paládio (Pd_{400}). O *cluster* de Pd de Moiseev é mostrado na Figura 7.

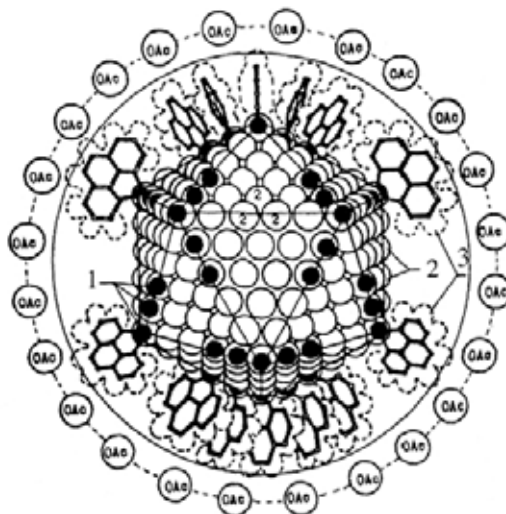


Figura 7. Modelo idealizado por Moiseev para o cluster $\text{Pd}_{560}\text{fen}_{60}(\text{Oac})_{180}$. 1: Os átomos de Paládio estão coordenados aos ligantes fenantrolina; 2: átomos de Pd estão acessíveis para a coordenação com os ânions OAc^- ou moléculas de substrato ou solvente. 3: Superfície formada pelas interações de van der Waals ou ligantes fenantrolina coordenados. Figura extraída da referência 66.

O modelo consiste em um núcleo de paládio com empacotamento denso (*closed-packed*) circundado por ligantes fenantrolina. De acordo com a fórmula molecular, os autores calcularam que, geometricamente, aproximadamente 60 ligantes fenantrolina podem estar coordenados em um modelo bidentado, a 252 átomos de Pd na superfície da partícula. A espessura estimada da camada dos ligantes é cerca de 4,1 Å, como visualizada por HRTEM. Existe alguma parte da superfície que não está diretamente recoberta pelos ligantes fenantrolina, indicando que os ligantes devem estar se ligando apenas nos buracos e nos vértices do icosaedro.

O hidreto metálico $[\text{Pd}_4\text{fen}(\text{Oac})_2\text{H}_4]_n$ ($n=100$) catalisa várias reações de hidrogenação, dimerização e isomerização em solução com frequências de rotação na faixa de $0,3 \text{ h}^{-1}$ - 15 h^{-1} e longo tempo de vida útil, com valores de número de rotação superiores à 10.000 (não corrigido para o número de átomos expostos na superfície).^{Erro! Indicador não definido.} Moiseev obteve evidências indiretas de que o catalisador não é um complexo monomolecular de

paládio, estudando os vários efeitos obtidos na seletividade dos produtos quando adicionado pequenas quantidades de água. Evidências indiretas comprovaram também que o verdadeiro catalisador não é uma espécie de paládio metálico (*bulk*). Isto foi constatado quando analisados os efeitos cinéticos isotópicos ($k_{C_nH_{2n}}/k_{C_nHD_{2n}}$) nas reações de oxidação do propileno catalisadas pelas partículas, com valores de $k_H/k_D=3,6$, e para reações catalisada por paládio metálico (paládio *black*), valores de $k_H/k_D=1,0$. Estes dados sugerem que no caso do etileno, a etapa determinante da reação é a adição oxidativa do etileno coordenado pela ligação *pi* na superfície da partícula de paládio. No caso do propileno, contudo, a etapa determinante pode ser a quebra da ligação alquil-H para a formação do complexo *pi*-alila e o metal hidreto na superfície.

Este estudo foi um dos primeiros feitos na literatura para a compreensão do mecanismo reacional realizado por nanopartículas de metais de transição.

Helmut Bönemann *et al* do *Max Planck Institut*, em *Mülheim*, desenvolveram rotas genéricas para a obtenção de nanopartículas na faixa de 1-10 nm através da redução de sais metálicos dissolvidos em THF por hidrotriorganoboratos de tetraalquilamônio, rota esta que eles têm aplicado para a maioria dos metais dos grupos 6 ao 11.^{47,66}

Uma das vantagens na rota de síntese de nanopartículas proposta por Bönemann é que o agente estabilizante (NR_4^+) combinado com o agente redutor, não necessita a adição de excesso de estabilizante ou redutor. Uma vez que o THF é removido através de pressão reduzida, o metal coloidal é redissolvido e, então, precipitado através da adição de pentano, éter etílico ou etanol, permitindo a obtenção das nanopartículas sob a forma de pó. Esta reação é feita a temperaturas medianas, geralmente a 50 °C ou menos, e as soluções coloidais filtradas se mantêm estáveis por meses.

As variações deste procedimento incluem o uso de diferentes agentes redutores: como hidrogênio molecular, ácido fórmico, hidreto de lítio, dentre outros⁶⁷; uso de diferentes precursores metálicos: como acetatos metálicos e misturas de haletos, e a adição de diferentes agentes estabilizantes e surfactantes, como o Aliquat 336 ($CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$) para a mudança nas propriedades de estabilização das nanopartículas. A metodologia também tem sido utilizada para a síntese de partículas bimetálicas como Pt/Rh através da co-redução dos precursores metálicos.

As análises por TEM das nanopartículas de Bönemann mostram núcleos metálicos com um tamanho médio na faixa de 1,3 nm para partículas de Ru e até 10 nm para partículas de Au. Imagens de nanopartículas de Ir foram obtidas utilizando a Microscopia Eletrônica de

Alta Resolução. As análises elementares mostraram um conteúdo metálico composto de 12 % até 85 % para partículas de ferro e platina, respectivamente. O boro, proveniente do agente redutor, geralmente é encontrado em baixas concentrações (0,5-1,2 %). As análises por XPS e EDS não mostraram a presença nem de halogênios nem de nitrogênio na superfície das partículas, levando os pesquisadores a proporem que, sob condições de alto vácuo, a camada formada pelo agente estabilizante $R_4N^+X^-$ foi removida⁶⁸. Análises de XPS e EXAFS indicaram que o núcleo metálico de partículas de Rh, estabilizadas por sais de amônio quaternário contendo o ânion sulfonato, consiste de átomos metálicos com valência zero, mas indicam também a presença de $RhCl_3$ (precursor) que não foi reduzido e permanece presente. Desta forma, algumas destas nanopartículas não são completamente homogêneas.

Mesmo com a intensa utilização deste protocolo sintético, o mecanismo de formação das espécies coloidais destes sistemas ainda não foi bem estabelecido. Os autores assumem que os sais de amônio, os quais são formados em altas concentrações próximos ao centro metálico, atuam como ligantes eficientes e previnem a agregação do material metálico. A estabilização ocorre presumivelmente com os grupos alquilamônio catiônicos circundando os prováveis ânions coordenantes, induzindo desta forma, uma carga negativa na superfície da partícula metálica e, a presença dos grupos alquila provendo uma maior solubilidade e estabilidade em solventes não aquosos.

Estudos recentes de XANES e EXAFS de nanopartículas de Cu, sugerem a formação de um intermediário catiônico (Cu^+) antes do início da etapa de nucleação⁶⁹. Os dados revelam que a escolha do ânion é importante, uma vez que a redução através de hidrogênio molecular de complexos contendo cloretos gera somente um precipitado metálico, enquanto que para brometos a reação não ocorre. Mas uma mistura do complexo contendo os dois ânions, na mesma proporção, gera nanopartículas de 4 nm de diâmetro, após 336 horas de reação. Os autores não explicaram o motivo destas diferenças.

Bönnemann também demonstrou a síntese de nanopartículas de metais de transição estabilizadas somente por solventes⁷⁰. A redução de $TiCl_4 \cdot 2 THF$ com $K[BEt_3H]$ em THF, forneceu partículas muito pequenas (<1 nm) e extremamente oxofílicas. Estas partículas são estabilizadas pelas moléculas de éter presentes na solução (Figura 8).

As nanopartículas estabilizadas por sais de amônio quaternário, sintetizadas pelo grupo de Bönnemann, após serem isoladas sob a forma de pó, não exibiram atividade catalítica em solução.

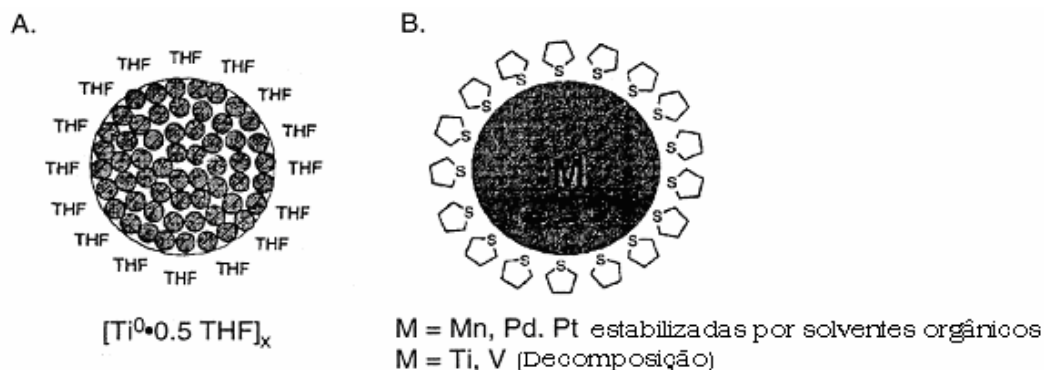


Figura 8. (A) Representação esquemática das nanopartículas solúveis em éter $[Ti^{0.5} THF]_x$ sintetizadas por Bonnemann. (B) Representação de nanopartículas de Mn, Pd ou Pt estabilizadas por tetrahidrotiofeno. Estas representações foram extraídas da referência 15.

Contudo, uma vez imobilizadas em um suporte sólido, tornam-se ativas e com um alto tempo de vida útil. Para isso, bastou colocar os suportes fornecidos industrialmente como Sílica Aerosil P 24TM e/ou carbono ativado em contato com a solução contendo as nanopartículas (Figura 9). As partículas se adsorvem sobre a superfície do suporte sem que ocorra aglomeração, o que foi constatado por TEM. Os autores publicaram que a atividade catalítica e o tempo de vida útil destes catalisadores são muito maiores do que seus catalisadores análogos disponíveis comercialmente. A atividade de uma dispersão coloidal de Rh/C (5 %, com partículas de Rh na faixa de 1,2-2,2 nm de diâmetro) é cerca de 240 % maior do que um catalisador de Rh/C (5 %) comercialmente disponível (com partículas de Rh na faixa de 1-5 nm de diâmetro). Para Bonnemann, no caso de nanopartículas de paládio suportadas, o número de rotação exibido por esses materiais foi de 96000 (para um número desconhecido de átomos na superfície) na reação de hidrogenação do cicloocteno, comparado ao número de rotação de 38000 para um catalisador de Pd/C (no qual foi considerado o número de átomos expostos por quimissorção).

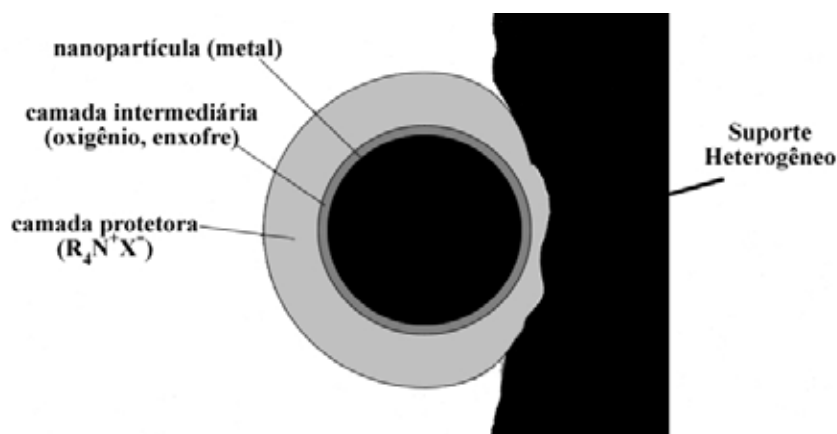


Figura 9. Representação idealizada por Bönnemann para o catalisador heterogêneo formado pela adsorção de nanopartículas em um suporte sólido. Figura extraída e traduzida da referência 69.

Este longo tempo de vida útil é atribuído à camada protetora formada pelo alquilamônio, o qual os autores acreditam que permite a pequenas moléculas como H_2 e O_2 passarem através dela enquanto que previnem a entrada de moléculas maiores que possam envenenar a superfície do catalisador, tornando-o menos ativo.

As grandes vantagens do método de síntese de nanopartículas proposto por Bönnemann incluem a síntese em larga escala (síntese na ordem de gramas de catalisador) e uma vasta gama de nanopartículas de metais disponível. As desvantagens incluem o uso de sais metálicos como precursores (alguns são muito difíceis de se conseguir sob a forma pura, como o $IrCl_3$), algumas irreprodutibilidades sintéticas, a dificuldade de precisar a composição e a caracterização destes materiais.

Manfred Reetz e seu grupo do *Max Planck Institut*, em *Mülheim*, têm desenvolvido um eficiente método para a síntese de nanopartículas de metais de transição em larga escala e com um controle de tamanho, baseado em métodos eletroquímicos. Utilizando uma célula eletroquímica na qual um ânodo de sacrifício foi usado como fonte de metal e um eletrólito suporte atuando como agente estabilizante de nanopartículas, Reetz publicou em 1994, a síntese de nanopartículas de Pd com diâmetros variando entre 1,4-4,8 nm, estabilizadas por $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ e dispersas em uma mistura acetonitrila/THF.

Existem vários aspectos significantes nesta técnica, destacando-se o controle do tamanho das nanopartículas através da variação da densidade de corrente aplicada (altas correntes geram partículas de pequeno tamanho), o simples isolamento das nanopartículas (sendo estas precipitadas das soluções sob a forma de um pó preto) e a fácil redispersão das

partículas em solventes não aquosos em concentrações superiores a 1 M. Além disso, estas nanopartículas podem ser obtidas com rendimentos superiores a >95% e podem ser sintetizadas em escala moderada. Este método sintético pode ser aplicado a outros metais, facilmente oxidáveis, como Ni, Cu e Au (exceto àqueles em que a natureza do eletrodo de sacrifício esteja dentro das limitações do método eletroquímico sintético).

Através da simples troca do eletrólito é possível alterar a natureza da solubilidade das nanopartículas, podendo estas serem dissolvidas tanto em solventes apolares como o pentano (usando como estabilizante o brometo de tetraoctadecilamônio) quanto em solventes polares como a água (usando propanosulfonato de 3-dimetildodecilamônio sulfobetaína.LiCl).⁵⁸ Esta metodologia tem sido aplicada também para a síntese de nanopartículas a partir de sais metálicos não tão facilmente oxidáveis como a Pt, Rh, Ru e Mo⁷¹. Na Figura 10 é mostrado o método proposto por Reetz, onde é visualizado o esquema mostrando o sal metálico difundindo até o cátion, onde é então reduzido, e a concomitante estabilização promovida pelo eletrólito, que faz com que ocorra a formação de nanopartículas estáveis.

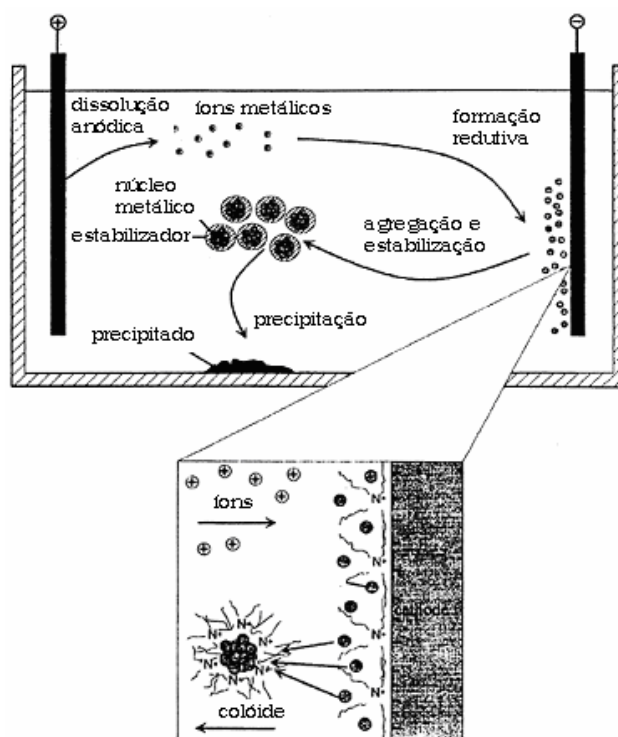


Figura 10. Mecanismo postulado por Reetz et al para a formação de nanopartículas sintetizadas pela rota eletroquímica e estabilizadas por sais de amônio quaternário. Figura extraída da referência 15.

Um grande problema desta técnica é que a formação das nanopartículas não pode ser acompanhada diretamente, limitando uma grande quantidade de informações mecânicas que poderiam ser obtidas. Reetz diz que o preciso mecanismo é muito difícil de ser determinado, mas ele propõem que a formação das nanopartículas consiste da (i) dissolução do ânodo de sacrifício (por exemplo, $\text{Pd}^{+2}/\text{Pd}^0$), (ii) seguido da migração dos íons para o cátodo, (iii) redução dos íons e formação dos átomos metálicos na interface do cátodo, (iv) agregação dos átomos metálicos, (v) estabilização promovida pelos íons de amônio (auto-organização) ao redor dos núcleos metálicos e, finalmente, (vi) precipitação de aglomerados metálicos (Figura 10). Entretanto, não existe nenhuma evidência cinética direta para a comprovação deste mecanismo.

Reetz publicou a síntese eletroquímica de nanopartículas de Pd com 8-10nm de diâmetro em carbonato de propileno utilizando sais de amônio quaternário como estabilizantes. Contudo, o eletrólito utilizado é o cloreto de sódio em 5 % de etanol, acarretando na presença de partículas estabilizadas por ânions cloreto. Uma solução 0,2 M de nanopartículas de paládio em carbonato de propileno é estável a 140-155 °C por vários dias, sem que seja notada a presença de paládio metálico (aglomerado). Esta é uma importante observação, indicando o uso de solventes polares para uma maior estabilização das partículas. Entretanto, quando as nanopartículas são retiradas da solução e secas, elas não podem ser redissolvidas, ou seja, ocorre a aglomeração das mesmas sem a presença de solvente. Uma vez que as nanopartículas sintetizadas em acetonitrila/THF na presença de sal de amônio quaternário podem ser isoladas e redispersas, as nanopartículas sintetizadas em carbonato de propileno não; os autores sugerem que a alta estabilidade é providenciada pela cadeia longa dos cátions, contudo, estudos ainda estão sendo feitos para precisar como o estabilizante atua em diferentes meios.

Reetz e seu grupo foram os primeiros a publicar um estudo contendo a combinação de TEM/STM para a visualização de nanopartículas estabilizadas por uma série de brometos de alquilamônio, desde $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ até $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_4\text{N}^+\text{Br}^-$. Usando a TEM, eles determinaram o diâmetro do núcleo metálico (d_{TEM}) e por STM (*Scanning Tunneling Microscope*) o diâmetro total da partícula (d_{STM}). Como mostrado na Figura 11 os pesquisadores calcularam a diferença entre os diâmetros obtidos por TEM e STM ($2\Delta = d_{\text{STM}} - d_{\text{TEM}}$). Eles encontraram, em todos os casos, que a distância d_{STM} é maior do que a d_{TEM} , e que a diferença nos diâmetros é dada somente pelo comprimento da cadeia alquílica do agente estabilizante. Entretanto, os

autores negligenciam a presença dos ânions Br^- , que a princípio deveriam estar ao redor das nanopartículas, e que não são considerados no modelo.

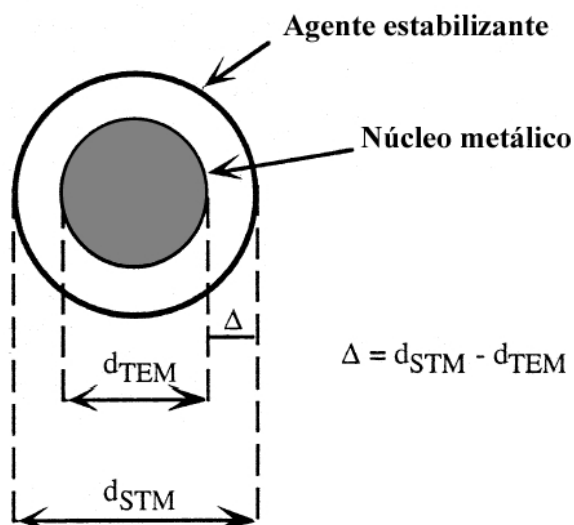


Figura 11. Distâncias medidas por TEM e STM. Neste desenho foi omitido o local onde se encontrariam os ânions inorgânicos. Figura adaptada da referência 15.

Reetz e seu grupo têm examinado a atividade catalítica das nanopartículas de paládio em solução (formação de ligação carbono-carbono tipo Heck e Suzuki) e, imobilizadas em alumina como um clássico catalisador heterogêneo (reações de hidrogenação de olefinas ou acoplamento de Heck). Utilizando as nanopartículas solúveis em carbonato de propileno para reações de Heck, Reetz obteve em reações entre estireno e clorobenzenos, rendimentos em torno de 30% e, com bromobenzenos, os rendimentos ficaram entre 80 e 97%, com as conversões variando de 20-100%.

Reetz desenvolveu também catalisadores suportados além do paládio, como Ni ou Pt/Sn em *pellets* de alumina. Ele desenvolveu catalisadores que podiam ser diferenciados pelo tamanho das partículas presentes na superfície do suporte, apenas variando as condições reacionais. Existe aí uma grande vantagem, pois os problemas difusionais dos substratos no interior do suporte foram minimizados durante a catálise. A imobilização das partículas metálicas no suporte ocorre sem aglomeração ou mudança nos núcleos metálicos, o que foi comprovado por TEM. A lavagem do material remove cerca de 95% do estabilizante quaternário de amônio em alguns casos, resultando em “clusters” cristalinos, de tamanhos definidos, imobilizados na superfície do suporte. Este é um tipo de catalisador bem conhecido e quando imobilizado em um suporte (5% em Al_2O_3 , por ex.), sua atividade catalítica é mais do que 3 vezes superior a de um catalisador análogo disponível comercialmente.

Richard G. Finke e seu grupo, da *Colorado State University*, contribuíram para a química de nanopartículas com profundos estudos cinéticos e mecanísticos sobre a formação e aglomeração destas espécies.⁷² Finke e seu grupo propõem a estabilização de nanopartículas de Rh (0) e Ir(0) através do uso de polioxoânions e Bu_4N^+ (Figura 12).⁷³

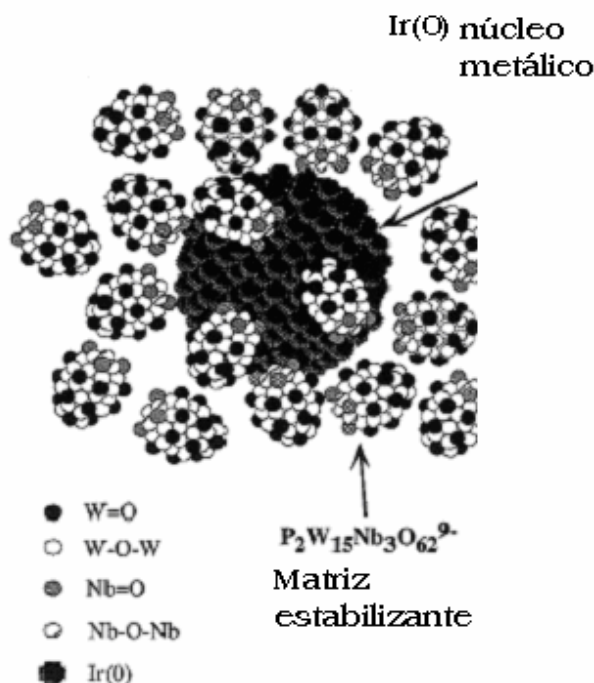


Figura 12. Modelo idealizado da estabilização de uma nanopartícula de Ir(0) pelo polioxoânion. Figura reproduzida da referência 13.

O precursor catalítico $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5 \text{Na}_3[(1,5\text{-cod})\text{Ir} \cdot \text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$, foi utilizado na síntese das nanopartículas de Ir(0) desenvolvidas pelo grupo de Finke. A conversão deste precursor catalítico em espécies de Ir(0) foi feita através da reação de hidrogenação do cicloexeno em acetona sob 3 atm de H_2 . O produto foi isolado, e as nanopartículas de Ir(0) tornaram-se mais insolúveis à medida que, a solução reacional tornava-se menos polar, devido à hidrogenação do cicloexeno. O polioxoânion, junto com o Bu_4N^+ , estabilizam as nanopartículas, formando uma capa protetora evitando à aglomeração das mesmas. Estas partículas apresentaram boa dispersão, com um diâmetro médio de 2,6 a 2,9 nm (Figura 13).

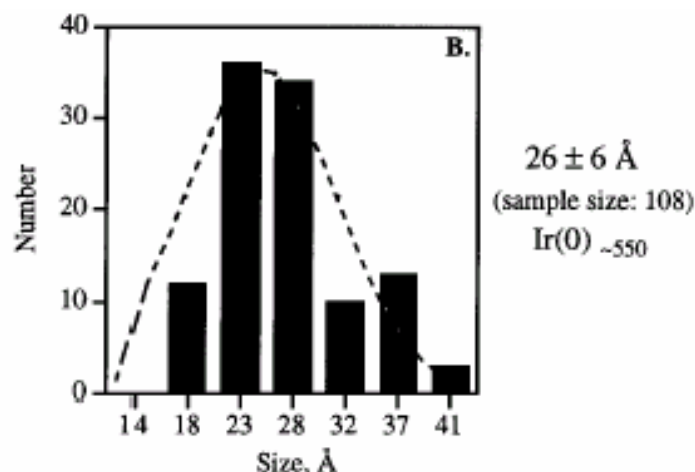


Figura 13. Histograma mostrando a distribuição das nanopartículas obtidas por Finke. Figura extraída da referência 13.

O histograma mostra uma distribuição monomodal de nanopartículas com diferentes diâmetros. O número de átomos presentes em uma partícula de 2.6 nm é de cerca de 550 átomos. Para a obtenção deste histograma, as partículas foram suspensas em acetonitrila e adicionadas sobre uma grade de cobre recoberto com carbono para as análises de TEM.

As nanopartículas obtidas por Finke apresentam composição bem definida e foram muito bem caracterizadas na literatura. Eles utilizaram TEM, HRTEM, STM, difração eletrônica, análise elementar, peso molecular por ultracentrifugação, eletroforese, cromatografia de troca iônica, espectroscopia de Infra-Vermelho e estequiometria, através do consumo de hidrogênio, em reações de hidrogenação.¹³ A difração de elétrons mostrou que o núcleo metálico das nanopartículas é composto inteiramente por Ir(0) com estrutura *fcc*. A análise elementar e, a análise por peso molecular em solução, resultaram em uma fórmula $[\text{Ir}(0)_{\sim 300}(\text{P}_4\text{W}_{30}\text{Nb}_6\text{O}_{123})_{\sim 33}] (\text{Bu}_4\text{N})_{\sim 300}\text{Na}_{\sim 228}$. Espectrometria de massas e infravermelho confirmaram a presença do agente polioxoânion estabilizante. Significativamente, a eletroforese e a cromatografia de troca iônica, mostraram que em solução, as nanopartículas apresentam uma carga total negativa. Esta observação indica que o estabilizante, carregado negativamente, deve estar ligado as nanopartículas em solução. Estudos estão sendo feitos com outros polioxoânions, pois os pesquisadores acreditam, que é possível combinar, a alta densidade de carga negativa, em conjunto com um cátion contendo um grupo volumoso como o Bu_4N^+ . Pode se dizer que estes polioxoânions, combinados com o sal de amônio quaternário, geram uma espécie que estabiliza eletrônica e estericamente as nanopartículas metálicas (Figura 14).

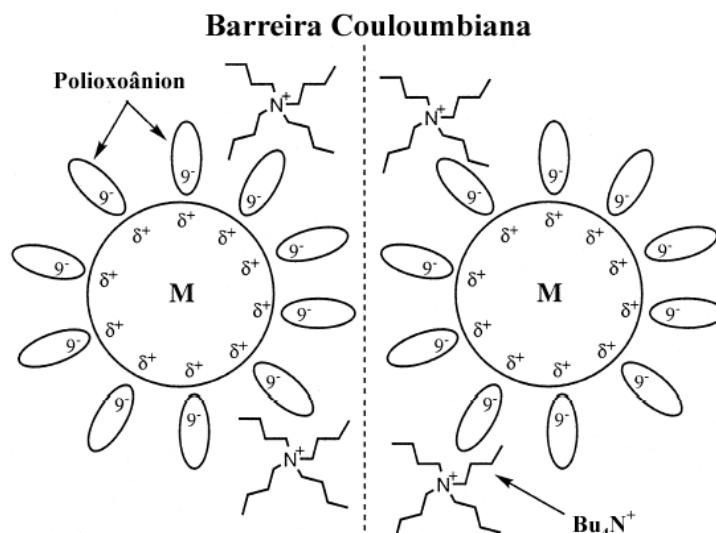


Figura 14. Modelo idealizado da estabilização fornecida pela combinação do polioxoânion com o sal de amônio quaternário, formando, além de uma barreira coulombiana (contra a aglomeração), uma barreira estérica propiciada pelo sal de amônio quaternário. Figura extraída da referência 13.

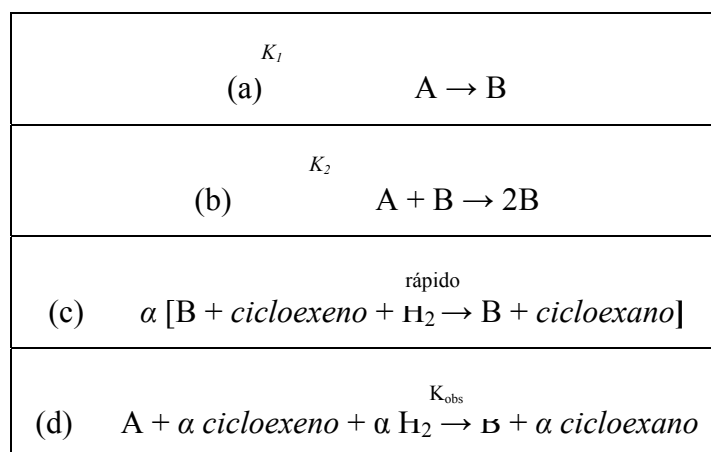
O sistema proposto por Finke tem uma peculiaridade, o qual, pode ser acompanhado em tempo real, ou seja, ele e seu grupo propuseram um estudo no qual, a formação e o crescimento das nanopartículas metálicas podem ser acompanhados de duas formas: através do consumo de hidrogênio em reações de hidrogenação de olefinas, seguindo as teorias iniciadas pelo pesquisador LaMer, no início de 1950 ou, mais diretamente, pelo consumo de hidrogênio na redução do precursor, através da conversão do ciclooctadieno (cod), acompanhado por CG.

3.2.3. Estudos cinéticos de formação das nanopartículas metálicas

Estudos cinéticos e mecanísticos da formação e aglomeração das nanopartículas de metais de transição são de relevante importância, apesar de serem pouco descritos na literatura. O primeiro trabalho descrito (1997), detalha pela primeira vez a formação de nanopartículas por duas etapas catalíticas, onde $A \rightarrow B$ representa uma lenta e contínua nucleação, seguido de $A + B \rightarrow 2B$ representando o crescimento da superfície autocatalítico, onde A é geralmente um precursor organometálico, $[(1,5-COD)PtCl_2]$ (por exemplo), e B é uma nanopartícula $[(Pt(0)_n]$, por exemplo. A etapa $A + B \rightarrow 2B$ é uma definição cinética de autocatálise⁷⁴, que é, quando o produto B é também um reagente, que por meio de um rápido

progresso da reação (processo autocatalítico), apresentam uma forma tipicamente *sigmoidal*. O segundo trabalho descrito (2004), adiciona uma terceira etapa catalítica para o mecanismo onde $B + B \rightarrow C$, que representa uma etapa de aglomeração (onde C é *bulk* metálico).⁷⁵

O primeiro mecanismo cinético proposto por Finke e seu grupo leva em consideração duas etapas na síntese de nanopartículas: a nucleação (k_1) e o crescimento autocatalítico (k_2). Uma vez que a reação de hidrogenação da olefina é um processo rápido, esta pode ser equacionada em função das duas etapas, fornecendo as constantes de nucleação e crescimento, k_1 e k_2 , respectivamente (Esquema 1).



Esquema 1. Etapas de nucleação e crescimento de nanopartículas de metais de transição, seguido da reação de hidrogenação de cicloexeno, a qual é utilizada para a obtenção das constantes cinéticas da reação de formação das partículas. Extraído da referência 13.

O ciclo envolvido neste mecanismo autocatalítico de formação do catalisador, bem como a reação de hidrogenação da olefina pode ser resumido conforme o esquema 1. Nele são apresentadas a formação da espécie ativa **B** (*i*) seguido da etapa de hidrogenação da olefina (*ii*) com a concomitante formação do produto e regeneração do catalisador. Aqui está a chave para todos os equacionamentos, uma vez que a concentração das nanopartículas (**B**) produzidas, devido a sua lenta etapa de formação, é considerada constante durante todo o ciclo catalítico.

As equações descritas pelo grupo de Finke para o monitoramento da formação das nanopartículas utilizando como sonda química a reação de hidrogenação de cicloexeno, são descritas a seguir:

$$-d[A]/dt = d[B]/dt = k_1[A] + k_2[A][B]$$

Equação 2

$$[B] = [A_0] - [A]$$

Equação 3

Substituindo a Equação 3 na Equação 2 temos:

$$-d[A]/dt = d[B]/dt = k_1[A] + k_2[A]([A_0] - [A])$$

Equação 4

$$-d[A]/dt = d[B]/dt = \frac{1}{1200} \frac{-d[\text{olefina}]}{dt} = \frac{1}{1200} \frac{-d[H_2]}{dt},$$

$$-d[A]/dt = \frac{1}{1200} \frac{-d[\text{olefina}]}{dt}$$

Equação 5

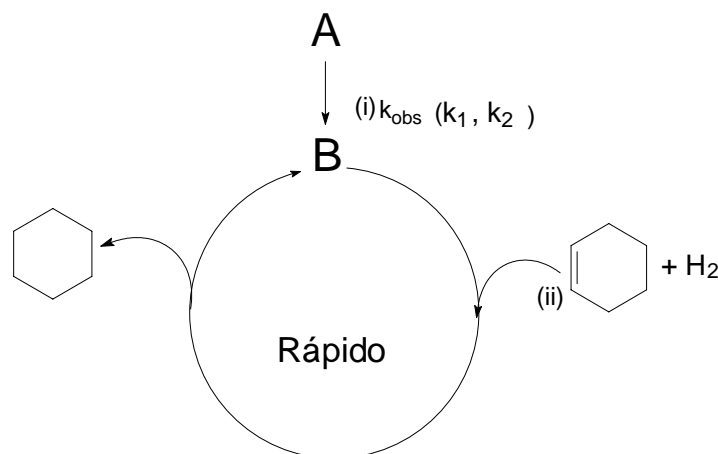
Substituindo a Equação 5 na equação 4 temos:

$$\frac{1}{1200} \frac{-d[\text{olefina}]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]([A_0] - [A]),$$

$$-d[\text{olefina}]/dt = 1200 [k_1[A] + k_2[A]([A_0] - [A])]$$

Equação 6

O ciclo proposto por Finke para a formação e crescimento das nanopartículas é exposto no Esquema 2.



Esquema 2. Ciclo proposto por Finke para a formação e crescimento (K_1 e K_2) das nanopartículas, utilizando como sonda, a reação de hidrogenação do cicloexeno.

Este mecanismo sugere, segundo os autores, que as nanopartículas atuam como “*living-metal polymers*”, um conceito que pode ser utilizado para a obtenção de partículas com tamanhos definidos, para isso, bastando adicionar diferentes quantidades de precursor catalítico.⁵⁷ Tal mecanismo pode prever a síntese de nanopartículas monodispersas através da separação dos períodos de nucleação e crescimento através de mudança nas condições reacionais.

Seguindo as considerações ditas acima, a equação diferencial que pode ser relacionada com os dados experimentais, ou seja, o consumo de hidrogênio, devidamente transformado para conversão da olefina, pode ser dada por:

$$-d[\text{olefina}]/dt = -d[H_2]/dt$$

Equação 7

A concentração de catalisador ($[B]_t$) em função do tempo pode ser escrita, considerando a estequiometria da reação por:

$$[B]_t = \frac{1}{1200}([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}]_t)$$

Equação 8

Substituindo a Equação 3 na Equação 8 obtemos:

$$([A]_0 - [A]_t) = \frac{1}{1200}([olefina]_0 - [olefina]_t)$$

Equação 9.

Através da estequiometria, temos mais uma vez que:

$$[A]_0 = \frac{1}{1200}[olefina]_0$$

Equação 10.

Substituindo a

Equação 10 na Equação 9 temos que:

$$[A]_t = [A]_0 - \left[\frac{1}{1200}([olefina]_0 - [olefina]_t) \right],$$

$$[A]_t = \frac{1}{1200}([olefina]_t)$$

Equação 11.

Substituindo a

Equação 11 e

Equação 10 na Equação 6 obtemos a equação diferencial a qual é utilizada para a obtenção dos ajustes para as curvas de hidrogenação do cicloexeno.

$$-d[olefina]/dt = k_1[olefina]_t + \frac{k_2}{1200}[olefina]_t([olefina]_0 - [olefina]_t)$$

Equação 12. Equação diferencial representando a variação da concentração do substrato em função do tempo. Salienta-se que $k_1(\text{ajuste})=k_1(\text{nucleação})$ e $1200 k_2(\text{ajuste}) = k_2$ (crescimento). O valor 1200 é a razão substrato catalisador e deve ser considerado na equação.

A Equação 12 pode ser integrada nos limites $(0 \rightarrow t)$ resultando na equação que é aplicada para os ajustes (obtenção das constantes) nas curvas de hidrogenação do cicloexeno.

$$-d[\text{olefina}]/dt = k_1[\text{olefina}]_t + k_2[\text{olefina}]_t([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}]_t);$$

$$\int_0^t \frac{-d[\text{olefina}]}{[\text{olefina}] (k_1 + k_2([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}]_t))} = \int_0^t dt;$$

$$\frac{1}{k_1 + k_2[\text{olefina}]_0} * \ln \left[\frac{k_1 + k_2([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}])}{[\text{olefina}]} \right]_0^t = t;$$

$$\ln \left[\frac{(k_1 + k_2([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}]_t))[\text{olefina}]_0}{k_1[\text{olefina}]} \right] = (k_1 + k_2([\text{olefina}]_0)t)$$

Rearranjando para a forma exponencial temos:

$$[\text{olefina}]_t = \frac{(k_1/k_2) + [\text{olefina}]_0}{1 + \frac{k_1}{k_2[\text{olefina}]_0} * \exp^{(k_1 + k_2[\text{olefina}]_0)t}}$$

Equação 13. Forma da Equação 12 considerando a variação da concentração da olefina em função do tempo.

Na Figura 15 é mostrado o ajuste com as constantes K_1 e K_2 de uma típica curva de consumo de cicloexeno em função do tempo e, concomitante formação de nanopartículas de Ir (0) de $22 \pm 3 \text{ \AA}$, a partir de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Ir}.\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$, em acetona à $22 \text{ }^\circ\text{C}$, a curva mostra um período de indução de 1 h.⁷⁶

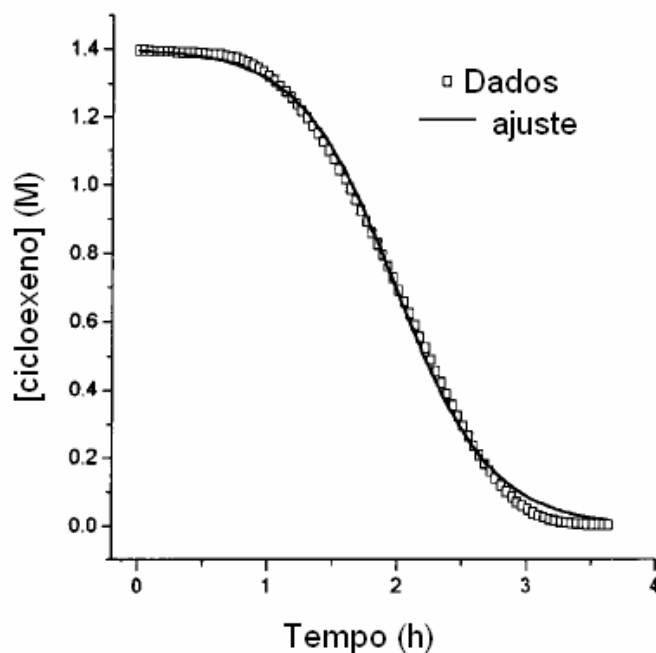
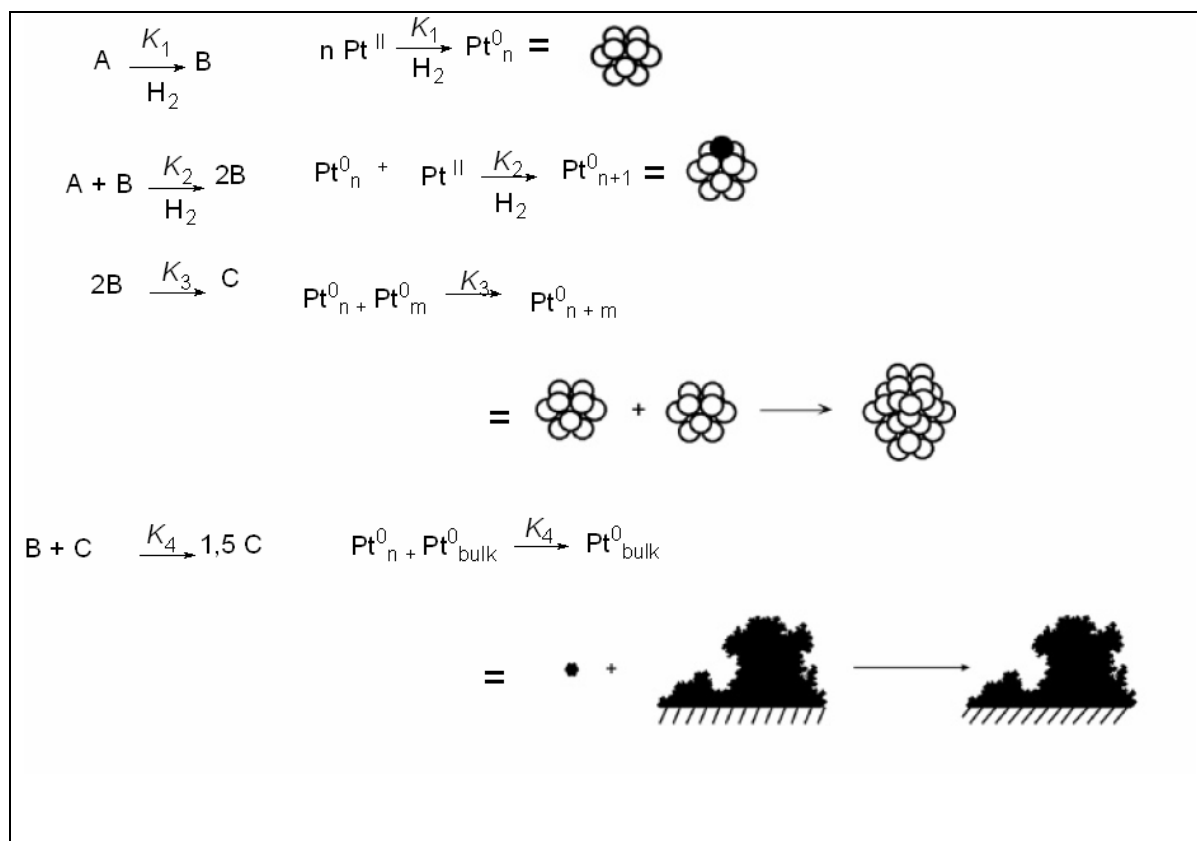


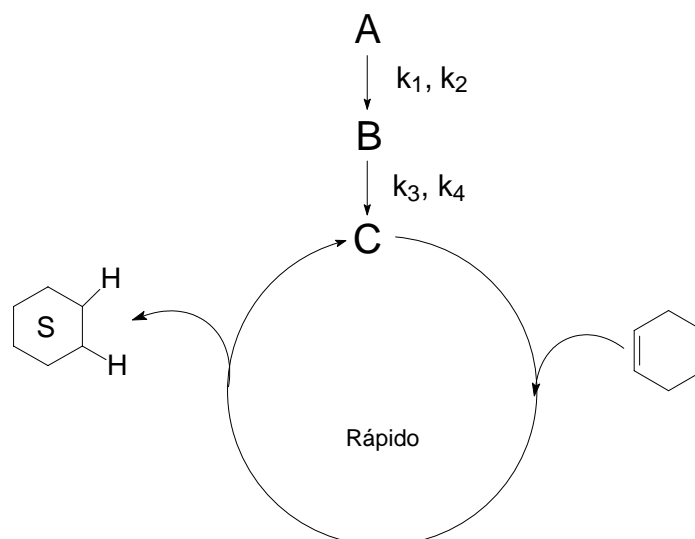
Figura 15. Dados de ajuste de uma típica curva de hidrogenação de cicloexeno e concomitante formação de nanopartículas de Ir (0) de $22 \pm 3 \text{ \AA}$. Figura extraída da referência 77.

Os últimos trabalhos descritos pelo grupo de Finke descrevem uma nova etapa de aglomeração autocatalítica^{12,77}, onde pequenas nanopartículas se agrupam com partículas maiores levando a formação de *bulk* metálico ($B + C \rightarrow 1,5 C$; k_4). O novo mecanismo resultante de quatro etapas, com duas etapas autocatalíticas é exposto no esquema 3.^{12,77}



Esquema 3. Mecanismo com quatro etapas para a formação de nanopartículas, proposto pelo grupo de Finke . Extraído da referência 12.

Este novo mecanismo descreve observações que anteriormente eram inexplicáveis na literatura de nanopartículas de metais de transição. O ciclo proposto por Finke para um mecanismo de quatro etapas é exposto no esquema 4, onde (A) conversão de [(1,5-COD)PtCl₂], (B) nanopartículas, (C) aglomerado metálico. No presente exemplo, C é um catalisador ativo e ilustra o caso onde $B + C \rightarrow 1,5 C$, é cineticamente importante.



Esquema 4. Ciclo proposto por Finke para a rápida hidrogenação de cicloexeno, onde o consumo de H_2 ou de cicloexeno é utilizado para seguir a conversão de (1,5-COD)PtCl₂ (A), nanopartículas (B), aglomerado metálico (C), todos dependentes de quatro constantes, k_1 - k_4 (Esquema 4). No presente exemplo, C é um catalisador ativo, e a figura ilustra o caso onde $B + C \rightarrow 1,5 C$, é cineticamente importante. Figura extraída da referência 76.

A redução do precursor (1,5-COD)PtCl₂ e a concomitante hidrogenação de cicloexeno são acompanhadas em tempo real através do consumo de H₂, onde todos os dados de consumo de hidrogênio são convertidos para o equivalente consumo da concentração de cicloexeno. A Figura 16 mostra como exemplo, uma típica curva de redução do complexo (1,5-COD)PtCl₂ e concomitante hidrogenação de cicloexeno com H₂, na presença de 2 equivalentes de Bu₃N e de 1,8-bis(dimetilamino) naftaleno, utilizando o ajuste primeiramente com duas etapas (k_1 e k_2) e posteriormente com três etapas mecânicas (k_1 , k_2 e k_3). Neste caso, como pode-se observar nem um mecanismo com duas ou com três etapas ajustam a curva cinética da Figura 16, a qual mostra um período de indução de 1,4 h.

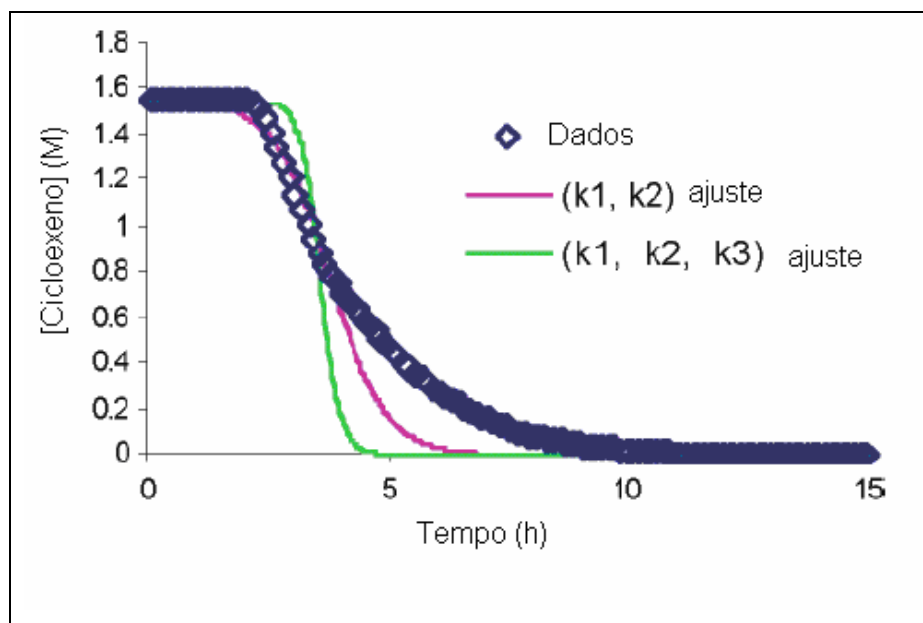
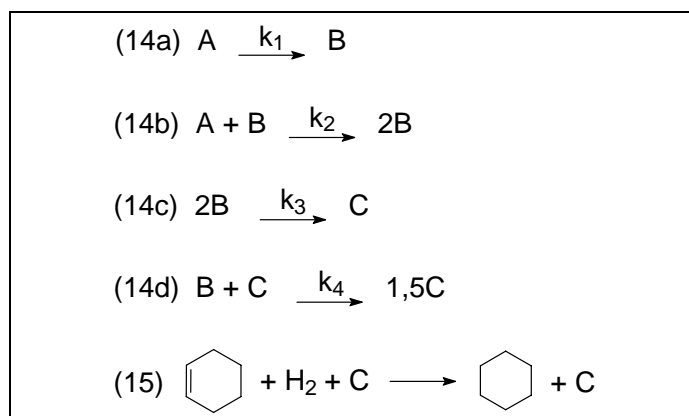


Figura 16. Uma típica curva mostrando a redução do precursor (1,5-COD)PtCl₂ e concomitante hidrogenação de ciclo-hexeno com os ajustes utilizados para estabelecer duas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ e três etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B, 2B \rightarrow C (k_1, k_2, k_3)]$ mecanísticas para ajustar os dados obtidos. Figura extraída da referência 76.

Esta é uma observação importante, demonstrando a importância da descoberta de um novo mecanismo para formação de nanopartículas. Este novo mecanismo (com quatro etapas) da seqüência ao mecanismo já descrito anteriormente para formação de nanopartículas de metais de transição. Após ser determinada a aplicabilidade de um mecanismo com duas e três etapas, uma primeira suposição é que a adição de uma nova etapa, não considerada anteriormente aos mecanismos, seria a essência desta descoberta. A seguir, é demonstrado que somente com a inclusão de duas etapas autocatalíticas a curva cinética da Figura 16 pode ser ajustada.

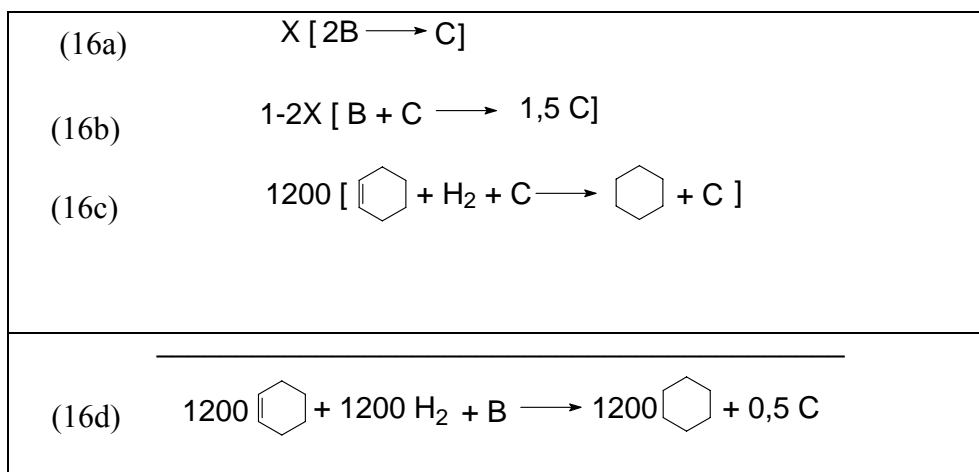
O novo mecanismo proposto, com quatro etapas catalíticas, é mostrado nas Equações 14a-14d. Neste mecanismo, A é o precursor (1,5-COD)PtCl₂, B representa nanopartículas inativas, e C é *Bulk* metálico cataliticamente ativo, Equação 15. A nova etapa determinada no mecanismo é $B + C \rightarrow 1,5C$, a qual representa uma etapa de aglomeração autocatalítica (k₄).



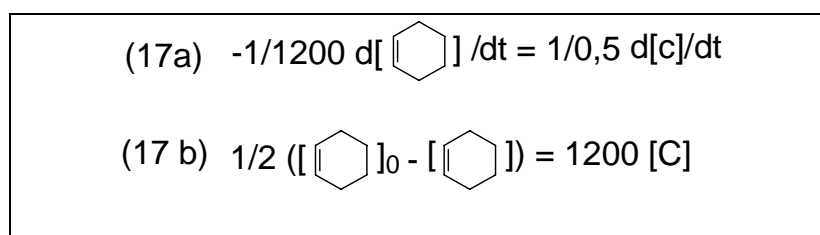
Esquema 5. Mecanismo de quatro etapas para formação de nanopartículas de metais de transição. As quatro equações correspondem a: (14a) lenta nucleação do precursor A para nanopartículas B, (14b) crescimento de superfície autocatalítico, (14c) etapa de aglomeração na formação de bulk-metálico C e (14d) aglomeração autocatalítica de pequenas partículas com partículas maiores, formando bulk-metálico. A Equação 15 representa a hidrogenação de cicloexeno pelo Bulk metálico cataliticamente ativo.

Com base nos dados experimentais utilizados por Finke, a razão estequiométrica de cicloexeno/pré-catalisador, A, de 1200:1, indica que, na média, cada átomo metálico reage 1200 vezes e fornece 1200 moléculas de cicloexano. A etapa pseudo-elementar, que é, a adição de uma rápida reação de hidrogenação catalítica de cicloexeno relata a lenta produção do catalisador C, como mostrado nas Equações 16a-16d (Esquema 6), a qual é necessária para fazer a conexão da $[C]_t$ com $[\text{cicloexeno}]_t$, a partir da etapa pseudo-elementar 16d pode-se chegar a equação diferencial, 17a, e com esta na forma integrada, à equação 17b.⁷⁷

No Esquema 6 é mostrado o envolvimento do aglomerado C, como catalisador ativo na reação de hidrogenação de cicloexeno.



Esquema 6



Esquema 7

A proporcionalidade resultante na equação 17b, permite o ajuste da curva com os dados de consumo do cicloexeno, através da razão constante para as quatro etapas de formação e aglomeração de nanopartículas deduzidas, k_1-k_4 . Na prática é conveniente ajustar os dados a equação $\frac{1}{2} ([\text{cicloexeno}]_0 - [\text{cicloexeno}])$.

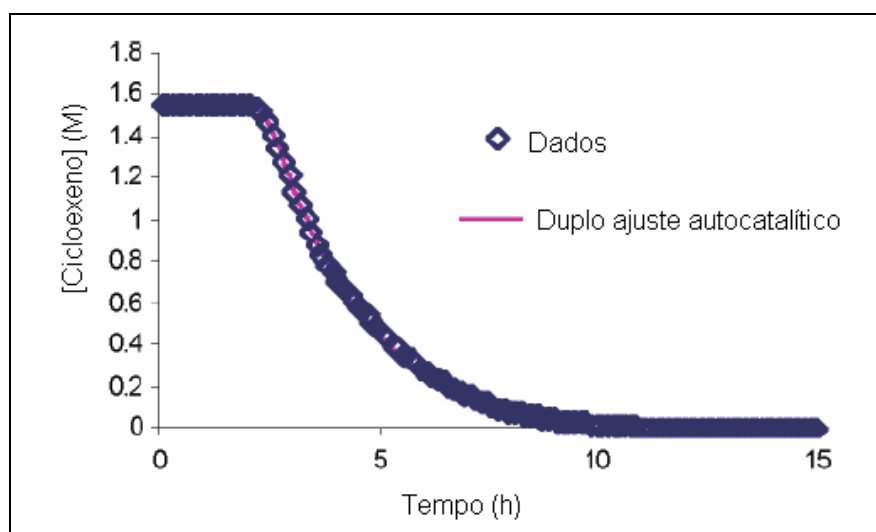
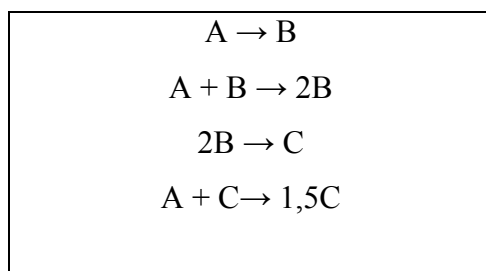


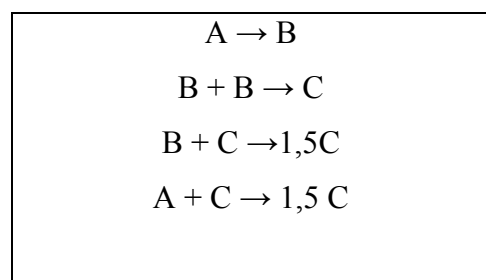
Figura 17. Ajuste da curva de redução do precursor (1,5-COD)PtCl₂ e concomitante hidrogenação de cicloexeno com um mecanismo com duas etapas autocatalíticas eq. 14a-

14d, (Esquema 5), acompanhando pelo uso de uma etapa de tratamento pseudo elementar eq. 16a-16d, (Esquema 6) 17a e 17b (Esquema 7). Figura extraída da referência 76.

Cerca de quinze mecanismos adicionais foram estudados, entre estes os descritos nos esquemas 8 e 9, são de particular importância. Ambos incluem o mecanismo duplamente autocatalítico, ambos empregam *bulk* metálico como catalisador, e ambos fornecem ajustes com um residual baixo, como o mecanismo proposto nas equações 14a-14d.



Esquema 8



Esquema 9

O mecanismo alternativo proposto no Esquema 9, tem uma quarta etapa onde $A + C \rightarrow 1,5C$ substituindo $B + C \rightarrow 1,5C$, levando a questionar se, o catalisador *bulk* metálico C, sendo o catalisador cineticamente dominante na hidrogenação de cicloexeno, poderia também ser o catalisador dominante na redução do precursor A. Para resolver esta questão, foi calculada a concentração *versus* tempo para os dois mecanismos mostrados nas Figura 17a e 17b por meio das razões constantes, os ajustes foram deduzidos para os respectivos dados experimentais, sendo a integração numérica feita pelo programa GEAR traçado com o programa McKinetics.

As curvas revelam diferença entre os mecanismos propostos ($B + C \rightarrow 1,5C$; como uma quarta etapa), *versus* o mecanismo alternativo ($A + C \rightarrow 1,5C$; como uma quarta etapa), avaliando se o mecanismo é ou não constituído de B : o qual apresentou concentração significativa no mecanismo proposto ($B + C \rightarrow 1,5C$), mas não apresentou quantidade apreciável no mecanismo onde $A + C \rightarrow 1,5C$, Figuras 17a e 17b respectivamente.

Com base nos resultados obtidos o mecanismo alternativo $A + C \rightarrow 1,5C$ foi descartado, dando suporte ao mecanismo proposto onde $B + C \rightarrow 1,5C$. Estes resultados foram relacionados com evidências como: (a) a presença de nanopartículas em grande quantidade nos dados obtidos por TEM, (b) a coloração cinza da solução, no final do período de indução da hidrogenação de cicloexeno, indicando a presença de nanopartículas, (c) nanopartículas foram sintetizadas sem problemas em experimentos nos quais foi caracterizado o mecanismo duplamente autocatalítico. Estas evidências deram suporte a dedução de que apreciáveis concentrações de nanopartículas estão presentes durante a reação de redução do complexo $(1,5\text{-COD})\text{PtCl}_2$.⁷⁷

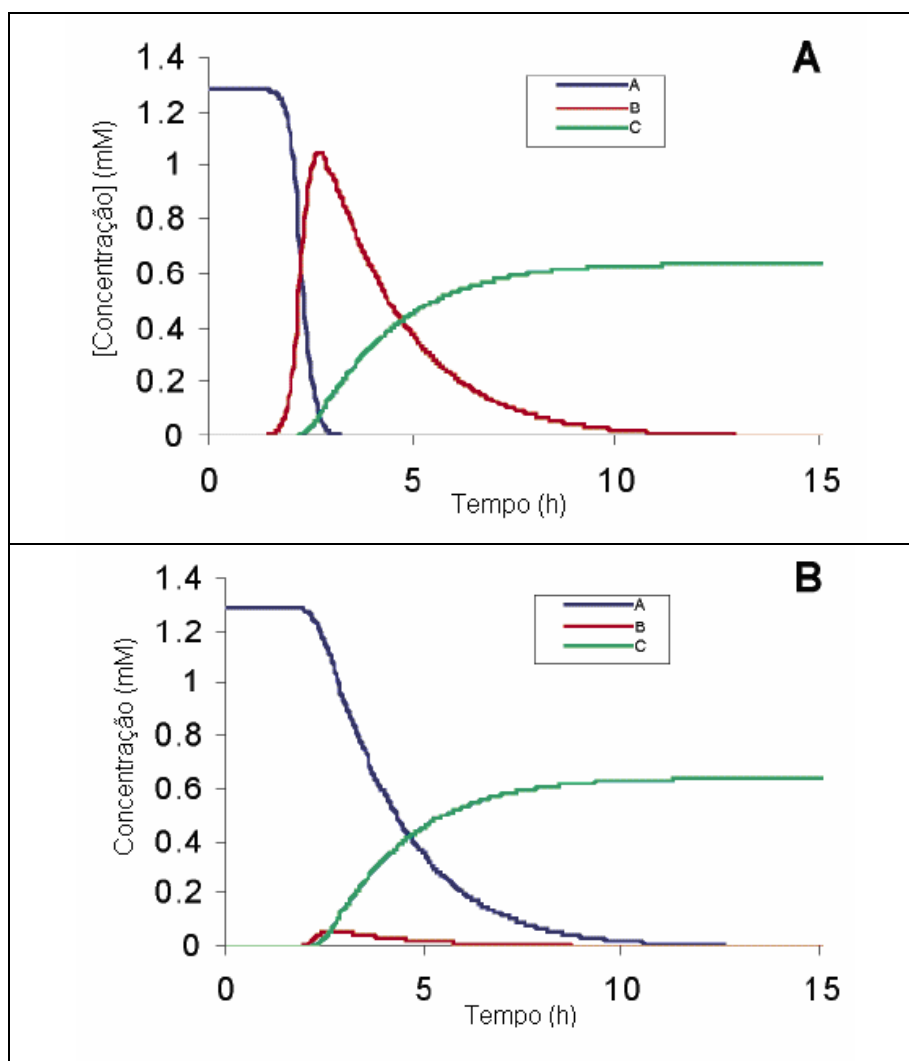


Figura 18. Determinação das concentrações de A $[(1,5\text{-COD})\text{PtCl}_2]$, B (nanopartículas), e C (bulk metálico) com o mecanismo $A \rightarrow B$, $A + B \rightarrow 2B$, $2B \rightarrow C$, $X + C \rightarrow 1,5C$, $X=B$ (Figura 17A), ou $X=A$ (Figura 17B). Figuras extraídas da referência 77.

3.2.4. Líquidos iônicos aplicados como agentes estabilizadores de nanopartículas metálicas

Líquidos iônicos ou sais fundidos podem ser definidos como eletrólitos compostos inteiramente por íons, são líquidos próximos a temperatura ambiente, apresentam fracas interações interiônicas, baixa energia do retículo cristalino, densidades elevadas, baixa pressão de vapor, miscibilidade parcial com solventes aromáticos e são imiscíveis com alguns solventes orgânicos, tais como alcanos.^{17,78}

Dentre os vários líquidos iônicos destacam-se aqueles derivados da combinação do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com ânions fracamente coordenantes. São ideais como agentes imobilizantes para vários precursores catalíticos homogêneos de metais de transição clássicos.^{8,9,18,78,79,80,81}

Os ânions destes líquidos iônicos apresentam diferentes propriedades coordenantes, as quais seguem a ordem $\text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$. Uma característica peculiar destes líquidos iônicos é a grande variação de suas propriedades físico-químicas, tanto em função da natureza do ânion presente, como dos substituintes alquila do anel imidazólio (Tabela 3).⁸²

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃.

X	T ^d (°C)	η ₃₀ ^a (P)	ρ ₃₀ ^b (g.mL ⁻¹)	K ₆₀ ^c (Scm ⁻¹) 10 ⁻²
BF ₄ ⁻	-82	2,33	1,15	0,864
PF ₆ ⁻	-61 ^e	3,12	1,37	0,656
CF ₃ SO ₃ ⁻	16	0,9 (20°C)	1,29 (20°C)	0,37 (20°C)

a) η₃₀=viscosidade; b) ρ₃₀=densidade a 30°C; c) K₆₀= condutividade elétrica a 60°C; d) transição vítrea;

e) T^d(°C)= -61, mp=10°C.

Nosso grupo de pesquisa introduziu líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio como o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆), tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e o trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CF₃SO₃) (Figura 19) em reações de hidrogenação de olefinas em meio bifásico e na síntese e estabilização de nanopartículas de Ir (0), Rh (0), e Ru (0), abrindo uma grande área de pesquisa.^{16, 27,28,29}

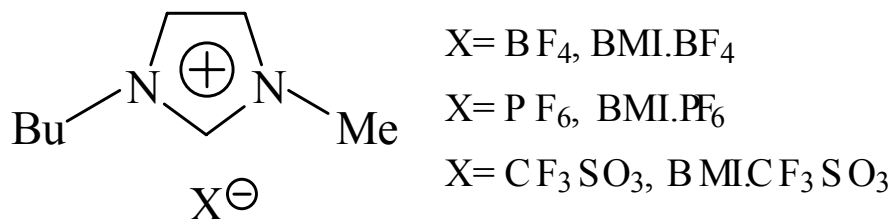


Figura 19. Líquidos iônicos derivados do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI⁺).

Neste trabalho, os líquidos iônicos mostrados na Figura 19 foram aplicados na síntese e estabilização de nanopartículas de Pt (0) e Pd/Pt (0). Os líquidos iônicos foram também aplicados em reações de hidrogenação catalítica.

3.2.5. Caracterização das nanopartículas metálicas

As propriedades catalíticas da superfície são determinadas através da composição e estrutura em escala atômica, sendo fundamental ter conhecimento do que consiste a superfície do catalisador e saber exatamente sua estrutura, incluindo defeitos. Para a caracterização do catalisador é necessário se obter informações acerca da superfície, de preferência átomo a átomo. Com a combinação de várias técnicas analíticas torna-se possível a caracterização de superfícies para vários casos.

Técnicas sofisticadas⁸³ incluem microscopia de força atômica (AFM), microscopia de varredura de tunelamento (STM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de alta resolução (HR-TEM), espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS), espectroscopia de fotoelétrons por raios-x (XPS) e também métodos tradicionais como espectroscopia UV-visível, ressonância magnética nuclear de próton (¹H RMN), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia de Raman e ressonância magnética nuclear de carbono (¹³C NMR).

Microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica útil para caracterização de nanopartículas, podendo ser utilizada para determinar o tamanho, forma e dispersão das partículas, revelando informação da composição e estrutura interna destas partículas. A composição pode ser elucidada com a ajuda de EDS, outra técnica como XPS permite saber a composição e o estado de oxidação do metal. Uma estrutura mais refinada das nanopartículas pode ser investigada com EXAFS.

Em alguns poucos casos, agentes estabilizantes (protetores) existentes ao redor da superfície das partículas de metais de transição foram caracterizados por espectroscopia raman, onde observaram a adsorção de piridina sobre Au ou Ag.⁸⁴ Em 1994, Reetz et al.^{85,86} publicaram um estudo combinado para elucidar a estrutura de nanopartículas de Pd estabilizadas por $R_4N^+ Br^-$. Ele conseguiu determinar a camada de ligante estabilizante, subtraindo o diâmetro médio determinado por microscopia de varredura de tunelamento (STM) do diâmetro médio determinado por microscopia eletrônica de transmissão TEM. A combinação destas técnicas demonstrou ser um caminho para a determinação do diâmetro médio destas nanopartículas.

3.2.6. Aplicação das nanopartículas de metais de transição como catalisadores

As propriedades catalíticas das nanopartículas de metais de transição têm gerado grande interesse durante a última década. Estes materiais têm uma grande superfície específica e, conseqüentemente, uma grande parte de átomos metálicos é disponível como sítios ativos para os substratos. Vários estudos com metais nanoparticulados têm sido executados para saber o verdadeiro número de sítios ativos na superfície catalítica.²³

Nanopartículas metálicas possuem propriedades diferentes, tanto de catalisadores homogêneos quanto de catalisadores heterogêneos. Estas propriedades diferenciadas geram uma grande discussão⁸⁷ sobre “catalisadores heterogêneos solúveis”, ou seja, se o verdadeiro catalisador é um complexo metálico em solução homogênea ou se é catalisador heterogêneo. Algumas vantagens advêm sobre o uso de catalisadores heterogêneos tradicionais ou suportados em sólidos. Nanopartículas são freqüentemente mais ativas sob condições brandas do que o catalisador particulado metálico suportado. Isto se deve ao número e tipo de sítios ativos presentes, o qual é função das condições de síntese das nanopartículas. Catalisadores heterogêneos tradicionais são tipicamente preparados à alta temperatura, o que leva a uma estrutura superficial mais estável, mas provavelmente não a mais ativa.

Nanopartículas “solúveis” são sintetizadas sob condições brandas, resultando na tendência para controle cinético da estrutura superficial. Outra vantagem de catalisadores metálicos nanoparticulados é que eles têm sido mais seletivos do que catalisadores heterogêneos tradicionais para algumas reações. Nanopartículas são mais facilmente

estudadas e caracterizadas. A ausência de outros materiais, como os suportes, pode simplificar estudos cinéticos e mecanísticos.

“Catalisadores nanoparticulados solúveis” também possuem desvantagens quando comparados com catalisadores heterogêneos tradicionais. A maior desvantagem atual para nanopartículas solúveis é a sua baixa estabilidade, tendendo para aglomeração em comparação com catalisador particulado metálico sobre suportes sólidos. Além disso, existem problemas de separação do catalisador da mistura reacional (exceto para sistemas bifásicos). Exemplos de nanopartículas estáveis termodinamicamente em solução acima de 100°C são raros, embora há casos de estabilização térmica com o auxílio de solventes. Nanopartículas de Pd estabilizadas e sintetizadas por Reetz e Lohmer foram utilizadas em reações de Heck a 160°C, recorde de temperatura reacional para catalisador nanoparticulado solúvel. Ao contrário, catalisadores suportados sobre sólidos podem ser utilizados a altas temperaturas.²³ Devido às características de nanopartículas apresentarem alta reatividade e seletividade, estes materiais foram aplicados como catalisadores para vários tipos de reações. Alguns exemplos podem ser visualizados na revisão de Patin : (I) nanopartículas de Co, Ni, Pd ou Pt foram aplicadas em reações de hidrosililação como um dos caminhos para preparar polímeros sililados, (II) nanopartículas Pd/Ni foram aplicadas para reações de acoplamento C-C de Suzuki, Heck e Sonogashira, (III) nanopartículas também foram aplicadas em reações de hidrogenação de olefinas e de arenos. Estas últimas reações nos interessam mais de perto e alguns exemplos marcantes serão apresentados a seguir.

3.2.7. Nanopartículas de metais de transição solúveis como catalisadores na hidrogenação de substratos insaturados.

O emprego de nanopartículas de metais de transição como catalisadores na hidrogenação de arenos apresenta algumas particularidades: (I) a maioria dos estudos usa Rh(0), porque a literatura de hidrogenação heterogênea de arenos indica que Rh é o metal mais ativo; (II) nanopartículas de Ru(0) são citadas como o segundo catalisador mais comum, paralelo ao extensivo uso de Ru em catálise heterogênea para hidrogenação de arenos; (III) os três precursores mais comumente usados como compostos precursores são RhCl(dieno)₂, RhCl₃.3H₂O e RuCl₃.3H₂O; (IV) a maioria das nanopartículas solúveis para hidrogenação de arenos utiliza sais de tetraalquilamônio para estabilizar as nanopartículas evitando a

aglomeração; (V) as condições reacionais são tipicamente brandas (25°C, 1 atm) em condições bifásicas (água/orgânico) e (VI) existe pouca informação quanto a nanoparticulados na maioria dos casos. Há poucas evidências de que nanopartículas são as espécies ativas. A microscopia é a técnica mais empregada para evidenciar a presença de nanopartículas, assim como estudos de envenenamento do catalisador com mercúrio Hg(0) podem comprovar a presença de catalisador heterogêneo.

Nanopartículas de platina, ródio e rutênio foram sintetizadas através do aquecimento de seus correspondentes hidróxidos metálicos em etileno glicol sem utilização de agente protetor. As nanopartículas obtidas mostraram pequena faixa de distribuição de tamanho médio, caracterizado por TEM entre 1-2 nm.⁸⁸

Um estudo da reação de Pt₂(dba) com CO em tolueno levou a formação de um precipitado marrom, o qual foi isolado e redissolvido em diclorometano formando uma suspensão coloidal de nanopartículas de platina de estrutura cúbica de face centrada com um tamanho de 10-20Å, a redissolução destas nanopartículas em THF levou a nanopartículas estáveis com tamanho de 12 Å, os quais foram caracterizados por TEM.⁸⁹

Nanopartículas de Pt, Pd e Rh foram também sintetizadas por método de redução alcoólica dos correspondentes haletos metálicos, sendo estabilizadas por polivinilpirrolidona (PVP), as nanopartículas foram posteriormente imobilizadas em líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) e aplicadas em reações de hidrogenação de olefinas demonstrando grande atividade catalítica. As nanopartículas foram reutilizadas em experimentos de reciclo sem significante perda da atividade catalítica.⁹⁰

O nosso grupo de pesquisa mostrou recentemente que os líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazol são meios ideais para a síntese e estabilização de nanopartículas de Ir(0) com diâmetro médio entre 2-3 nm (Figura 19). As nanopartículas foram sintetizadas através da redução do composto organometálico Ir(cod)Cl₂ (cod=1,5-ciclooctadieno) com pressão constante de 4 atm de hidrogênio por 10 minutos em líquido iônico BMI.PF₆. As partículas foram caracterizadas por XRD e TEM. Estas partículas quando redispersas no próprio substrato (sem solvente) ou no líquido iônico (bifásica) tornam-se excelentes catalisadores para a hidrogenação de olefinas sob condições reacionais brandas.

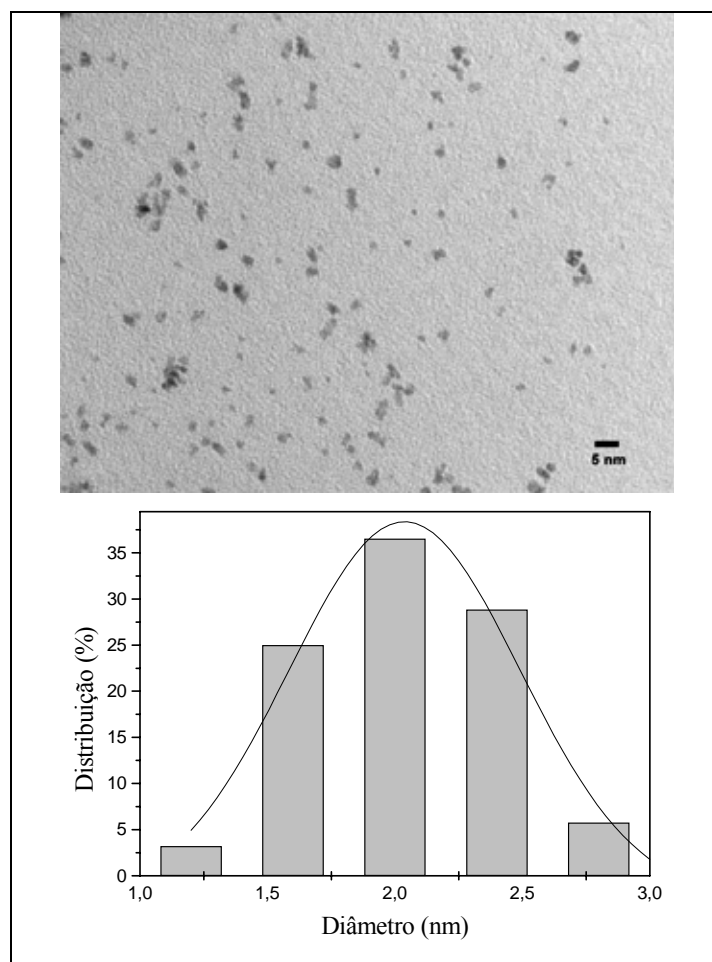


Figura 20. TEM de nanopartículas de Ir(0) (acima) e histograma de distribuição (abaixo) mostrando o diâmetro médio de ± 2 nm. Extraídas da referência 16.

Com base nestes resultados de síntese e estabilização de nanopartículas de Ir(0) em líquido iônico BMI.PF₆, condições similares foram aplicadas para síntese de nanopartículas de Rh(0). O precursor RhCl₃.3H₂O disperso em BMI.PF₆ foi reduzido com pressão constante de 4 atm de hidrogênio durante 1 hora a 75°C. As partículas foram centrifugadas e isoladas obtendo-se uma solução escura. As amostras isoladas foram analisadas por TEM e XRD obtendo-se um diâmetro médio de 2,3 nm, segundo histograma apresentado na Figura 21.²⁸

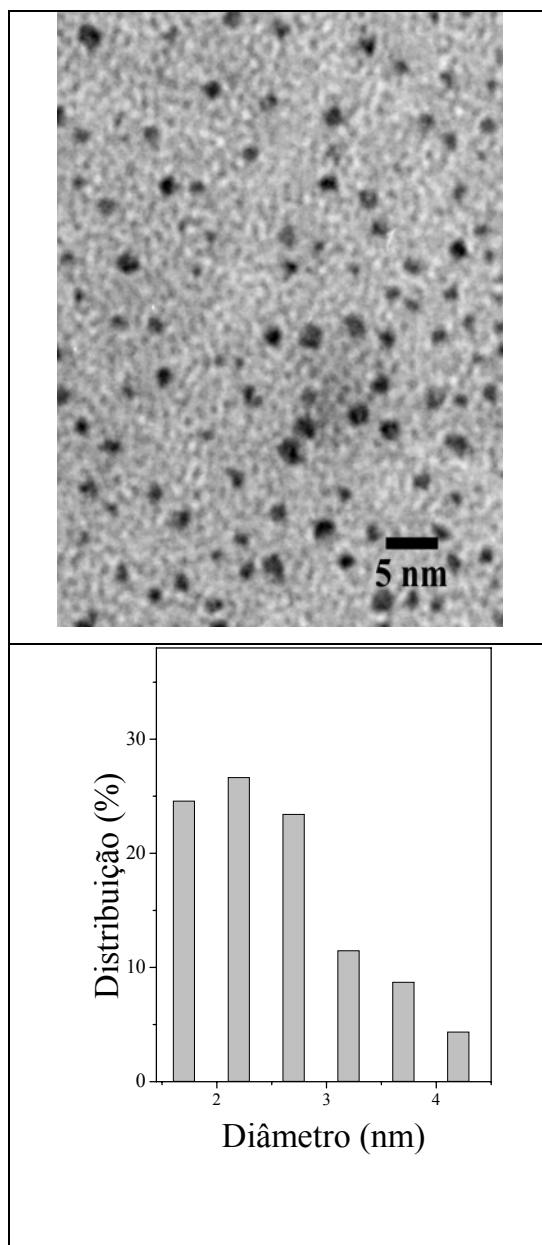


Figura 21. Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de Rh(0) (acima) e histograma de distribuição (abaixo) mostrando o diâmetro médio de 2,3 nm. Extraídas da referência 28.

A decomposição controlada de complexo organometálico Ru(COD)(COT) disperso nos líquidos iônicos hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆), tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) ou trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CF₃SO₃) na presença de H₂ mostrou ser um método simples e eficiente na síntese de nanopartículas de Ru(0) (Figura 22).²⁹

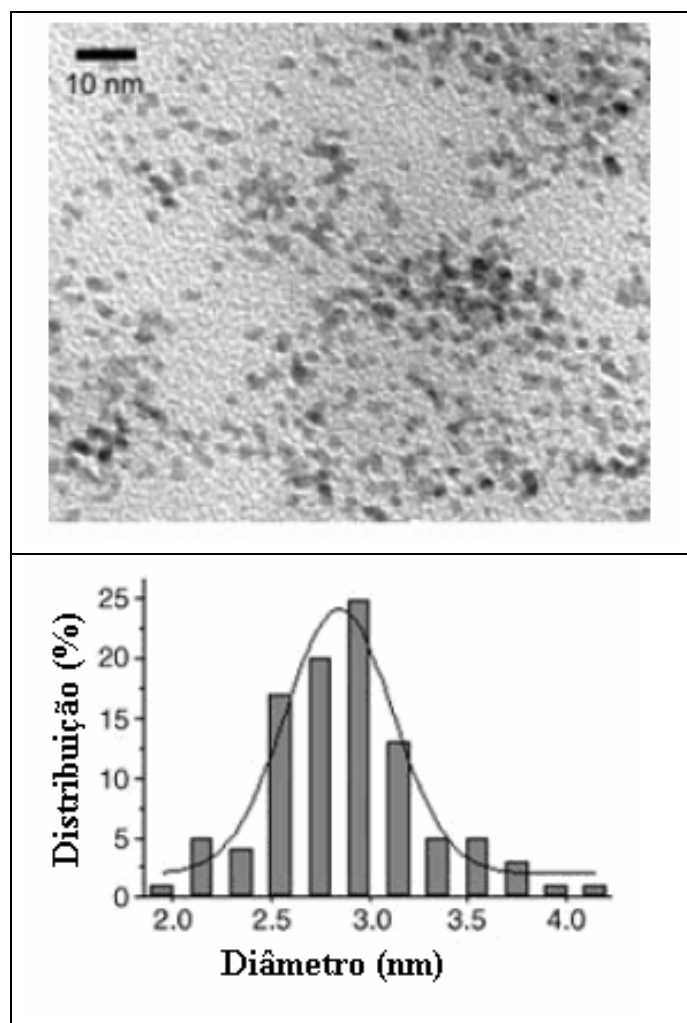


Figura 22. TEM de nanopartículas de Ru(0) (esquerda) e histograma de distribuição (direita) mostrando o diâmetro médio de $2,6 \pm 0,4$ nm. Extraídas da referência 29.

A síntese de nanopartículas de Ru(0) a partir de RuO₂ também foi desenvolvida pelo nosso grupo, as nanopartículas foram sintetizadas e estabilizadas em três líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquil imidazólio (BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃), apresentando faixa de distribuição de tamanho médio entre 2-2,6 nm. Na Figura 22, está exposta a micrografia das nanopartículas de Ru(0) sintetizadas em líquido iônico BMI.PF₆. A performance catalítica das nanopartículas de Ru(0) mostraram grande eficiência na hidrogenação de olefinas em meio bifásico e heterogêneo. As nanopartículas de Ru(0) também foram utilizadas para investigar a possível reutilização do catalisador na hidrogenação de 1-hexeno em meio bifásico. Foram realizados 17 ciclos sem significativa perda da atividade catalítica.²⁷

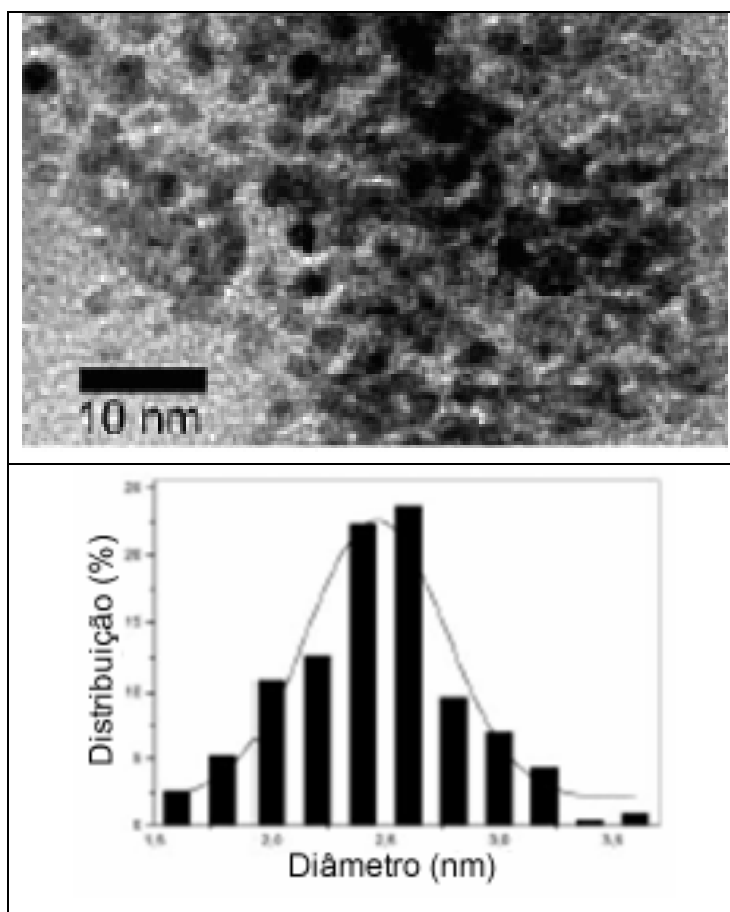


Figura 23. TEM das nanopartículas de Ru(0) sintetizadas em BMI.PF₆ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição do diâmetro médio de 2,5 nm. Extraídas da referência 27.

Outro trabalho recentemente desenvolvido pelo nosso grupo, exhibe a síntese de nanopartículas de RuO₂. A síntese destas nanopartículas foi realizada a partir da redução com NaBH₄ do precursor RuCl₃ dissolvido em líquido iônico BMI.PF₆, sendo um método simples e reprodutível de obter nanopartículas. O desempenho catalítico das nanopartículas foi testado frente a reações de hidrogenação de 1-hexeno em sistema heterogêneo, sendo as nanopartículas reutilizadas 10 vezes. O número total de ciclos catalíticos obtidos com o sistema reacional foi de 175.000, quando considerado apenas os átomos de rutênio expostos na superfície do material. Na Figura 24 observa-se a microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de RuO₂, na parte inferior da micrografia a ampliação expõe a estrutura cristalina da amostra.⁹¹

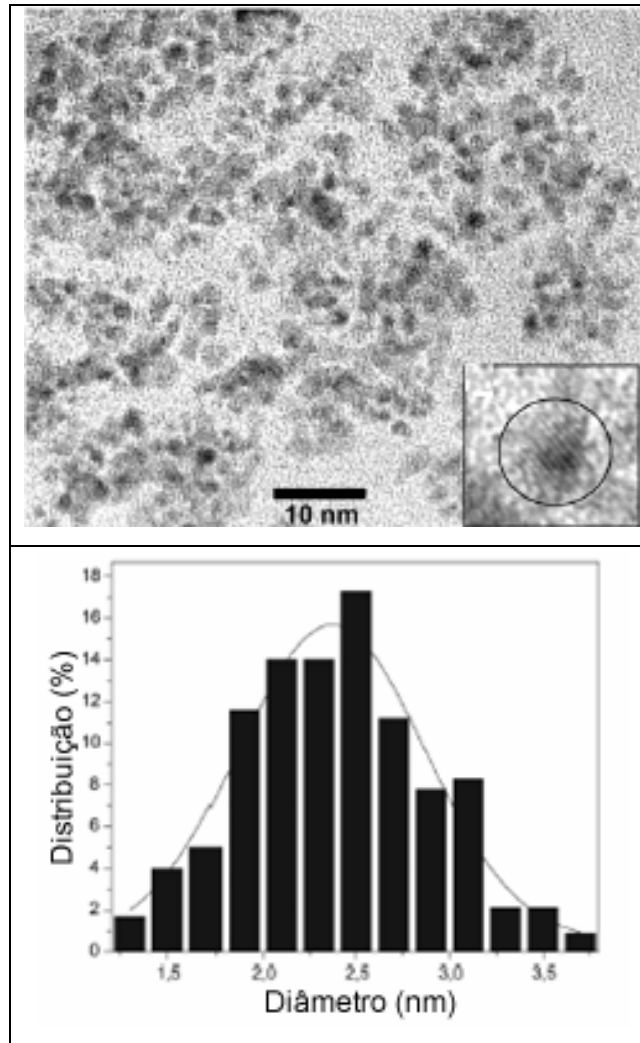


Figura 24. TEM das nanopartículas de RuO_2 (esquerda) onde se observa os planos cristalinos (imagem ampliada) e histograma (direita) ilustrando a distribuição do diâmetro médio de 2-3 nm. Extraídas da referência 92.

3.2.8. Nanopartículas bimetálicas de metais de transição

Nanopartículas bimetálicas representam um potencial científico e tecnológico ainda maior que suas correspondentes monometálicas.

A combinação de dois ou mais diferentes metais de transição em pequenos agregados é uma estratégia recentemente descrita para a obtenção de novos materiais com propriedades físicas e químicas únicas devido às interações intermetálicas que resultam de suas combinações constitucionais e morfológicas, podendo vir a compensar as desvantagens dos materiais isolados. A combinação de diferentes componentes forma uma liga, propiciando mudanças na atividade e seletividade dos catalisadores. Os efeitos dos catalisadores aditivos podem ser observados em conjunto na reação ou observados somente como efeito de ligante.⁹² Por exemplo, nanopartículas de bimetálicas de ouro-paládio (Au:Pd = 1:4) tiveram atividade catalítica superior a mistura das nanopartículas monometálicas de ouro e de paládio na hidrogenação seletiva de 1,3-ciclo-octadieno a ciclo-octeno.⁹³

A literatura sobre nanopartículas bimetálicas imobilizadas em suportes inorgânicos é bastante extensa. Em contra partida, dispersões coloidais de nanopartículas bimetálicas apenas recentemente são descritas na literatura.

Trabalhos recentes reportam a síntese de soluções coloidais de nanopartículas bimetálicas por microemulsão e redução de complexos organometálicos. Rhee descreveu a síntese de nanopartículas bimetálicas de paládio e ródio encapsuladas em dendrímeros, assim como, sua aplicação como catalisador para a hidrogenação seletiva de 1,3-ciclo-octadieno.⁹⁴

Nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) sintetizadas utilizando polivinilpirrolidona (PVP) como agente protetor, mostraram ser seletivas na hidrogenação de 1,3-ciclo-octadieno para ciclo-octeno. A atividade catalítica das nanopartículas bimetálicas mostrou ser dependente da estrutura. Através da utilização da técnica de caracterização EXAFS diferentes estruturas prováveis das nanopartículas foram obtidas. As nanopartículas na concentração de Pd/Pt (0) (4:1) mostraram ser as mais ativas, indicando uma estrutura “core-shell”, nos quais 42 átomos de Pd estão na superfície e 13 átomos de Pt formam o núcleo da partícula (Figura 25 (1)). Na concentração (1:1) foram identificadas quatro estruturas prováveis de nanopartículas bimetálicas Pd/Pt (0) (Figura 25 (2)).⁹⁵

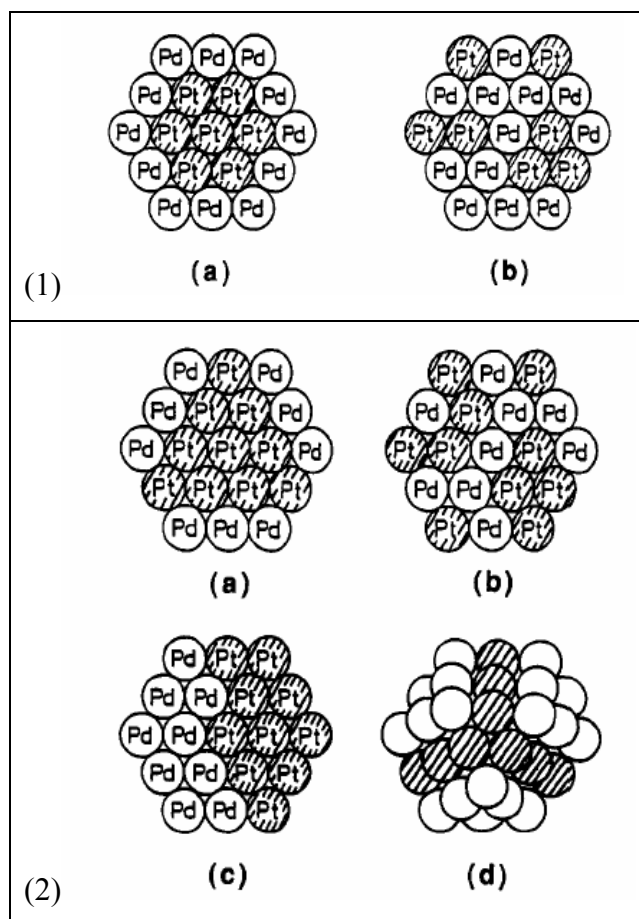


Figura 25. (1) Nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) (4:1) (a), modelo core Pt (b) e modelo randômico (c). (2) Nanopartículas bimetálicas Pd/Pt (0) (1:1) : (a) modelo core modificado Pt, (b) modelo randômico, (c) modelo separado, e (d) modelo “core-shell” modificado tri-dimensional. Figura extraída da referência 95.

Nanopartículas bimetálicas contendo um núcleo de Pt recoberto com uma camada de óxido de ferro foram sintetizadas através da redução de platina acetilacetato em octil éter, e a camada de óxido de ferro foi depositada na superfície das nanopartículas de Pt por decomposição térmica de ferro pentacarbonil. As nanopartículas foram caracterizadas por TEM e HR-TEM onde foi possível caracterizar a estrutura “core-shell” das nanopartículas de Pt@Fe₂O₃ (Figura 26).⁹⁶

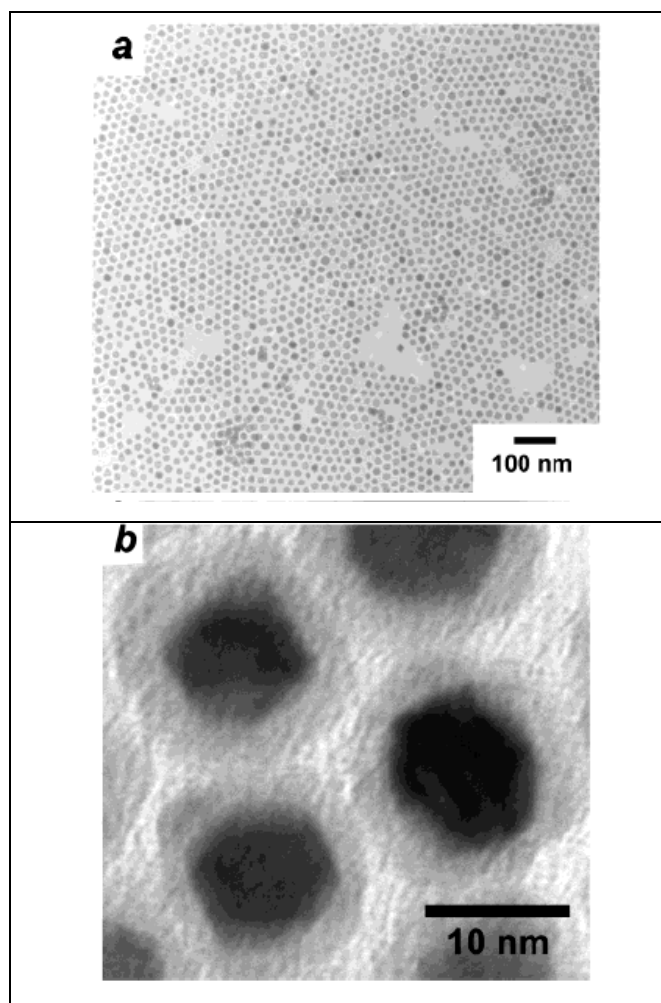


Figura 26. Imagens de TEM (a) e HRTEM (b) de nanopartículas de Pt@Fe₂O₃ com uma estrutura “core-shell”. Figura extraída da referência 96.

Nanopartículas bimetálicas de Ru/Pt foram sintetizadas através da decomposição dos precursores organometálicos Pt(dba)₂ e Ru(COD)(COT) com hidrogênio molecular utilizando PVP como agente estabilizador. As nanopartículas foram sintetizadas em várias concentrações, onde a progressiva incorporação de rutênio dentro da matrix de platina levou a mudanças estruturais de cúbico de face centrada (fcc), para hexagonal (hcp) com altos conteúdos de rutênio (Figura 27).⁹⁷

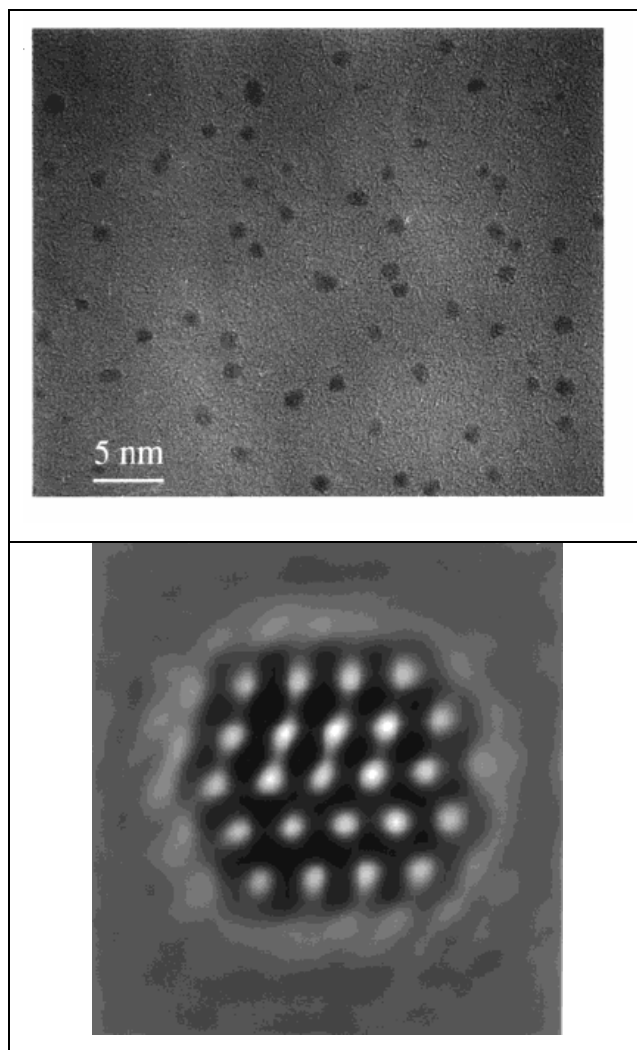


Figura 27. TEM e HRTEM de nanopartículas de Ru/Pt utilizando PVP como agente estabilizador. Figura extraída da referência 97.

Nanopartículas bimetálicas de Co/Pt foram sintetizadas através da reação de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ e $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ com hidrogênio molecular utilizando PVP como agente estabilizador, nanopartículas de Co/Pt em escala nanométrica foram obtidas. A composição das nanopartículas foi determinada pela razão inicial dos dois precursores organometálicos. A caracterização das nanopartículas foi evidenciada por estudos magnéticos, estruturais e espectroscópicos (Figura 28).⁹⁸

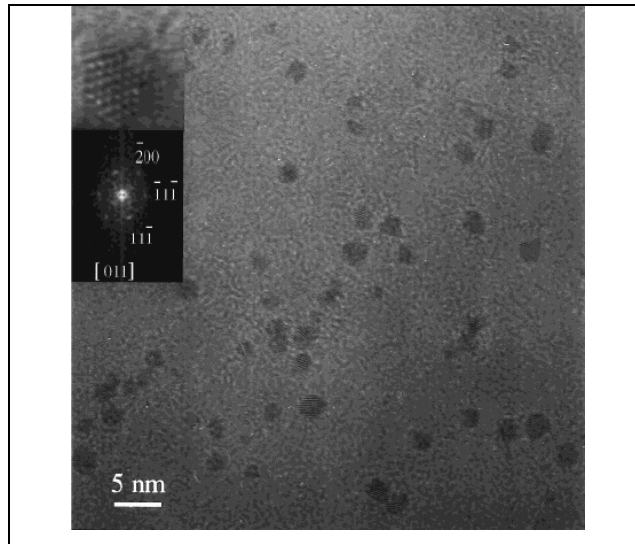


Figura 28. HRTEM de amostra de nanopartículas bimetálicas de $Co_{1.0}Pt_{2.7}$. Figura extraída da referência 98.

A síntese de nanopartículas bimetálicas de Co/Pt em líquido iônico foi realizada utilizando os precursores organometálicos $Pt(acac)_2$ e $Co(acac)_3$. As nanopartículas foram sintetizadas em líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM] $[Tf_2N]$, este líquido iônico foi utilizado devido a sua alta estabilidade térmica. O estudo foi feito com várias concentrações molares dos metais para avaliar as mudanças na estrutura (Figura 29).⁹⁹

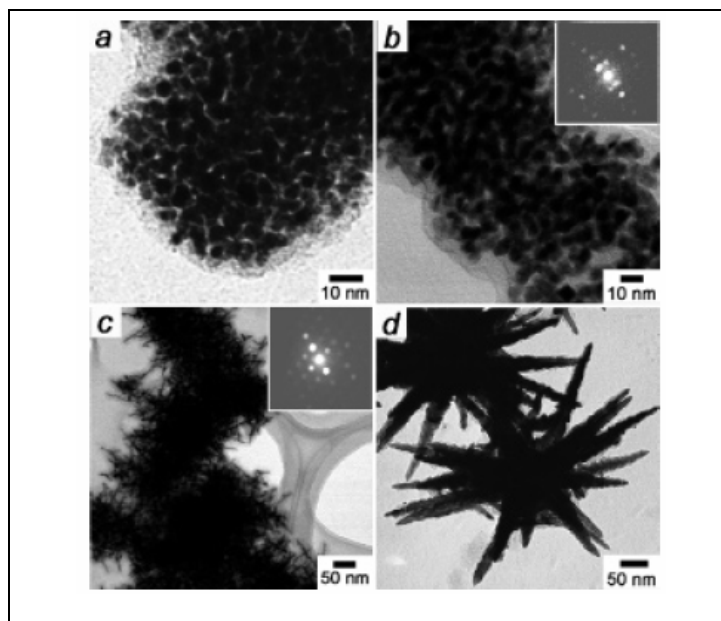


Figura 29. Imagens de TEM de nanomateriais obtidos com diferentes razões molares de $Pt(acac)_2$: $Co(acac)_2$: CTAB: (a) 10:3,3:10 (b) 3,3: 3,3: 10 (c) 3,3: 10:10 e (d) 0,37: 1: 10. Micro EDs de uma nanopartícula individual (b) e nanobastão (c). Figura extraída da referência 99.

Através da utilização de método de redução com poliol foram sintetizadas nanopartículas bimetálicas de Au/Pd, com a redução simultânea de íons de Au e Pd. A estrutura e composição das nanopartículas foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução, difração de raios-x e espectroscopia de raios-x de fotoelétrons.

As nanopartículas formadas apresentaram forma esférica. A técnica de HR-TEM foi utilizada para investigar a estrutura das nanopartículas. A imagem obtida por HR-TEM (Figura 29) mostra claramente que as nanopartículas apresentam uma estrutura “core-shell”, compostas de um grande núcleo de Au com cerca de 9 nm de diâmetro e uma camada superficial de Pd com cerca de 3 nm de diâmetro (Figura 30).¹⁰⁰

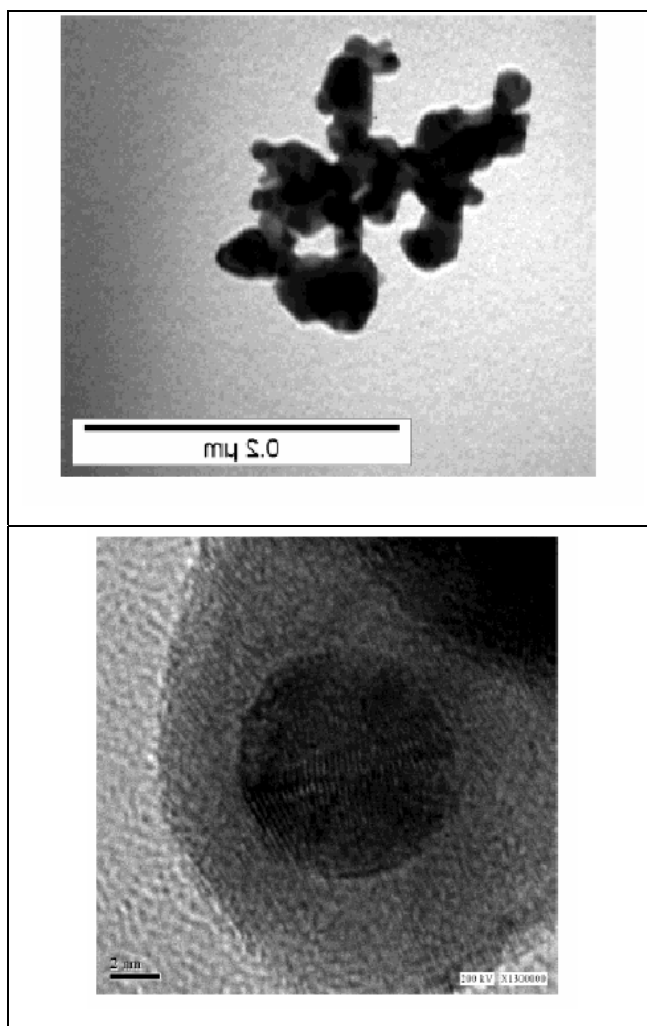


Figura 30. TEM e HRTEM de nanopartículas bimetálicas de Au/Pd com estrutura “core-shell”. Figura extraída da referência 100.

Diferentes métodos de síntese e o ajuste adequado das condições reacionais permitem o controle da configuração final das nanopartículas bimetálicas. A elevada relação área superficial por volume é uma das características intrínsecas dos materiais nanoparticulados.¹⁰¹

Entretanto, do ponto de vista tecnológico, catalisadores nanoparticulados de metais de transição de custo elevado ainda apresentam uma fração muito baixa dos átomos na superfície. A utilização de nanopartículas de metais de transição mais baratos como núcleo de suporte para átomos de metais mais nobres foi recentemente descrita por Son.¹⁰²

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Material e métodos

Os precursores $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ ¹⁰³ e $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ¹⁰⁴ foram preparados por métodos descritos na literatura. O precursor PtO_2 foi adquirido da Strem Chemicals. Os substratos utilizados foram tratados com agentes secantes apropriados, destilados sob argônio e mantidos sob atmosfera inerte com peneira molecular (4Å). As conversões dos substratos foram acompanhadas por cromatografia gasosa e comparadas com tempo de retenção de padrão analítico. As análises cromatográficas foram feitas em um aparelho Shimadzu GC 14-B, com detector tipo FID com uma coluna capilar DB-1 de 30 m com fase estacionária de polidimetilsiloxano. As condições de cromatografia foram as seguintes: temperatura inicial de 50°C, tempo inicial de 10 minutos, rampa de temperatura de 10°C min⁻¹, temperatura final de 250°C, temperatura do detector e injetor 250°C e volume de injeção de 0,2 µL.

As análises de difração de raios-x foram feitas em um difratômetro Philips X Pert MRD com geometria de Bragg-Brentano utilizando um cristal de grafite como monocromador. O equipamento foi operado a 40 kV e 40mA com uma faixa entre 20° e 90°. As partículas de Pt (0) foram analisadas sobre um substrato de vidro.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas usando microscópio JEOL - JEM 1200ExII operando a 120 kV, análises de HRTEM foram realizadas usando microscópio JEOL 2010 operando a 200 kV. O experimento de EDS foi feito no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL - JEM 2010 operando a 200kV. Suspensões de nanopartículas de Pt (0) em líquido iônico foram depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono (300 mesh). A distribuição de tamanho das nanopartículas foi determinada pelo negativo original, digitalizado e expandido para 470 pixel/cm para uma resolução e medida mais precisa. O histograma de distribuição de tamanho foi obtido pela contagem de aproximadamente 300 partículas, assumindo-se a forma esférica para as partículas. O diâmetro das partículas nas micrografias foi medido usando o *programa SigmaScan Pro 5*.

Análises de XPS foram realizadas usando o equipamento ESCALAB VG MkII, equipado com um analisador hemisférico, um ânodo de Al K_α foi usado como fonte. A resolução total foi de 200 meV. O ângulo de detecção de fotoelétrons foi de 45° em relação a superfície da amostra. Amostras para análise foram sintetizadas colocando nanopartículas de Pt (0) em uma fita de carbono condutora.

As análises por SAXS foram realizadas a temperatura ambiente, as amostras foram sintetizadas para as medidas e injetadas com seringa no porta amostras. As amostras colocadas na câmara de amostragem foram seladas com filme de Mylar em ambos os lados e expostas para incidência dos raios-x. As medidas foram feitas com uma geometria de transmissão com $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$. O tempo de exposição para cada amostra foi de 1200s, a distância entre cada amostra e o detector de placas de imagem foi de 963,8 mm. O espectro de 2d de SAXS foi obtido usando uma imagem em lâmina como detector.

Os líquidos iônicos foram preparados de acordo com procedimentos de literatura^{79,105} e armazenados sob atmosfera inerte de argônio com peneiras moleculares (4Å).

4.2. Síntese dos precursores

4.2.1. Síntese do precursor $Pt_2(dba)_3$

Para uma solução de 2,8 g de acetato de sódio e 2,36 g de dibenzilideno acetona (dba) dissolvidos em 60 mL de etanol a 50°C, foi adicionado uma solução de 1,4 g de K_2PtCl_4 dissolvido em 12 mL de água destilada. A suspensão inicial amarelo pálida foi redissolvida e posteriormente a mistura foi aquecida sob refluxo a uma temperatura de 90°C (1 h), ocorrendo a formação de um precipitado violeta escuro. A mistura permanece durante 2 horas para decantar, depois é filtrada e o sólido obtido lavado três vezes com alíquota de 20 mL de água, secado sob vácuo, sendo posteriormente lavado com três alíquotas de 20 mL de hexano e novamente secado sob vácuo.

4.2.2. Síntese do precursor $Pd(acac)_2$

Para uma solução de 12,5 mmol (0,53g) de cloreto de lítio (Merck), 5 mmol (0,89g) de cloreto de paládio (Merck) foi adicionado 10 mL de água destilada, o sistema foi mantido sob agitação e fez-se um leve aquecimento para a total dissolução dos reagentes. Ocorreu a formação de uma solução marrom-escuro. Posteriormente foi adicionado 2,5 mmol de excesso de LiCl (25% em excesso), a fim de garantir o consumo total do $PdCl_2$.

A uma mistura de 2,5 mL de acetilacetona (acacH) (Merck) e 10 mL de $Li_2[PdCl_4]$ (0,5 mol/L) foi adicionado 4 mL de uma solução aquosa de NaOH (5 mol/L) ocorrendo a

imediate formação de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado e lavado com porções de água, metanol e éter sucessivamente.

Em seguida foi solubilizado em diclorometano (Merck) e filtrado para a retirada de material insolúvel. O solvente foi evaporado sob vácuo, resultando 1,08 g de um sólido amarelo-alaranjado.

4.3. Síntese dos líquidos iônicos

4.3.1. Síntese do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆)

Metano sulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (109,9g; 470 mmol), hexafluorofosfato de sódio (90,7g; 493 mmol) e água destilada (250 mL) foram misturados e agitados durante 30 minutos. Posteriormente a fase aquosa foi descartada e foi adicionado excesso de hexafluorofosfato de sódio (4,3 g; 23 mmol) e água destilada (40 mL) com a reação permanecendo por mais 15 minutos sob agitação. Diclorometano (250 mL) foi utilizado para extrair o líquido iônico e a fase orgânica foi secada com carbonato de sódio. A fase orgânica foi filtrada em coluna contendo alumina e celite. O solvente foi removido sob vácuo resultando em 1-*n*-butil-3-imidazólio hexafluorofosfato como um líquido incolor (126,9 g; 95% de rendimento).

4.3.2. Síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)

Uma mistura contendo metano sulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (82,0 g; 350 mmol), tetrafluoroborato de sódio (42,5 g; 387 mmol) e água destilada (75 mL) foi agitada por 30 minutos. A fase aquosa foi removida, e para a fase remanescente (líquido iônico) foi adicionado excesso de tetrafluoroborato de sódio (3,0 g; 27,3 mmol) e água destilada (5 mL). A agitação foi restabelecida e permaneceu por 15 minutos. Diclorometano (200 mL) foi adicionado ao sistema para ocorrer a separação de fases. A fase orgânica foi secada utilizando-se carbonato de sódio e filtrando em coluna contendo alumina e celite. Após a

filtração, o solvente foi removido sob vácuo resultando no líquido iônico 1-*n*-butil-3-imidazólio tetrafluoroborato (61,3 g; 79% de rendimento).

4.3.3. Síntese do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CF₃SO₃)

Uma solução aquosa de trifluorometanosulfonato de sódio foi preparada pela lenta adição de ácido trifluorometanosulfônico (34,5 g; 230 mmol) a uma solução de hidróxido de sódio (9,2 g; 230 mmol; dissolvido em 28 mL de água). O pH da solução foi ajustado para 6-7 com ácido trifluorometanosulfônico ou hidróxido de sódio, metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (47,0 g; 200 mmol) foi adicionado e a mistura resultante foi agitada vigorosamente por 30 minutos. A água foi removida sob pressão reduzida (70°C, 40 mmHg) e diclorometano (200 mL) foi adicionado ao resíduo semi-sólido. A fase orgânica foi separada, secada com carbonato de sódio e filtrada em coluna contendo alumina básica (3 cm). O solvente foi removido sob pressão reduzida resultando no líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (53,0 g; 92% de rendimento).

4.4. Procedimentos Experimentais Gerais

As reações de hidrogenação foram realizadas em reator Fischer-Porter modificado, com entrada para adicionar o substrato ou o líquido iônico e para retirada das amostras para análise cromatográfica. A pressão de hidrogênio foi mantida constante a 4 atm e a temperatura constante de 75°C. A evolução da reação foi acompanhada pelo consumo do hidrogênio contido num reservatório acoplado simultaneamente ao reator Fischer-Porter (Figura 31) e a um sistema de monitoramento com um transdutor de pressão Novus Field Logger, conectado a um computador. Os dados foram coletados pelo software FieldChart Novus e as curvas de conversão plotadas com ajuda do programa Microcal Origin 5.0. A conversão do substrato foi acompanhada por análise cromatográfica.



Figura 31. Sistema reacional (esquerda) e reator Fischer-Porter (direita) utilizados na síntese de nanopartículas e em reações de hidrogenação catalítica.

4.5. Síntese das nanopartículas

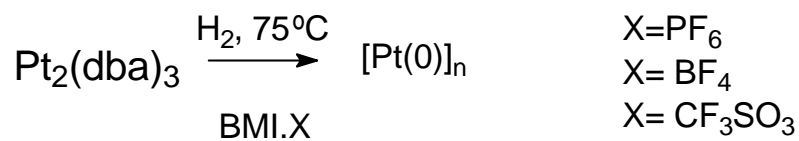
4.5.1. Formação e isolamento das nanopartículas de Pt (0) nos líquidos iônicos $BMI.PF_6$, $BMI.BF_4$ e $BMI.CF_3SO_3$

A síntese das nanopartículas de Pt (0) foi realizada em reator Fischer-Porter modificado com entrada para colocar o substrato. Os precursores $Pt_2(dba)_3$ e PtO_2 foram utilizados nas reações de hidrogenação nas concentrações 1/250 (razão catalisador substrato), posteriormente foram dissolvidos em 3 mL de diclorometano seguido de adição de 1 mL do líquido iônico (Esquema 10). O diclorometano foi removido através de pressão reduzida (0,1 mbar) a temperatura ambiente por 10 minutos.

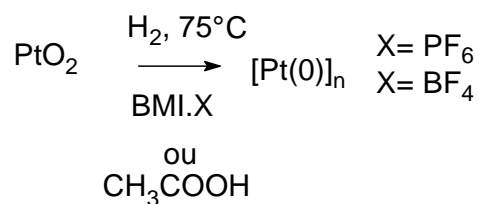
O sistema foi imerso em óleo de silicone e mantido a $75^\circ C$ sob agitação constante e 4 atm de pressão de hidrogênio molecular foram admitidas ao sistema. A temperatura foi mantida constante com um controlador digital (ETS-D4 IKA) mergulhado no banho de silicone. Após 1h 30min ocorreu o escurecimento da mistura com o precursor $Pt_2(dba)_3$. Para o precursor PtO_2 foi adotado o mesmo procedimento e a redução ocorreu em 30 minutos.

As soluções pretas obtidas com os diferentes precursores (Figura 32), foram centrifugadas a 3500 rpm por 3 minutos e lavadas com acetona por 3 vezes para retirada do

líquido iônico. A solução sobrenadante foi removida e o sólido preto residual secado sob pressão reduzida.



ou



Esquema 10. Esquema reacional de formação das nanopartículas de Pt (0) em líquidos iônicos e em ácido acético.

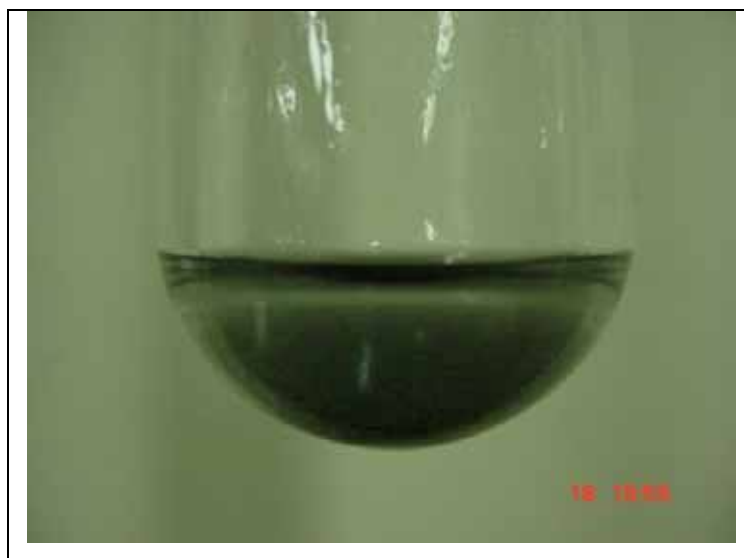
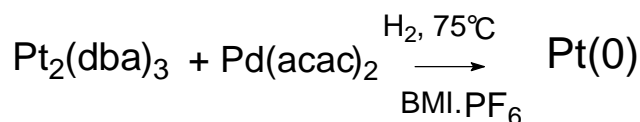


Figura 32. Síntese das nanopartículas de Pt (0) a partir da decomposição do precursor organometálico $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ em líquido iônico a 75°C e 4 atm H_2 , pode-se observar a boa dispersão das nanopartículas no líquido iônico.

4.5.2. Formação e isolamento das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) em líquido iônico BMI.PF₆

A síntese das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) foi realizada em reator Fischer-Porter modificado com entrada para colocar o substrato. Foram adicionadas quantidades calculadas dos respectivos precursores Pt₂(dba)₃ e Pd(acac)₂ para obter-se nanopartículas nas concentrações desejadas (100% Pd, 80% Pd, 60% Pd, 50% Pd, 40% Pd, 20% Pd, 100% Pt), utilizando-se um total de 3 mmol dos precursores. Os precursores foram dissolvidos em 3 mL de etanol seguido da adição de 3 mL de líquido iônico. O etanol foi removido através de pressão reduzida (0,1 mbar) a temperatura de 100°C por 30 minutos. O sistema foi imerso em óleo de silicone e mantido a 75°C sob agitação constante e 4 atm de pressão de hidrogênio molecular foram admitidas ao sistema. A temperatura foi mantida constante com um controlador digital (ETS-D4 IKA) mergulhado no banho de silicone. Após 30 min ocorreu o escurecimento da mistura. A solução preta obtida foi centrifugada a 3500 rpm por 3 minutos e lavada com acetona por 3 vezes para retirada do líquido iônico. A solução sobrenadante foi removida e o sólido preto residual secado sob pressão reduzida (Esquema 11).



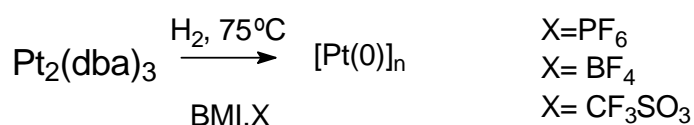
Esquema 11. Esquema reacional de formação das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) em líquido iônico BMI.PF₆.

4.5.3. Formação de nanopartículas de Pt (0) in situ

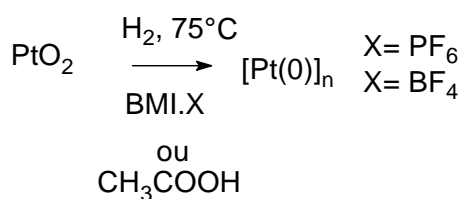
Em um reator Fischer-Porter modificado foi adicionado a quantidade desejada dos precursores [(Pt₂(dba)₃, PtO₂], de acordo com a razão [substrato/catalisador] determinada (foram utilizadas as razões 1/4000, 1/1000 e 1/250) e 1 mL do líquido iônico a ser estudado (BMI.PF₆, BMI.BF₄ ou BMI.CF₃SO₃). Subseqüentemente foi adicionado ao sistema, o substrato a ser hidrogenado (cicloexeno) na concentração determinada e o sistema foi mantido sob 6 atm de hidrogênio e a 75 °C sob agitação constante. Para o monitoramento da conversão do substrato foram realizadas medidas através da queda de pressão de hidrogênio e análise por

cromatografia gasosa. A técnica adotada como padrão foi a de controle através da queda de pressão, pois além de obter um maior número de pontos, não requer a retirada de alíquotas para análise, facilitando assim, a operabilidade do sistema. Após o término da reação, o produto contido na fase superior foi isolado por decantação e analisado por cromatografia gasosa (CG), espectrometria de massas (CG-EM) e Ressonância Magnética de Hidrogênio (RMN ^1H).

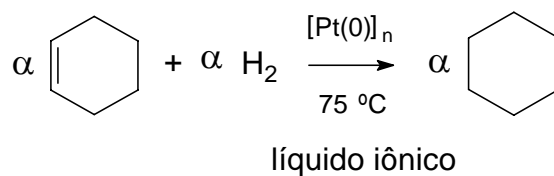
Formação do catalisador:



ou



Hidrogenação paralela de cicloexeno:



4.6. Reações de hidrogenação

4.6.1. Reações de Hidrogenação com nanopartículas redispersas em líquido iônico

Em um reator Fischer-Porter modificado foi adicionado 1 mL do líquido iônico desejado (BMI.PF₆, BMI.BF₄ ou BMI.CF₃SO₃) seguido da adição das nanopartículas de Pt (0) isoladas conforme descrito na seção experimental (4.4). A esta nova dispersão coloidal foi adicionado o substrato a ser hidrogenado. O sistema foi mantido à temperatura de 75°C sob agitação constante e 4 atm de hidrogênio molecular. A conversão do sistema foi monitorada através da queda de pressão de hidrogênio. Os produtos foram isolados e analisados por CG, CG-EM e RMN ¹H.

4.6.2. Reações de Hidrogenação com nanopartículas em Sistema sem Solvente

As nanopartículas de Pt (0) sintetizadas e isoladas conforme o procedimento descrito na seção experimental (seção 4.4) foram adicionadas ao reator Fischer-Porter modificado seguido da adição do substrato a ser hidrogenado na concentração desejada (Figura 33). A este sistema foram admitidas 4 atm de hidrogênio molecular a uma temperatura de 75°C sob agitação constante e monitoramento. Os produtos foram obtidos por decantação e caracterizados por CG, CG-EM e RMN ¹H.



Figura 33. Síntese de nanopartículas de Pt (0) em meio sem solvente. No final da reação de hidrogenação pode-se observar a aglomeração metálica.

4.6.3. Reações de Hidrogenação com nanopartículas em Sistema Homogêneo

As nanopartículas isoladas, sintetizadas como descrito na seção experimental (4.4), foram dispersas em acetona (3 mL) e colocadas em um reator Fischer-Porter e posteriormente o substrato foi adicionado. O reator foi colocado em banho de silicone 75°C e gás hidrogênio foi admitido ao sistema a pressão de 4 atm. Os produtos orgânicos foram recuperados por decantação e filtração.

4.7. Caracterização das nanopartículas de Pt (0) e Pd/Pt (0)

As nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ foram analisadas por técnicas de TEM, HRTEM, XRD, EDS, SAD, XPS e SAXS. As nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆, foram analisadas por técnicas de XRD, SAD, TEM e EDS.

4.7.1. Difração de Raios-x de pó (XRD)

A análise experimental por XRD é composta por uma fonte de raios-x monocromática, um colimador de feixe de radiação, um detector e um goniômetro para medidas de ângulo de incidência e reflexão da radiação sobre a amostra.

Quando a radiação atinge um determinado plano com orientação adequada, está será sucessivamente refletida pela estrutura periódica deste plano. Entretanto, o caminho percorrido pela radiação refletida, não será o mesmo. Como o comprimento de onda, λ , da radiação usada é da ordem das distâncias entre planos (d), a diferença de caminho percorrido pode coincidir com o valor do λ . Quando isto ocorre, tem-se uma interferência construtiva e a radiação é detectada. A obtenção da interferência construtiva está relacionada com o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra, conhecida como equação de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda e d a distâncias entre planos.

Como resultado da análise de XRD, obtém um difratograma com o registro de intensidade da radiação em todos os ângulos de análise, sendo que nos ângulos em que a condição de Bragg é satisfeita, registram-se picos.

A interpretação do difratograma consiste em identificar os índices de Miller dos planos correspondentes a cada valor de d obtido. Como cada retículo de Bravais apresenta um conjunto característico de planos, teoricamente é possível fazer sua identificação. Na identificação do sistema cristalino é necessário considerar os valores dos vetores a , b e c , e dos ângulos α , β e γ . Para cada sistema cristalino há uma equação que relaciona o valor de d às variáveis e aos índices de Miller dos planos característicos do sistema.

Para sistema cúbico $a=b=c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ a equação é relativamente simples, entretanto para outros sistemas cristalinos menos simétricos, em que há um número de variáveis maior, as equações tornam-se mais complexas.^{106,107,108}

O espectro de raios-x típicos de nanomateriais consiste em picos de Bragg provenientes da componente cristalina. As posições e intensidade relativas dos picos de Bragg identificam a estrutura, a composição e o grau de textura das fases cristalinas. A largura do pico está relacionada com a cristalinidade do material, isto é, com os tamanhos de grão e as distorções na rede. Estas informações podem ser obtidas a partir dos espectros experimentais de várias maneiras. É muito comum encontrar na literatura parâmetros de rede obtidos a partir da posição de um único pico de Bragg, tamanhos de grão obtidos a partir da largura meia-altura de um pico ou então a composição atômica de uma solução sólida metálica obtida aplicando-se a lei de Vegard. Por ser de simples aplicação, a fórmula de Scherrer,¹⁰⁹ relaciona a largura meia-altura β de um pico de difração com o tamanho médio dos grãos cristalinos na direção perpendicular ao conjunto de planos difratados $L = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta}$, onde L é o diâmetro

médio das nanopartículas, β é a largura da banda medida na metade da altura do pico de difração, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto $\{h k l\}$ de planos, λ é o comprimento de onda da radiação CuK_α (1,5406 Å) e $K = 0,893$ é uma constante para partículas ou grãos esféricos.

Essa fórmula não considera a existência de uma distribuição de tamanhos e o efeito de possíveis distorções na rede cristalina, pois assume que o alargamento do pico é devido à pequena dimensão dos cristais. Nos casos em que essa hipótese se confirma, o tamanho médio não depende da ordem de difração. Para essa aplicação a largura β do pico experimental é

corrigida quanto ao efeito instrumental medindo-se a largura β de um pico de uma amostra padrão e usando-se relações que assumem determinadas formas analíticas para os perfis de difração, os quais raramente correspondem aos perfis observados experimentalmente.

Estes métodos diretos fornecem boas estimativas, embora sujeitas a erros que poderiam ser evitados aplicando-se outros métodos mais elaborados, como o método de Rietveld, conforme mencionado a seguir.

O método de Rietveld baseia-se na simulação teórica do espectro completo de XRD a partir de um modelo onde se assume a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede, levando em conta toda estrutura cristalina do composto estudado. Para isto, devemos partir de um modelo cristalino que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado é gerado com base neste modelo. O espectro simulado é ajustado ao espectro experimental em um procedimento numérico onde vários parâmetros estruturais (parâmetro de rede, orientação preferencial, fator de temperatura) são refinados, além de que refletem as condições experimentais (geometria utilizada, posicionamento incorreto da amostra, etc.). A confiabilidade dos parâmetros estruturais obtidos dessa maneira é muito maior, pois utiliza-se o espectro experimental completo em vez de um único pico de Bragg.^{110,111,112,113,114}

Uma das funções mais usadas para ajustar os picos difratados, apresentando bons resultados, é a função pseudo-Voigt, essa função é a combinação linear das funções gaussiana e lorentziana. As indexações das reflexões de Bragg e o refinamento estrutural das nanopartículas foram obtidas utilizando o programa FULLPROF¹¹⁵ (o qual é usado para realizar refinamentos de Rietveld, através de padrões gerados por difração de neutrons ou raios-x, coletados com passo de contagem constante em 2θ).

4.7.1.1. Medidas de Difração de Raios-x (XRD)

As análises de difração de raios-x foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica-UFRGS (CME-UFRGS) em um difratômetro Philips X'PERT MRD, com geometria de Bragg-Brentano utilizando um cristal de grafite como monocromador. O equipamento foi operado a 40 kV e 40mA com uma faixa entre 20° a 90°. As nanopartículas foram depositadas em uma placa de vidro para realizar a análise nas condições descritas acima.

4.7.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A TEM é uma das técnicas mais usadas na caracterização de nanopartículas. Para a análise da morfologia, do arranjo atômico e de defeitos de materiais. Esta técnica da informações visuais direta do tamanho, forma e dispersão das partículas, revelando informações da composição, estrutura interna e morfologia destas partículas. No caso de nanopartículas, quando operado no modo convencional, o microscópio é usado na determinação do tamanho médio e da forma das mesmas, enquanto imagens de alta resolução revelam detalhes a nível atômico.

A TEM consiste Basicamente de um canhão, que gera um feixe de elétrons de alta energia, 100–400 keV ($\lambda = 0,01-0,004$ nm); um conjunto de lentes condensadoras (C_1 , C_2 e C_3), que transmitem o feixe até a amostra; lente objetiva, que recombina os feixes difratados e transmitidos para a formação da imagem; e um conjunto de lentes intermediárias que projetam a imagem em uma tela ou detector. Este sistema de lentes torna possível reduzir a secção transversal do feixe, o qual é usado para iluminar a área de interesse na amostra. Uma função importante do sistema de iluminação é o alinhamento do feixe eletrônico e a possibilidade de variação do seu ângulo de incidência com respeito ao eixo ótico da lente objetiva. A recombinação dos feixes difratados e transmitidos com diferentes intensidades resulta na diferença de contraste da imagem formada. O contraste de fase resulta da interação entre feixes que percorrem regiões adjacentes da amostra, entre as quais haja diferenças de fase provocadas por variações de espessura. O estudo da interação entre a radiação e a matéria indica uma variação de intensidade periódica com a espessura da amostra, e com sua estrutura cristalina. Finalmente, uma vez que o comprimento de onda dos elétrons corresponde à distância interatômica nos sólidos, a difração se apresenta como fenômeno de importância^{116,117,118,119}.

A difração de elétrons é rotineiramente conduzida em uma análise de microscopia eletrônica de transmissão para obter informações adicionais como a estrutura cristalina, hábito cristalino e orientação molecular. Os resultados obtidos podem ser comparados aos providenciados pela difração de raios-x, sendo que a grande diferença está na quantidade de amostra empregada na análise.

Com o foco correto e ampliações adequadamente selecionadas, os elétrons criam uma imagem projetada da amostra na tela fluorescente, sendo esta imagem registrada em uma chapa fotográfica ou câmara CCD contidos no microscópio. As micrografias obtidas com a

difração de elétrons utilizando a TEM podem ser digitalizadas e comparadas com projeções teóricas, bastando sobrepor os padrões de difração teóricos e experimentais^{120,121}. A composição qualitativa pode ser elucidada com a ajuda de EDS. Para que uma amostra possa ser analisada por TEM é necessário que ela seja muito fina (com alguns nanômetros de espessura), limpa, condutora e estável sob a ação do feixe. É importante, ainda, que a amostra de TEM seja representativa.

4.7.2.1. Medidas de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de TEM foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica-UFRGS (CME) utilizando o microscópio JEOL - JEM 1200ExII operando a 120 kV. Análises de HRTEM foram obtidas no CME-UFRGS usando o Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL - JEM 2010 operando a 200kV. A análise qualitativa foi realizada por um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL - JEM 2010 operando a 200kV.

A concentração da solução influencia fortemente o número de camadas de nanopartículas depositadas e deve ser otimizada para que se obtenha imagens que permitam a determinação da distribuição de tamanhos. As suspensões de nanopartículas analisadas em líquido iônico foram diluídas no respectivo líquido (1/10) e a nova solução foi colocada sob uma grade de cobre (300 mesh) recoberto com carbono e cuidadosamente raspados horizontalmente (em relação a grade) para que houvesse a formação de um filme extremamente fino, possibilitando uma melhor visualização no microscópio.

Observando várias regiões de uma amostra adquirem-se imagens que são usadas na determinação do diâmetro médio das nanopartículas. A distribuição de tamanho das nanopartículas foi determinada pelo negativo original, digitalizado e expandido para 470 pixel/cm para uma resolução e medida mais precisa. O histograma de distribuição de tamanho foi obtido pela contagem de aproximadamente 300 partículas. O diâmetro das partículas nas micrografias foi medido usando o programa SigmaScan Pro 5.

4.7.3. Espalhamento de Raios-x a baixo ângulo (SAXS)

A técnica de SAXS é bem estabelecida para o estudo da morfologia de multifases e esta relacionada com a heterogeneidade na densidade eletrônica da amostra. Através desta

técnica é possível registrar a contribuição de todos os centros espalhadores em função do vetor espalhamento q . O módulo desse vetor, que está relacionado com a transferência de momento durante os espalhamentos elásticos, é definido como:

$$q = 2\pi/\lambda (S - S_0)$$

Equação 18

E também pela equação:

$$q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$$

Equação 19

Onde $(S - S_0)$ é a diferença entre os vetores das ondas espalhada e incidente, λ é o comprimento de onda incidente, o qual foi de 1,608 Å e 2θ o ângulo de espalhamento.

As deduções geométricas da Equação 18 e da Equação 19 são mostradas na Figura 34.

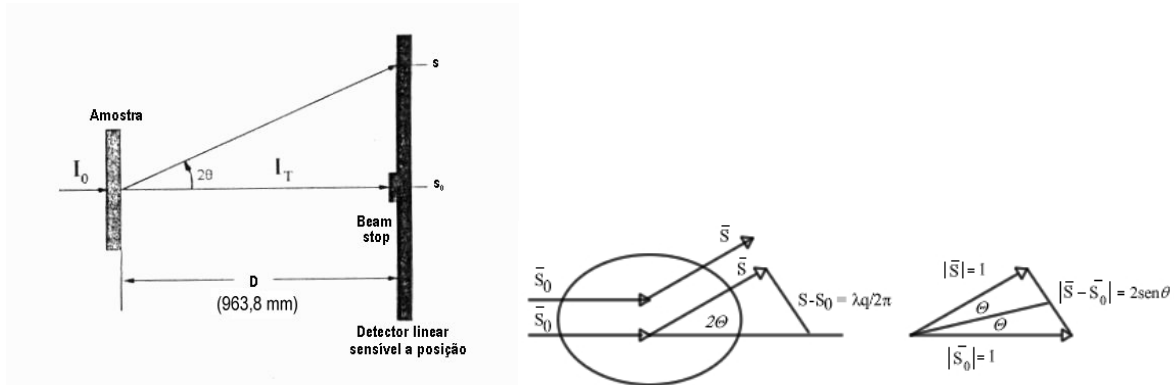


Figura 34. Desenho esquemático do espalhamento de raios-x por uma partícula.

Como o λ usado é da ordem das distâncias interatômicas, o espalhamento a baixos ângulos está relacionado a uma periodicidade grande, dando informações sobre a estrutura da matéria em uma escala muito maior. SAXS é portanto, uma técnica de baixa resolução na qual distâncias interatômicas em geral não são percebidas.

Durante a aquisição dos resultados, cada curva de espalhamento deve ser normalizada pela respectiva intensidade primária, NI_0 (contagem do número de fótons, que tende a cair com o tempo). Em geral, além da intensidade incidente I_0 , monitora-se simultaneamente a intensidade transmitida I_T , para a determinação experimental do fator de Absorção $A = I_0/I_T$. Após a aquisição dos dados, realizam-se as correções necessárias, antes que a curva de espalhamento possa ser utilizada para o estudo do sistema.

Assim, a curva corrigida quanto a absorção, flutuações do feixe incidente, tempo de aquisição e espalhamento parasita, é dada por:

$$I(q) = \left(\frac{I'_a \cdot A}{NI_{0a}} - \frac{I'_p \cdot 1,0}{NI_{0p}} \right)$$

Equação 20

onde, A= a atenuação, que significa o quanto a amostra absorveu, I'_a = corresponde a intensidade da amostra; NI_{0a} = corresponde a contagens de fótons para a amostra; I'_p = corresponde a intensidade do parasita; NI_{0p} = corresponde a contagens de fótons para o parasita.

A curva resultante apresenta um espalhamento centro-simétrica, e portanto considera-se apenas a região $q > 0$. Esta curva apresenta ainda um espalhamento de *background*, que pode ser aproximado por uma linha horizontal. O espalhamento de *background* (líquido iônico) e o feixe incidente primário são medidos a partir da amostra sem nanopartículas e então calculados pela subtração das intensidades espalhadas desta amostra pelas nanopartículas em suspensão no líquido iônico^{122,123,124,125,126}.

Depois de realizada as correções, os dados de SAXS são expressos em termos da intensidade espalhada, $I(q)$ e do espalhamento, q . O pico em $I(q)$ dá uma indicação geral da estrutura periódica no sistema. Em um gráfico $I(q) \times q$ (Figura X), obtém-se a localização do pico máximo, $q_{máx}$, onde o $q_{máx}$ está relacionado pela lei de Bragg para determinação do período longo, L. O período longo (L), pode ser definido como o espaçamento de Bragg correspondente ao máximo de intensidade espalhada ($q_{máx}$) de acordo com a Equação 21 e a Equação 22.

$$2L \sin\theta^\circ = n\lambda$$

Equação 21

$$L = 2\pi / q_{máx}$$

Equação 22

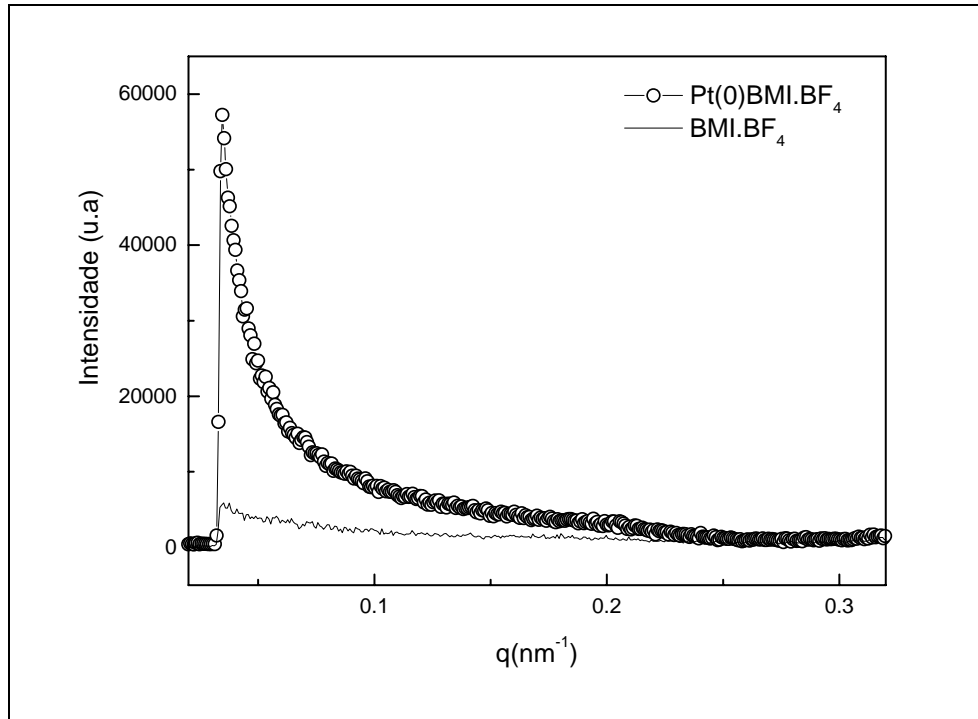


Figura 35. Espectro padrão de SAXS para o líquido iônico puro BMI.BF₄ e nanopartículas de Pt (0) dispersas em líquido iônico BMI.BF₄.

Quando o pico máximo é de difícil visualização os dados podem ser analisados dando um espaçamento de Bragg unidimensional pela aplicação da correção de Lorentz, o qual é obtida a partir da multiplicação da intensidade espalhada $I(q)$ por q^2 versus q , obtendo-se o gráfico $I(q)q^2 \times q$.

O procedimento para determinação do período longo é baseado em um modelo semi-cristalino unidimensional, compreendendo uma fase desordenada e outra cristalina. Este modelo foi adotado em nossos cálculos uma vez que apresentamos um sistema de duas fases representado pelo líquido iônico como uma fase semi-ordenada e as nanopartículas de platina representando a fase ordenada.¹²⁷

Desta forma, informações detalhadas sobre a morfologia das nanopartículas e do líquido iônico foram obtidas utilizando este modelo. A partir deste modelo foi possível analisar o perfil de espalhamento das curvas de SAXS analisado via a combinação da função correlação, $\gamma(r)$ e a função distribuição de interface $g(r)$.¹²⁸

A $\gamma(r)$ é a medida das densidades eletrônicas o qual é definida como a transformada de Fourier do perfil de espalhamento nas medidas de SAXS pela Equação 23^{129,130}.

$$\gamma(r) = \frac{\left(\int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qr) e^{-\sigma^2 q^2} dq \right)}{Q}$$

Equação 23

A função correlação é dependente de I_b , K_p e σ . Onde I_b é definido como o espalhamento líquido, ou seja, a contribuição do espalhamento das densidades de flutuações térmicas na fase semi-ordenada. σ está relacionado com a espessura da interface (nanocristal-líquido iônico) e a constante de porod, K_p , está relacionada com a área de interface por unidade de volume e com o coeficiente angular, representando a inclinação da reta, I_b . $I(q)$ é expresso como a intensidade espalhada em uma escala relativa, r é a coordenada ao longo do qual a distribuição de densidade eletrônica é medida. Os valores obtidos para I_b , K_p e σ não são exatos devido a ausência de um verdadeiro regime de porod nos dados de espalhamento. Contudo, a escolha de K_p e σ não afeta de forma representativa a obtenção final da função correlação.

O gráfico $I(q)q^4 \times q^4$ foi utilizado para calcular as constantes obtidas na lei de Porod K_p e I_b , onde os parâmetros estimados serão o coeficiente linear representando a constante de porod K_p , o qual está relacionada com a área de interface por unidade de volume e o coeficiente angular, representando a inclinação da reta I_b , definido como o espalhamento líquido, ou seja, a contribuição do espalhamento das densidades de flutuações térmicas na fase desordenada.¹³¹ Uma análise de regressão da parte linear da curva fornece valores de K_p e I_b , logo o I_b deve ser subtraído dos dados de intensidade bruta antes da correção de Lorentz, o período longo L e invariante Q são calculados. Após faz-se necessário o gráfico $\ln(I(q)-I_b)q^4 \times q^2$ para refinar o valor de K_p e estimar o σ^2 o qual deve ser utilizado na função correlação. σ^2 foi obtido a partir das análises de regressão linear e o K_p foi refinado ao expoente do intercepto, esse termo exponencial corrigido é a contribuição da interface nanocristal-líquido iônico.¹³²

A função distribuição de interface $g(r)$ é a transformada de Fourier da função interface $G(q)$, ou seja, a segunda derivada da função correlação $g(r)=\gamma''(r)$ definida pela Equação 24, o qual representa a probabilidade de distribuição de encontrar duas interfaces entre um nanocristal e a região adjacente ao líquido iônico para uma distância r .

$$g(r) = \frac{\partial^2(\gamma(r))}{\partial r^2} = \frac{\left(\int_0^{\infty} G(q) \cos(qr) e^{-\sigma^2 q^2} dq \right)}{Q}$$

$$G(q) = K - (I(q)q^2)q^2 e^{-\sigma^2 q^2}$$

Equação 24

Pela Equação 23 o período longo L , pode ser estimado como a posição do primeiro máximo na função correlação. Estes valores representam a mais provável distância entre os centros espalhadores de dois clusters de líquidos iônicos adjacentes ou entre dois cristais adjacentes dispersos em líquido iônico. De outro modo, à distância L_m pode ser determinada como duas vezes a posição do primeiro mínimo na função correlação, a qual é interpretada como a mais provável distância entre os centros espalhadores de um cristal e sua região de desorientação adjacente (líquido iônico), como mostra a Figura 36a. Se o nanocristal disperso no líquido iônico forma um cristal unidimensional ideal, os valores de L e L_m (duas vezes este valor) devem coincidir. Contudo, se este super-cristal não é ideal ou apresenta algum tipo de defeito, a posição de máximo L e mínimo L_m na função correlação podem ser levemente diferentes. Como consequência, diferentes valores de período longo L podem ser obtidos por estes dois métodos.^{129,132}

Na função distribuição interface $g(r)$ por meio da Equação 24, o período longo L é definido como o primeiro mínimo e o primeiro máximo pode ser estimado como a espessura da fase desordenado do líquido iônico em torno de duas partículas adjacentes L_M , como mostra a Figura 36b. Como pode ser verificado ambas funções correlação e de distribuição de interface são normalizadas pelo invariante Q , os quais são independentes do tamanho e da forma das heterogeneidades estruturais. Q representa as diferenças de densidade eletrônica entre as duas fases e foi calculada a partir da área abaixo a curva Lorenziana $I(q)q^2 \times q$ definida por:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq$$

Equação 25

A aplicação das funções correlação e de distribuição de interface são válidas desde que o perfil de espalhamento nas medidas de SAXS estejam na faixa de $(0,1 \text{ nm}^{-1} < q < 2,5 \text{ nm}^{-1})$, isto deve ser extrapolado para valores baixos e altos de q . A extrapolação para valores altos de q foi realizada de acordo com a lei de Porod.

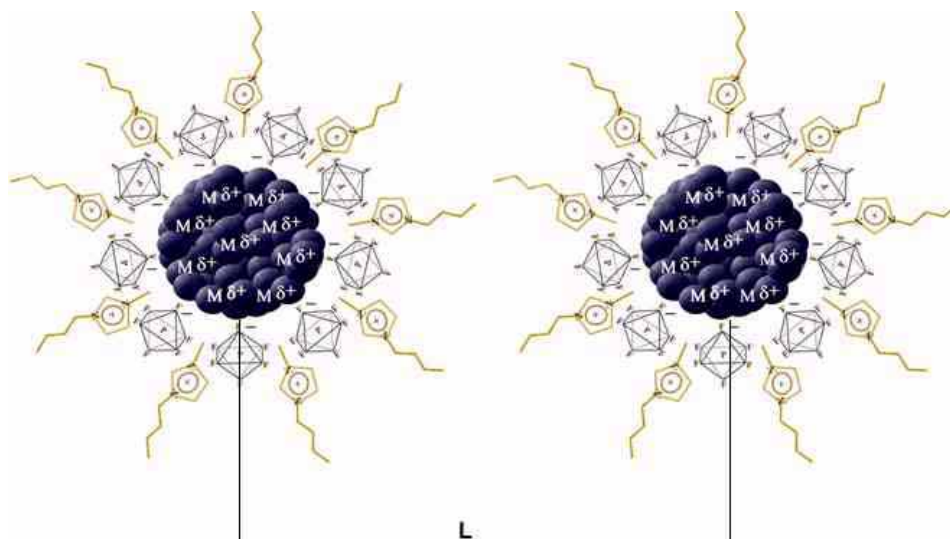


Figura 36. Ilustração esquemática do modelo proposto de estabilização das nanopartículas de Pt (0) pelo líquido iônico, onde L representa a mais provável distância entre os centros de gravidade entre dois cristais adjacentes.

4.7.3.1. Medidas de Espalhamento de Raios-x a Baixo Ângulo (SAXS)

As análises por SAXS foram realizadas a temperatura ambiente, as amostras foram sintetizadas imediatamente para as medidas e injetadas com seringa no porta amostras. As amostras colocadas na câmara de amostragem foram seladas com filme de Myler em ambos lados e dispersas para incidência dos raios-x. As medidas foram feitas com uma geometria de transmissão com $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$. O tempo de exposição para cada amostra foi de 1200s, e a distância entre cada amostra e o detector foi de 963,8 mm. O espectro de 2d de SAXS foi obtido usando uma imagem em lâmina como detector. As análises foram realizadas no LNLS.

4.7.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-x (XPS)

A técnica de XPS caracteriza-se pela incidência de fótons gerados por uma fonte de raios-x sobre uma amostra, da qual elétrons são ejetados devido ao efeito fotoelétrico e sua energia cinética pode então ser medida. Para que o efeito fotoelétrico ocorra, é necessário que os fótons tenham uma energia mínima, a qual será totalmente absorvida pelo fotoelétron no processo de emissão. Assim sendo, o conhecimento da energia dos fótons ($h\nu$) e da energia com que os elétrons são ejetados (energia cinética KE), faz com que se possa calcular, através da conservação de energia, a energia de ligação do elétron na amostra (BE), onde BE é a diferença de energia entre o nível em que se encontrava o elétron e o nível de Fermi (E_F), definido pela Equação 26.

$$BE + \phi_a = h\nu - KE$$

Equação 26

Onde ϕ_a é a diferença entre a energia de vácuo (E_v) e o nível de Fermi na amostra (E_F). A BE de um sinal em um espectro de XPS está relacionada ao nível eletrônico de um elemento ionizado na amostra durante o processo de fotoemissão e ao ambiente químico em que este se encontra. O número de fotoelétrons está relacionado diretamente com a concentração do átomo emissor.

Com a técnica de XPS é possível identificar todos os elementos presentes em uma amostra em concentrações maiores que 0,1-1% atômico, com exceção de H e He, para os quais a seção de choque de ionização com raios-x é muito pequena.

Para a obtenção de valores precisos de BE é necessária a determinação precisa da energia cinética (KE) dos fotoelétrons com a utilização de um referencial energético adequado. No caso de amostras condutoras, o espectrômetro e a amostra são usualmente aterrados, nivelando assim, o nível de Fermi de ambos a um mesmo valor de energia. Através deste procedimento, é necessário conhecer apenas, para a obtenção do valor de BE , a função trabalho do espectrômetro (ϕ_e), e não mais a ϕ_a (indicado na Figura 37)

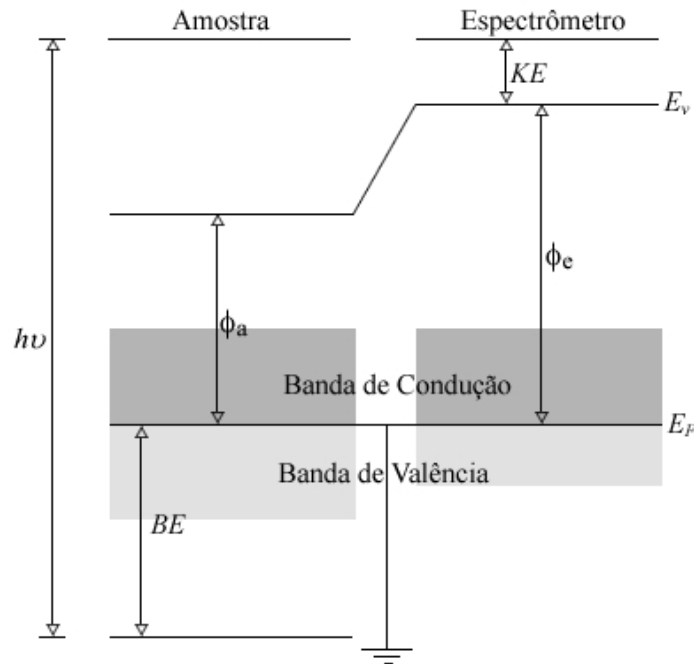


Figura 37. Diagrama de energia de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de forma que a medida de BE dependa da função trabalho (ϕ_e) do espectrômetro.

O valor de ϕ_e é obtido comparando-se os espectros de amostras padrões com os valores de BE presentes na literatura. Para a análise de materiais isolantes, existe a possibilidade de carregamento da amostra devido à emissão dos fotoelétrons. Isso pode ser evitado utilizando-se uma fonte de elétrons de baixa energia (<20 eV), de maneira a compensar a carga positiva da amostra. Pode-se também, calcular a BE com um sinal de um padrão que esteja no mesmo potencial da amostra; é comum utilizar a posição em energia dos fotoelétrons do nível 1s do C como referência e, também para verificar se ocorre o carregamento das amostras.^{133,134} A energia de ligação deste nível do C em ambiente químico de hidrocarbonetos é de 285,0 eV (contaminante invariavelmente presente na superfície das amostras introduzidas na câmara de análise).

Os diferentes ambientes químicos dos átomos nas amostras induzem uma forte redistribuição das densidades eletrônicas dos elétrons de valência. Essa redistribuição também altera as energias de ligação dos níveis eletrônicos mais internos. Estes desvios nas energias de ligação são denominados de “deslocamentos químicos”, e a partir deles é possível obter informações sobre os ambientes químicos dos átomos nas amostras.

É importante observar também a profundidade de análise na interpretação de espectros de XPS. A penetração de raios-x de 1 keV (energia típica de fontes de raio-x utilizadas em XPS) nos sólidos é de aproximadamente 1000 nm, enquanto a profundidade de escape dos fotoelétrons gerados é de aproximadamente 10 nm. Desta forma, é a profundidade de escape dos fotoelétrons que determina a profundidade analisada nesta técnica. Além disso, a região de interesse dos espectros de XPS é a dos picos elásticos, ou seja, os fotoelétrons que escapam da amostra sem perder energia. Aqueles que, mesmo sendo espalhados inelasticamente na amostra conseguem sair do material, contribuem apenas para as contagens de fundo no espectro de XPS, como esquematizado na Figura 38.

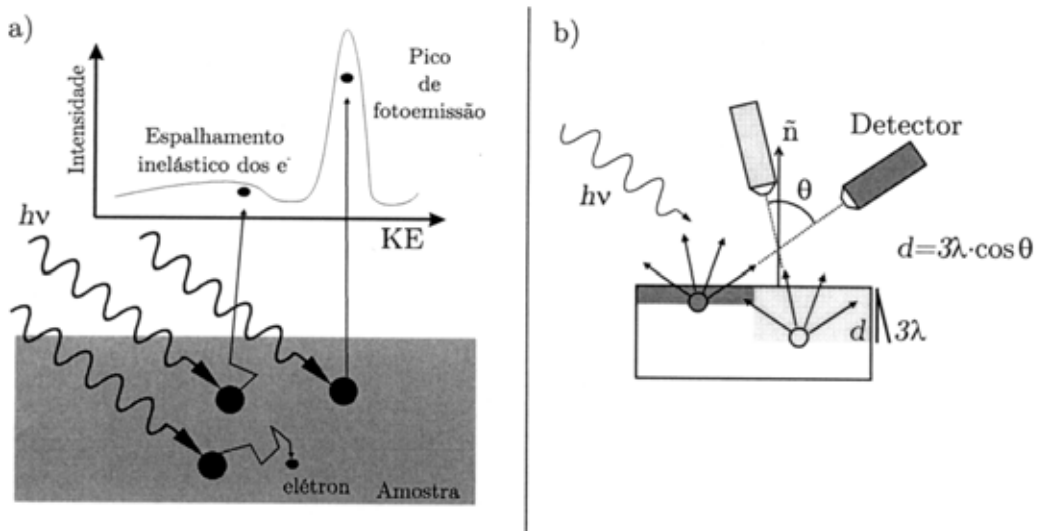


Figura 38.a) Contribuição dos elétrons para o pico elástico (pico de fotoemissão) e para o fundo (espalhamento inelástico); b) influência da geometria na profundidade analisada. Quanto maior θ , menor a profundidade da amostra que é analisada.

Para uma amostra homogênea, é comum descrever a probabilidade de escape elástico como uma lei exponencial do tipo $P(x)=e^{-x/\lambda}$, onde $P(x)$ é a probabilidade de escape elástico, x é a distância percorrida pelo elétron e $\lambda=\lambda(KE)$, é o livre caminho médio inelástico (IMFP) do elétron com energia cinética KE na amostra. Valores de λ já foram medidos para vários materiais, e alguns deles podem ser encontrados na literatura.¹³⁵ Na faixa de energia dos espectros de XPS o IMPF varia tipicamente entre 0,5 a 10 nm. Devido ao caráter exponencial de $P(x)$ não é possível determinar uma profundidade máxima de análise, mas sim quanto uma dada profundidade contribui para o espectro. Por exemplo, a faixa entre a superfície da amostra e 3λ de profundidade é responsável por aproximadamente 95% dos fotoelétrons detectados.

Pode-se variar a profundidade de análise da técnica alterando-se o ângulo de detecção(θ) em relação à normal da amostra, como representado na Figura 38(b). O aumento no ângulo θ implica no aumento da sensibilidade na região próxima à superfície, enquanto ângulos menores permitem aumentar a sensibilidade nas regiões mais profundas.

4.7.4.1. Medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-x (XPS)

As análises de XPS foram realizadas usando equipamento VG ESCALAB MkII, equipado com um analisador hemisférico e um ânodo de Al K_{α} foi usado como fonte. A resolução total foi de 200 meV. O ângulo de detecção de fotoelétrons foi de 45° em relação a superfície da amostra. Amostras para análise foram sintetizadas colocando nanopartículas de Pt (0) em uma fita de carbono condutora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise das nanopartículas de Pt (0) por XRD

O diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) foi estimado pela média dos valores calculados da largura à meia altura dos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222).

A análise de difração de raios-x mostrou claramente a presença de Pt (0). O espectro de raios-x, medido na geometria Bragg-Bentano, é composto por picos largos correspondentes as nanopartículas de Pt metálica de tamanho reduzido. Assumindo que as partículas apresentam uma forma esférica e seus diâmetros médios podem ser obtidos através da

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

largura da banda medida a meia altura do pico de difração, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto {h k l} de planos e λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) e $K = 0,893$ para esferas .

Nas Figuras 39-41 são expostos os difratogramas obtidos das nanopartículas de Pt (0) obtidas através da decomposição do precursor organometálico $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$.

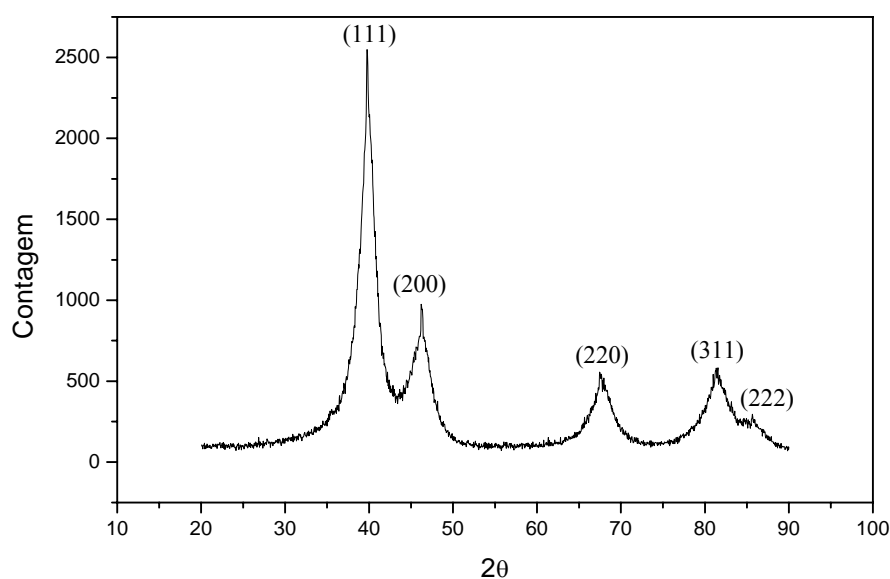


Figura 39. Difratograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF_6 , diâmetro médio obtido de 3,8 nm.

Calculando-se a largura dos picos (111), (200), (220), (311) e (222) à meia altura e aplicando-se a equação de Scherrer, obteve-se um diâmetro médio de 3,8 nm para partículas sintetizadas em BMI.PF₆ (Figura 39). Para as amostras de Pt (0) sintetizadas em BMI.BF₄ o diâmetro médio encontrado por XRD foi de 5,4 nm (Figura 40) e para partículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.CF₃SO₃ o diâmetro médio encontrado foi de 5,2 nm (Figura 41).

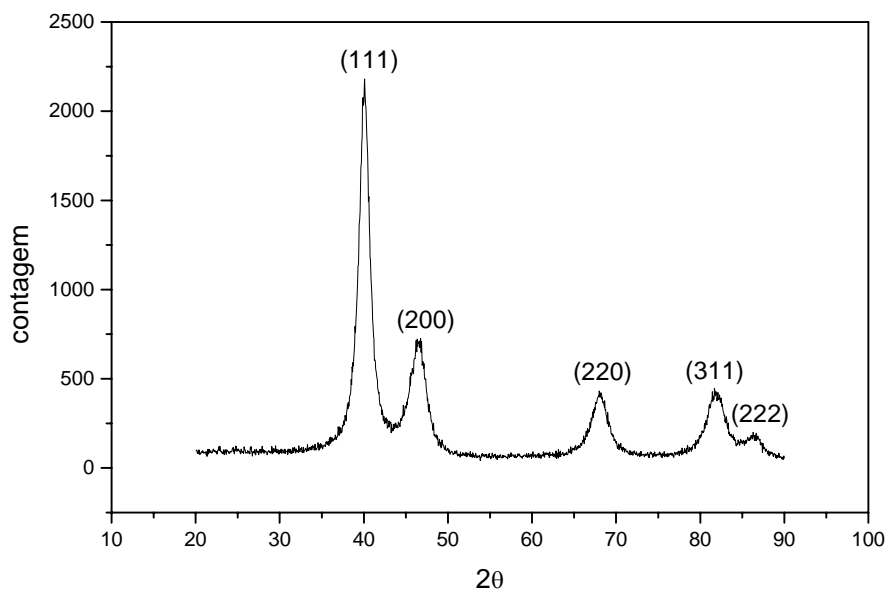


Figura 40. Difratoograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF₄, diâmetro médio obtido de 5,4 nm.

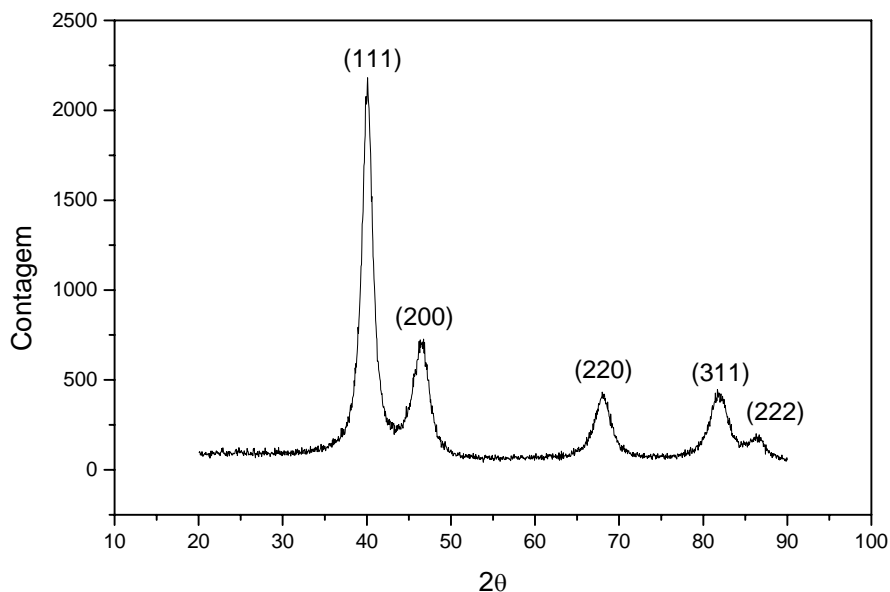


Figura 41. Difratoograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃, diâmetro médio obtido de 5,2 nm.

Os difratogramas obtidos das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas pela redução do precursor catalítico PtO₂, os quais são expostos nas Figuras 42-44, mostraram um diâmetro médio, obtido pelo cálculo da largura dos picos (111), (200), (220), (311) e (222) à meia altura, de 4,0 nm para partículas sintetizadas em BMI.PF₆.

Para as partículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.BF₄ foi encontrado um diâmetro médio de 5,3 nm e para as partículas de Pt (0) sintetizadas em CH₃CO₂H o diâmetro médio encontrado foi de 5,5 nm.

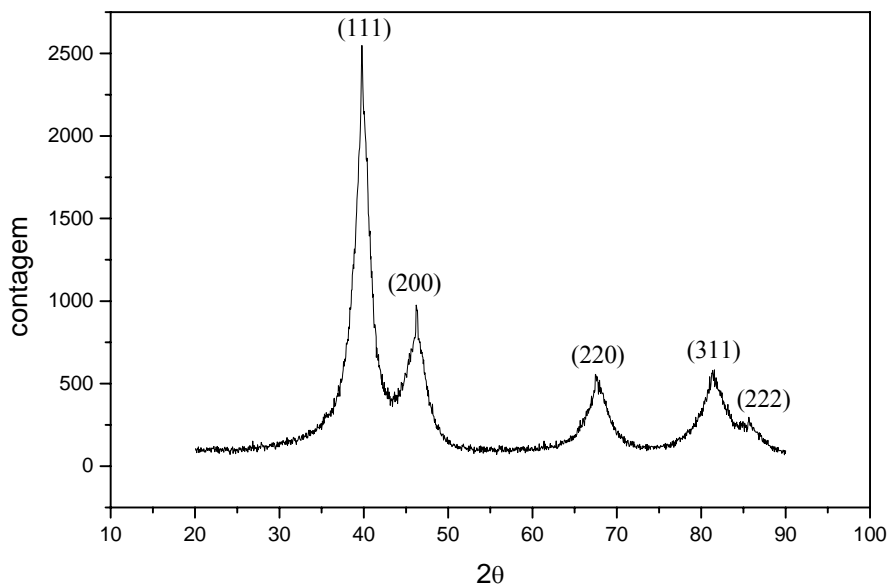


Figura 42. Difratoograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆, diâmetro médio obtido de 4,0 nm.

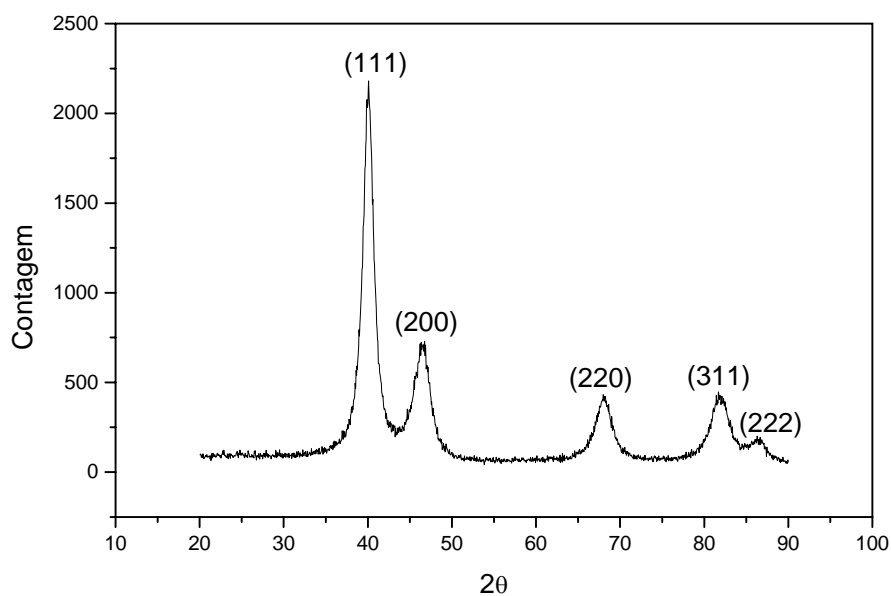


Figura 43. Difratoograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF₄ diâmetro médio obtido de 5,3 nm.

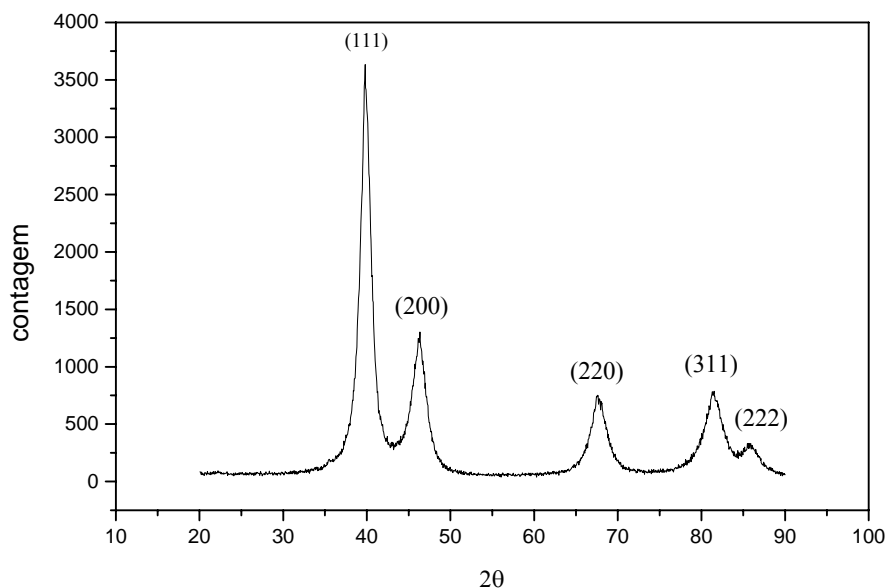


Figura 44. Difratograma de raios-x obtido de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, diâmetro médio obtido de 5,5 nm.

Em relação à distribuição de tamanhos das nanopartículas deve-se observar que o cálculo do tamanho médio de grão a partir da largura a meia-altura dos picos pode superestimar o valor real, pois os grãos maiores dão uma forte contribuição à intensidade, enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico. Por outro lado, a presença de distorções na rede cristalina podem causar alargamento adicional da linha de difração. Com base nestes fatores, para obter-se um resultado mais adequado dos diâmetros médios das nanopartículas, aplicou-se os refinamentos de Rietveld.

5.2. Refinamentos de Rietveld na análise por XRD

Para a utilização dos refinamentos de Rietveld o espectro simulado foi ajustado ao espectro experimental variando-se diversos parâmetros como: fator de escala, largura a meia-altura, parâmetro de rede e fator de temperatura.

O parâmetro de rede determinado através do método de Rietveld foi de 3,91 Å um pouco diferente do valor tabelado de 3,92 Å, o que indica uma provável distorção na rede cristalina.

A quase totalidade dos trabalhos encontrados na literatura utiliza a largura a meia-altura de um pico para estimar o tamanho de grão cristalino. Por não levar em conta a existência de uma distribuição de tamanhos e a presença de distorções na rede cristalina, estas estimativas são maiores que os valores obtidos pelo método de Rietveld.

Tabela 4. Diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) analisadas por XRD utilizando-se os refinamentos de Rietveld.

	Diâmetro médio (nm)			
	BMI.PF ₆	BMI.BF ₄	BMI.CF ₃ SO ₃	CH ₃ CO ₂ H
Pt₂(dba)₃				
Scherrer	3,8 ± 0,4	5,4 ± 0,4	5,2 ± 0,4	-
Rietveld	2,6 ± 0,4	4,2 ± 0,4	2,8 ± 0,4	-
PtO₂				
Scherrer	4,0 ± 0,5	5,3 ± 0,5	-	5,5 ± 0,4
Rietveld	3,3 ± 0,5	3,9 ± 0,5	-	4,6 ± 0,4

Com base nos resultados obtidos dos valores dos diâmetros médios das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄, BMI.CF₃SO₃ e em CH₃CO₂H, a partir do uso do refinamento de Rietveld, observou-se uma diferença significativamente menor nos diâmetros médios obtidos, comparado com os diâmetros obtidos aplicando-se a equação de Debye-Scherrer. Este resultado demonstra a possível influência da intensidade do plano de difração devido a presença de partículas maiores e alargamento do plano devido a presença de partículas menores, estas influências foram eliminadas pela utilização dos refinamentos de Rietveld, obtendo-se assim, diâmetros mais adequados das nanopartículas de Pt (0) analisadas por XRD.

5.3. Análise por XRD de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0)

Amostras de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) sintetizadas em líquido iônico BMI.PF₆ foram submetidas a análise por XRD. O cálculo dos diâmetros médios também foram determinados pela média da largura a meia altura dos picos de difração. A Figura 45 mostra os difratogramas obtidos com diferentes concentrações metálicas de Pd/Pt.

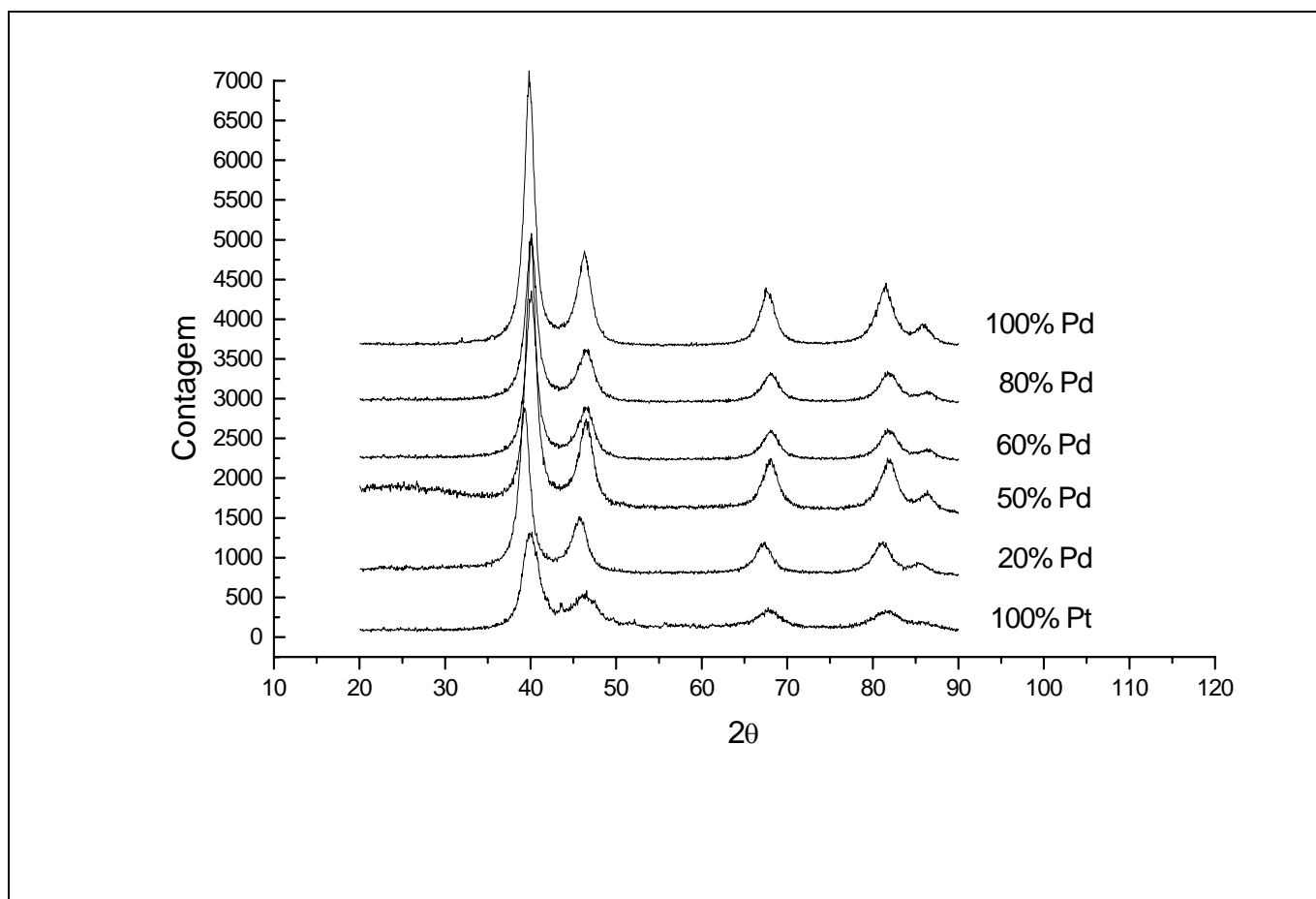


Figura 45. Difratogramas de raios-x obtidos de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆.

Os difratogramas obtidos das diferentes composições metálicas de Pd/Pt (Figura 45) mostram claramente a presença dos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), os quais são semelhantes para ambos metais (paládio e platina), não sendo possível observar-se um deslocamento significativo dos planos de difração relacionados as variações nas concentrações metálicas das nanopartículas.

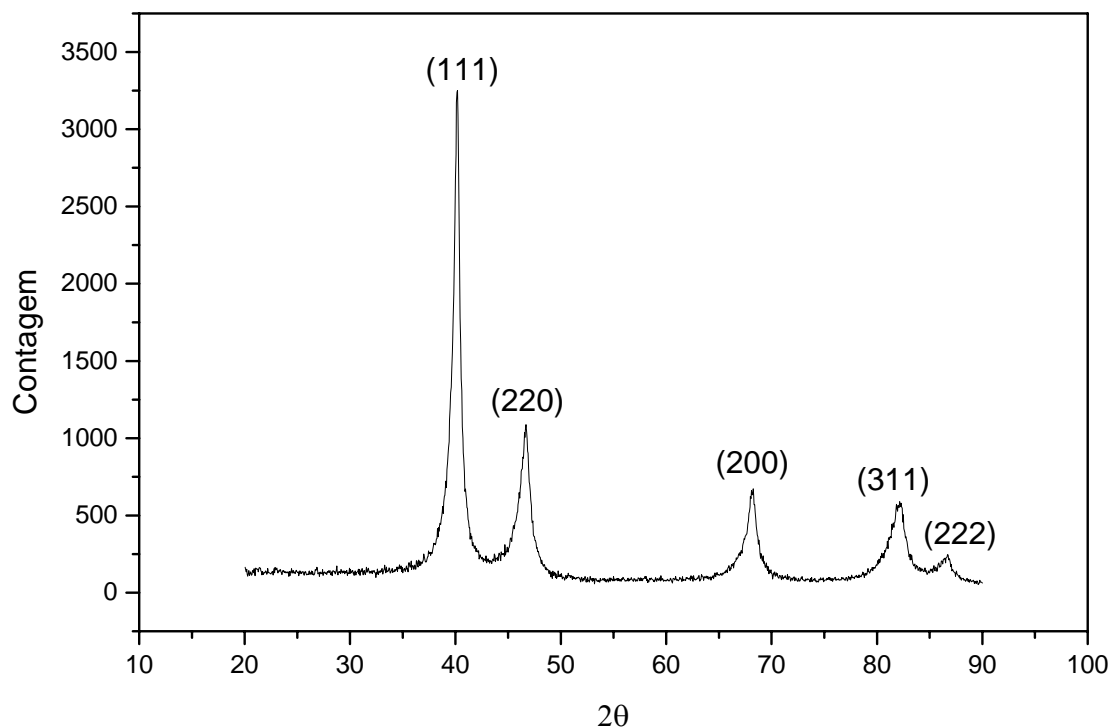


Figura 46. Difratomogramas de raios-x obtidos pela mistura física de 50% de nanopartículas de Pd (0) e 50% de nanopartículas de Pt (0).

O difratograma de raios-x de uma mistura física de nanopartículas de Pd (0) e de Pt (0) com concentração de 50% de cada metal (Figura 46), exibe a sobreposição de linhas de dois metais individuais, diferente dos obtidos para nanopartículas bimetálicas.

Na Tabela 5 são mostrados os diâmetros médios das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) em diferentes composições metálicas, onde o diâmetro médio das nanopartículas foi estimado pela média dos valores calculados da largura à meia altura dos planos cristalinos.

Tabela 5. Diâmetros médios das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) utilizando-se a equação de Debye-Scherrer.

Concentração Pd %	Diâmetro médio (nm)
100	9,4
80	6,6
60	4,9
50	4,8
20	4,5
0	3,8

Os diâmetros médios obtidos pela análise de difração de raios-x das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) revelam que à medida que reduziu-se a concentração de Pd (0) e consequentemente temos maiores concentrações de Pt (0) na composição total das nanopartículas bimetálicas, obtêm-se um diâmetro médio consideravelmente menor. Nanopartículas contendo somente Pd (0) em sua composição apresentaram diâmetro médio de 9,4 nm, já quando temos nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) contendo 50% de Pt (0) o diâmetro médio encontrado foi de 4,8 nm. O que mostra um diâmetro médio aproximadamente 50% inferior das nanopartículas que contêm somente Pd (0) em sua composição.

5.4. Análises por Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

5.4.1. Análises de TEM de nanopartículas de Pt (0), precursor $Pt_2(dba)_3$

As amostras de nanopartículas de Pt (0) micrografadas foram sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ sendo posteriormente isoladas e diluídas no próprio líquido iônico (1/10) para análise.

A micrografia obtida para partículas sintetizadas em BMI.PF₆ (Figura 47), mostra partículas com forma aproximadamente esférica e diâmetro médio de 2,1 nm, apresentado no histograma (Figura 48).

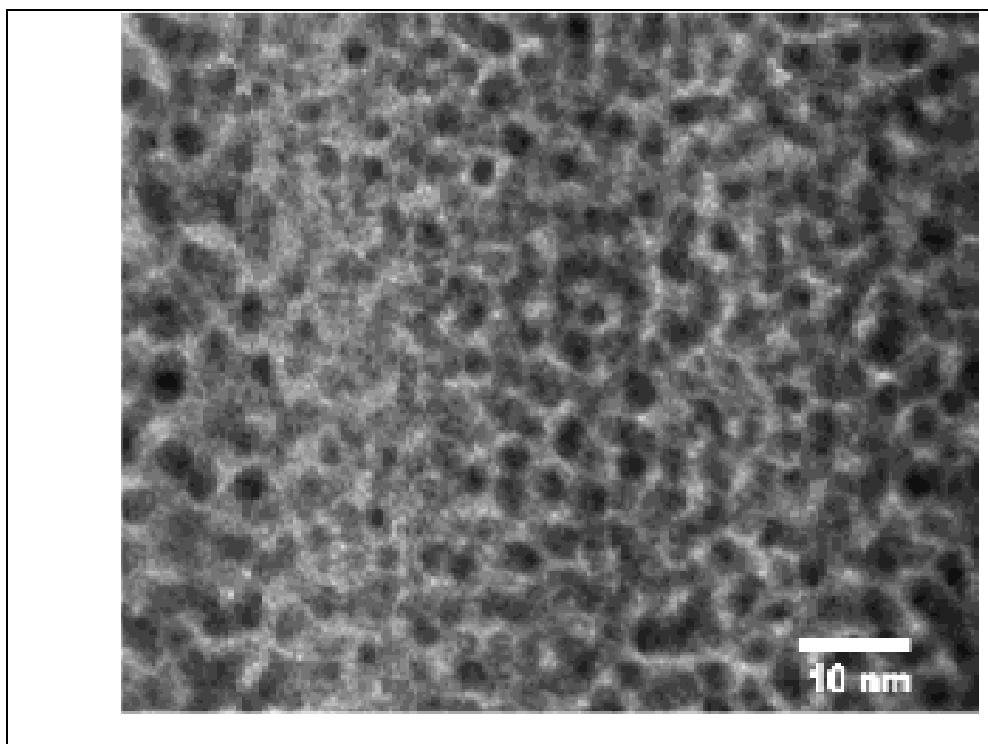


Figura 47. Micrografia obtida por TEM das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.PF₆.

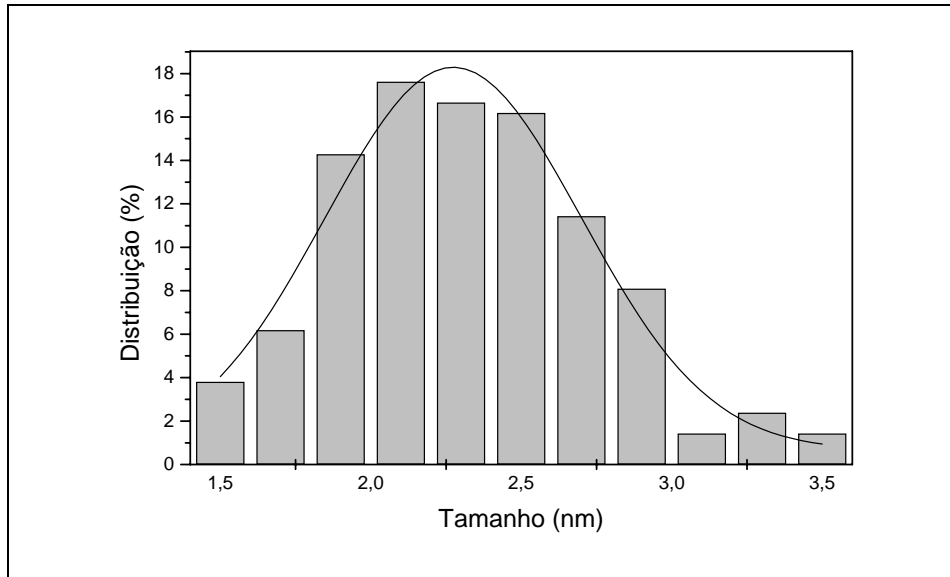


Figura 48. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF₆.

A micrografia obtida de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em líquido iônico BMI.BF₄ (Figura 49), mostra que as partículas apresentam forma esférica e o diâmetro médio determinado das partículas foi de 3,4 nm, apresentando uma distribuição monomodal de tamanho (Figura 50).

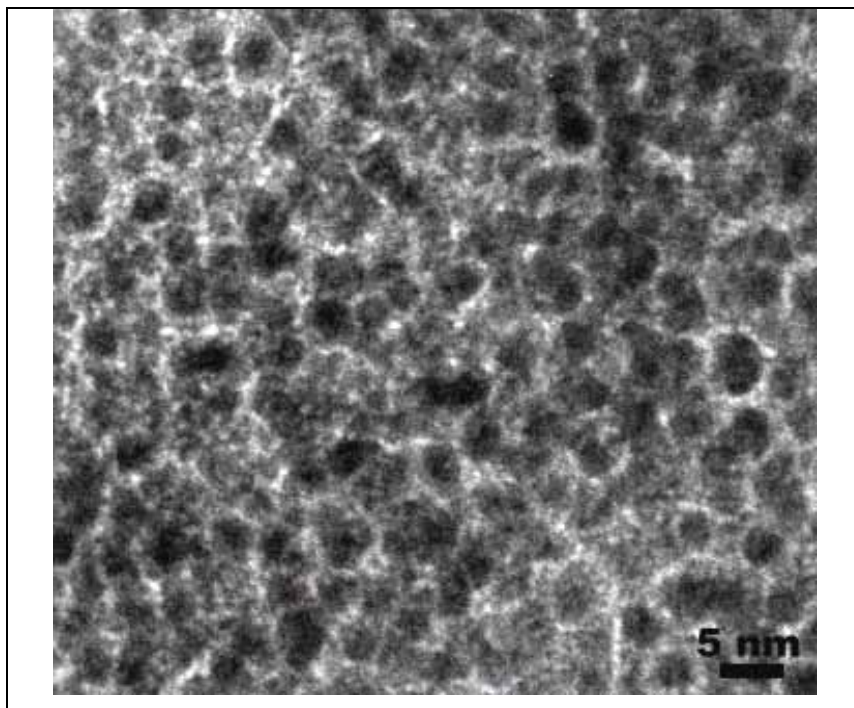


Figura 49. Micrografia das nanopartículas de Pt (0) em BMI.BF₄.

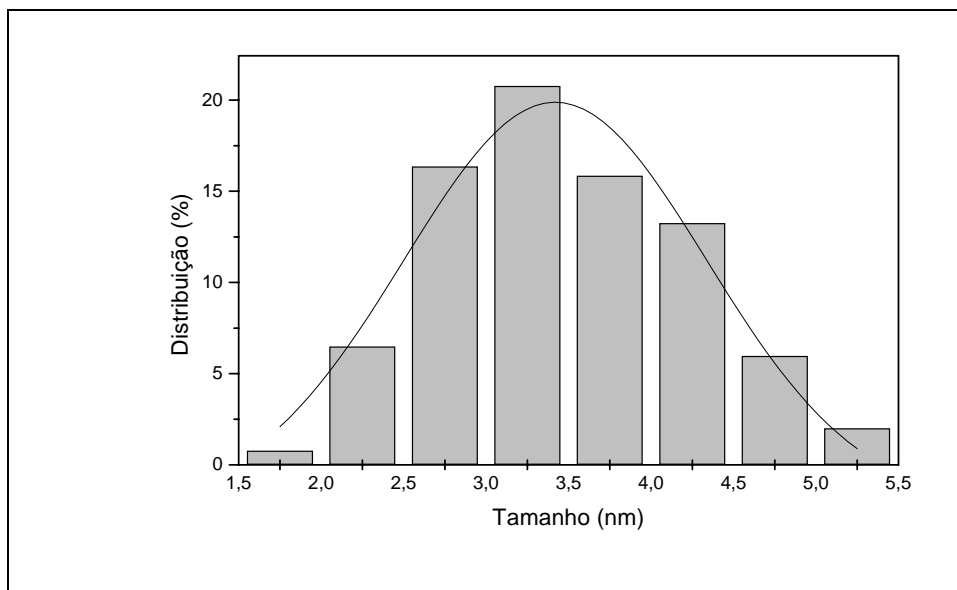


Figura 50. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas de Pt (0) em BMI.BF₄.

As nanopartículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃ foram micrografadas (Figura 51), exibindo forma esférica, o diâmetro médio determinado das partículas foi de 2,8 nm, apresentando uma distribuição monomodal de tamanho (Figura 52).

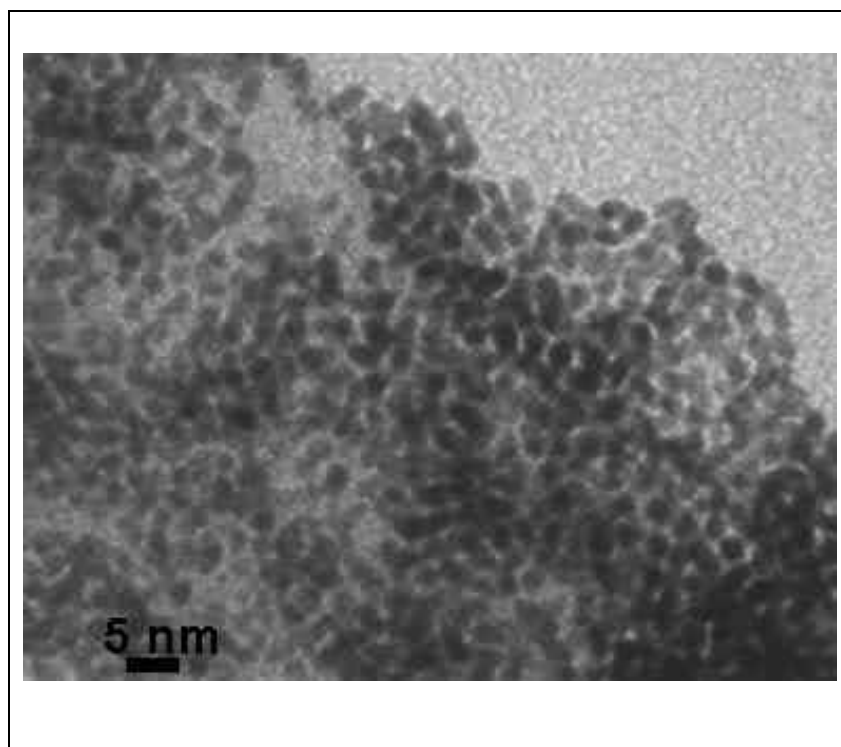


Figura 51. Micrografia das nanopartículas de Pt (0) em BMI.CF₃SO₃.

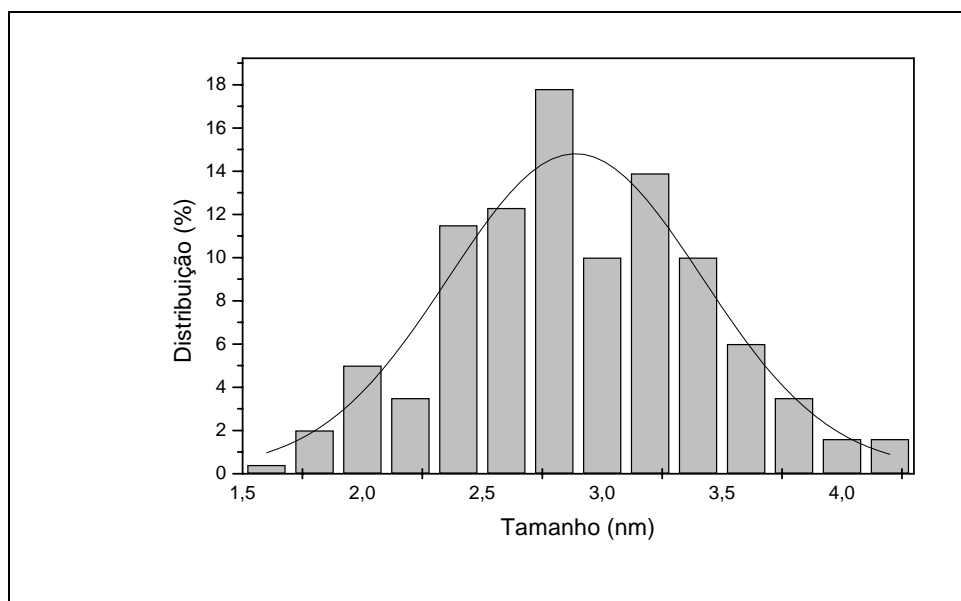


Figura 52. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas de Pt (0) em BMI.CF₃SO₃.

Uma análise *in situ* das nanopartículas dispersas em líquido iônico BMI.PF₆ (Figura 53), mostrou uma forte flutuação da densidade de contraste. Foram realizadas análises somente da grade pura de carbono, somente de líquido iônico e de nanopartículas dispersas em líquido iônico. As flutuações de contraste observadas para partículas dispersas no líquido iônico são completamente distintas daquelas observadas para a grade pura de carbono, assim como, para a amostra das gotas de líquido iônico sobre a grade de carbono. A Figura 53 exibe uma imagem negativa de TEM, onde a parte branca representa as nanopartículas de Pt (0), a parte cinza o líquido iônico e a parte preta a grade de carbono.

As regiões da amostra que contendo partículas dispersas no líquido iônico não devem apresentar uma elevada flutuação na densidade de contraste, se o líquido iônico que está envolvendo as partículas mantiver suas características como no campo de observação de um líquido puro. A elevada flutuação da densidade de contraste observada na Figura 53 reflete o aumento da espessura e da densidade de massa de uma estrutura amorfa, como se o líquido em torno das nanopartículas as imobilizassem, unindo fortemente as mesmas.

Estas observações oferecem a forte evidência das interações estabilizantes do líquido iônico BMI.PF₆ com nanopartículas de Pt (0) e serão abordadas mais profundamente com a técnica de SAXS.

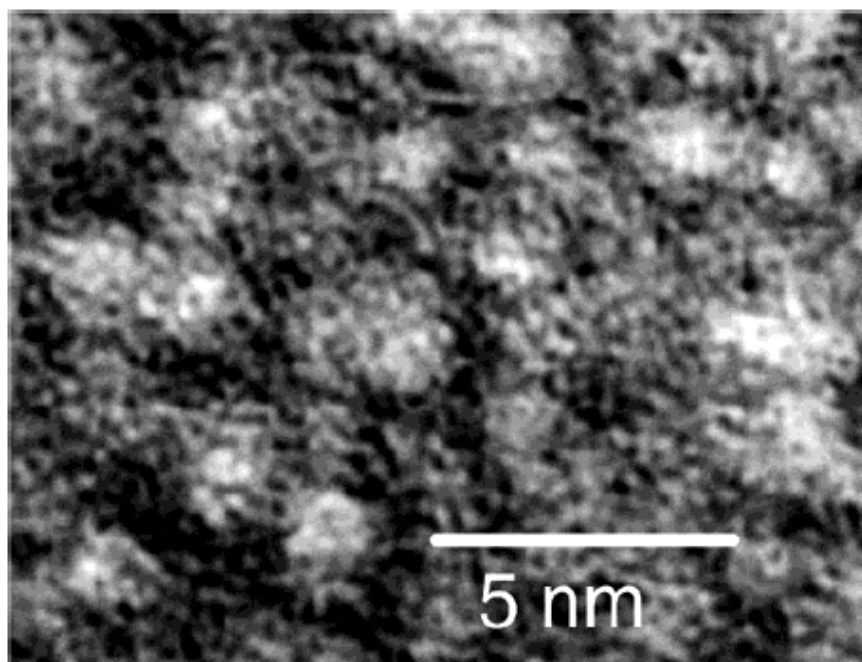


Figura 53. Micrografia (imagem negativa) de nanopartículas de Pt (0) dispersas em líquido iônico BMI.PF₆, exibindo a flutuação de densidade de contraste em torno das nanopartículas metálicas.

Por TEM uma população relativamente pequena da amostra é geralmente analisada (algumas centenas de nanopartículas). Portanto, é importante utilizar uma técnica estatística para efeito de comparação. Como veremos na seção 5.7, SAXS é o procedimento mais adequado para confirmar os resultados obtidos por TEM.

5.4.2. Análise de TEM de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas in situ, precursor Pt₂(dba)₃

As análises de TEM para nanopartículas de Pt(0) preparadas *in situ*, utilizando a hidrogenação de cicloexeno como sonda química, foram feitas após o término da reação de hidrogenação com o objetivo de verificar se ocorre aglomeração metálica, ou se as nanopartículas mantêm-se no estado finamente disperso.

Os dados obtidos nas análises de TEM revelam um diâmetro médio de partícula, depois da reação de hidrogenação de cicloexeno completa, de 3,4 nm em BMI.BF₄, de 2,4 nm em BMI.PF₆ e de 2,8 nm em BMI.CF₃SO₃ (Figuras 54-59). Estes dados confirmam a idéia de

que a etapa de aglomeração não é dominante na formação destas nanopartículas e que pequenas partículas de Pt (0) são verdadeiramente o catalisador ativo nas reações de hidrogenação catalítica.

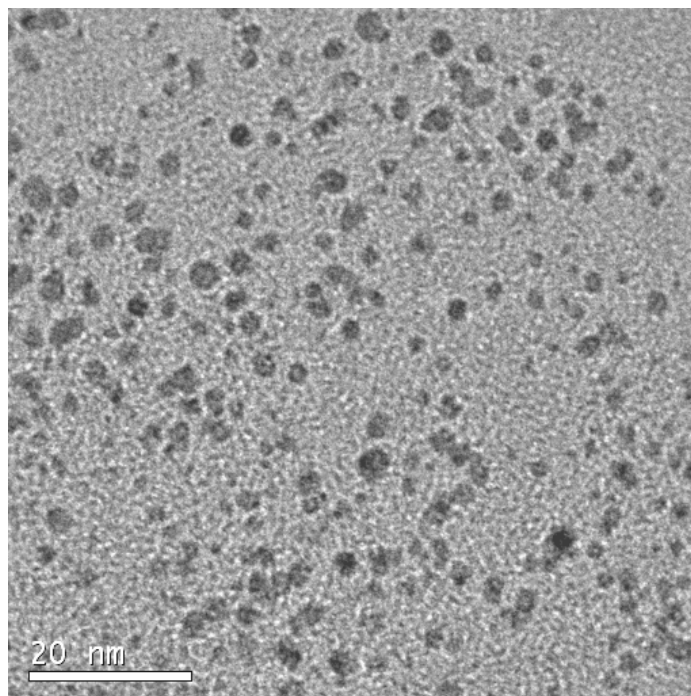


Figura 54. Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.BF₄.

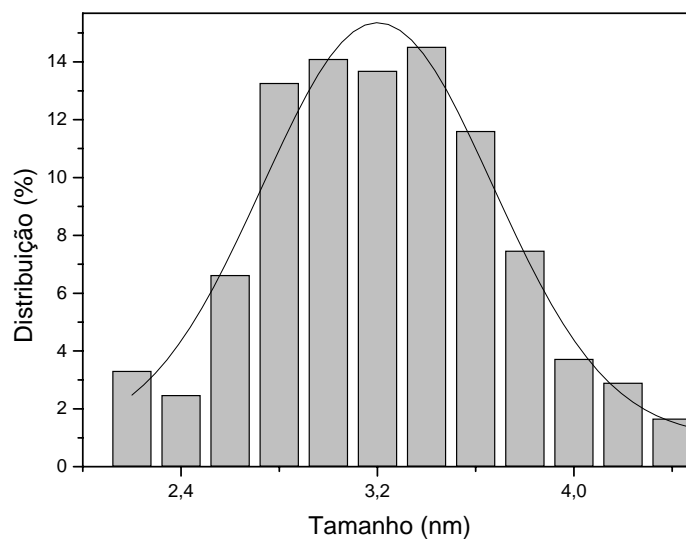


Figura 55. Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.BF₄.

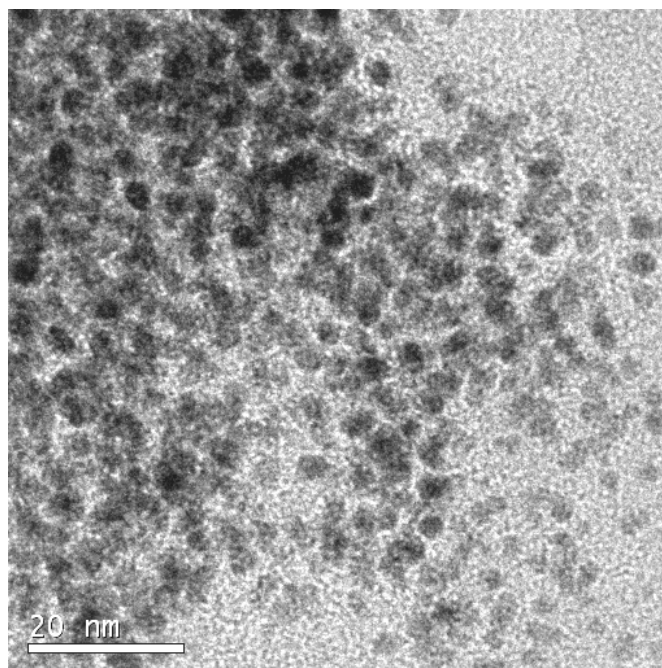


Figura 56. Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) in situ em meio à líquido iônico BMI.PF₆.

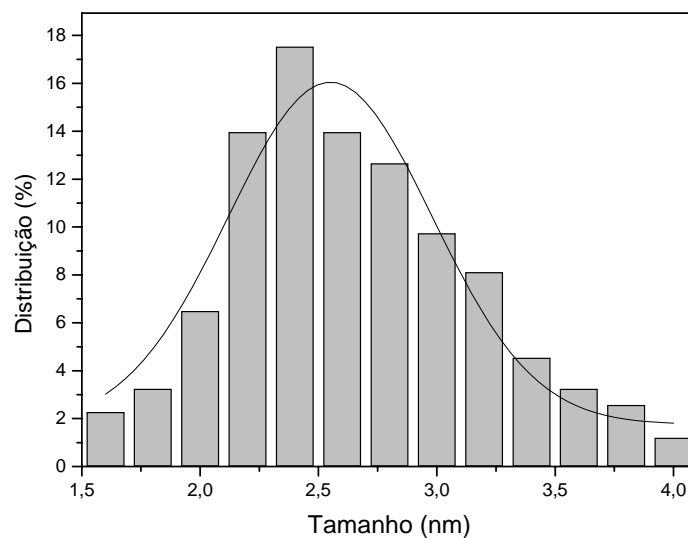


Figura 57. Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.PF₆.

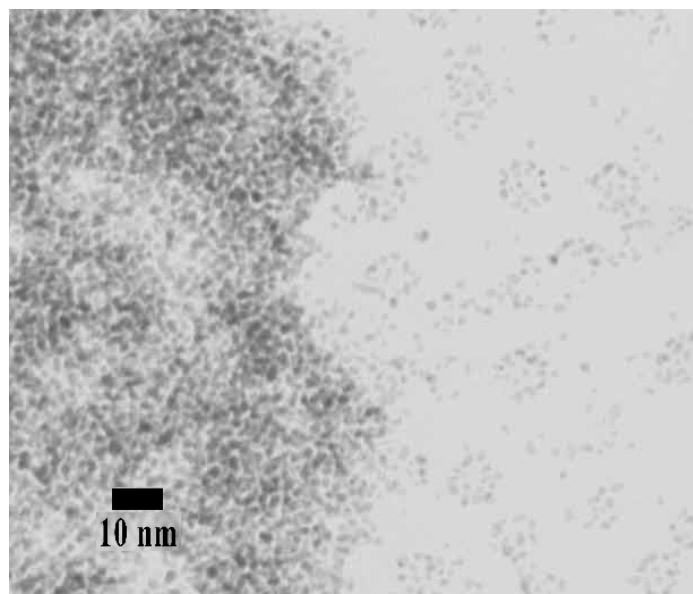


Figura 58. Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.CF₃SO₃.

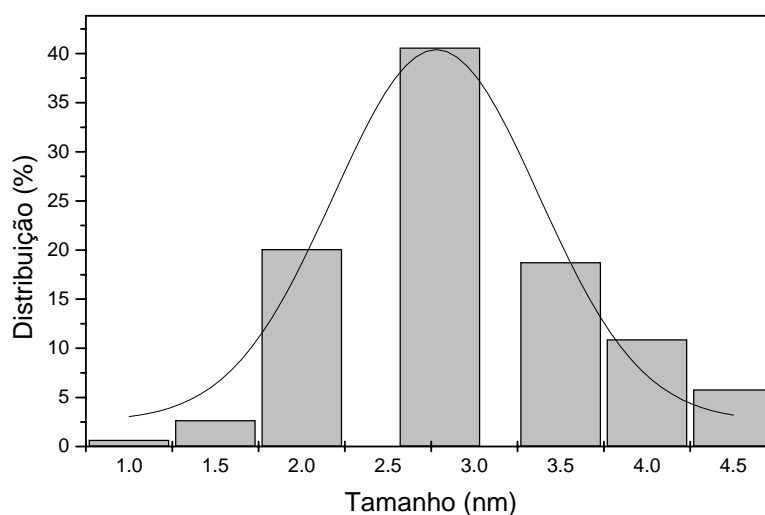


Figura 59. Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) in situ em meio a líquido iônico BMI.CF₃SO₃.

A Tabela 6 mostra que os resultados obtidos também corroboram com os dados obtidos por TEM no final da reação de hidrogenação, demonstrando que os líquidos iônicos, estabilizam as nanopartículas de Pt (0) durante todo o processo de hidrogenação mantendo-as no estado finamente disperso, impedindo a aglomeração.

Tabela 6. Diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos diferentes líquidos iônicos e analisadas por TEM, SAXS e XRD, precursor $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$.

Amostra	TEM (nm) ^{a)}		SAXS (nm)	XRD (nm)
Pt (0).BMI.BF ₄	3,4± 0,3	(3,4± 0,8)	3,4 ± 0,4	3,1± 0,4
Pt (0).BMI.PF ₆	2,3± 0,3	(2,4± 0,7)	3,2 ± 0,4	2,6± 0,4

a) nanopartículas isoladas e redispersas e entre parênteses diâmetro médio obtido para nanopartículas *in situ*.

5.4.3. Análise de HRTEM de nanopartículas de Pt (0), precursor $Pt_2(dba)_3$

Os defeitos na rede cristalina foram confirmados por medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução (HRTEM) das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em líquido iônico BMI.BF₄. As partículas que apresentam defeitos do tipo *twin* (geminção de dois diferentes planos, a partir de um defeito) são mostradas na micrografia apresentada na Figura 60. Note que os defeitos do tipo *twin* são típicos para partículas pequenas, e a presença de muitos defeitos em quantidade significativa causam um alargamento adicional das linhas dos planos de difração, como observado pelos refinamentos de Rietveld. Além disso, esses defeitos são mais pronunciados nas nanopartículas sintetizadas em líquido iônico BMI.BF₄ do que das nanopartículas sintetizadas em líquido iônico BMI.PF₆, sugerindo que os defeitos nas nanopartículas estão relacionados do poder de coordenação dos ânions. Na imagem de HRTEM foi possível, por meio do uso do programa *Gatan*, obter a transformada de Fourier, na qual o espaçamento interplanar de 2.30 e 2.04 Å corresponde a distância interplanar dos planos (111) e (200) de Pt (0), como exposto por setas na Figura 60. Os valores obtidos correspondem a um erro experimental < 5%.

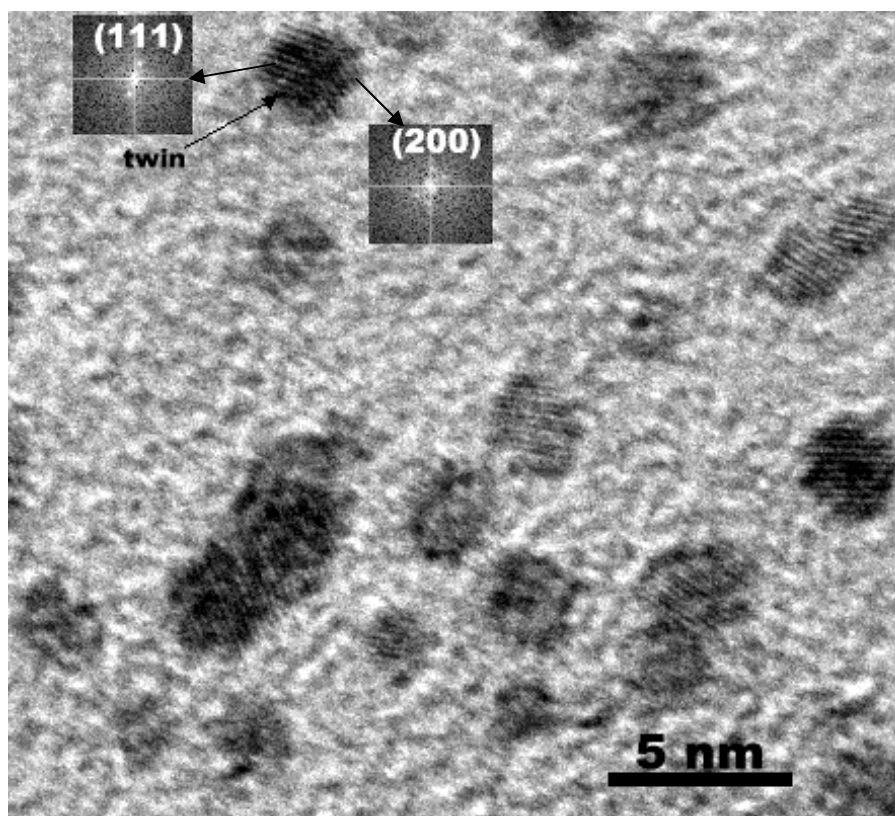


Figura 60. HRTEM de nanopartículas de Pt (0) analisadas in situ em líquido iônico BMI.BF₄, observando-se a distância entre os defeitos planares e interplanares, (indicados por setas).

5.4.4. ANÁLISES DE TEM PARA NANOPARTÍCULAS DE PT (0), PRECURSOR PTO₂

Amostras de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas pela redução do precursor PtO₂ nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e em CH₃CO₂H foram analisadas por TEM. A micrografia obtida para partículas sintetizadas em BMI.PF₆ (Figura 61) mostra que as partículas apresentam forma esférica, com diâmetro médio de 2,3 nm e distribuição monomodal (Figura 62).

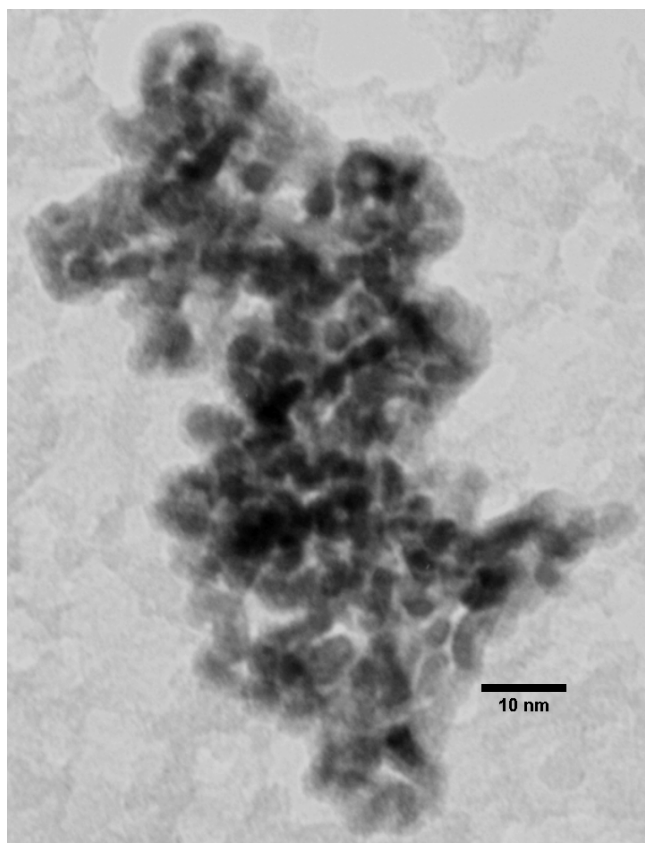


Figura 61. Micrografia obtida por TEM das nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF₆.

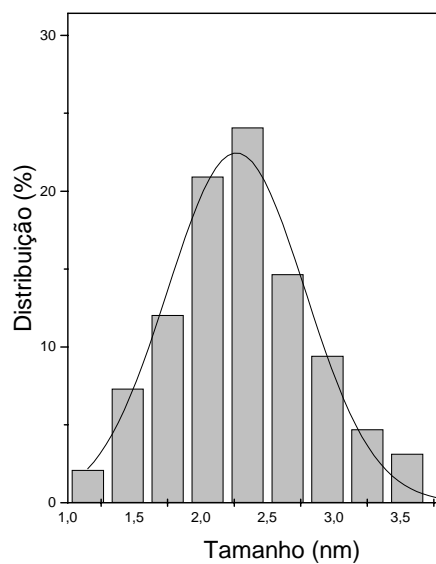


Figura 62. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas em BMI.PF₆.

A micrografia obtida de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas pela redução do precursor PtO_2 no líquido iônico BMI.BF₄ (Figura 63), mostra partículas com forma aproximadamente esférica e distribuição monomodal com diâmetro médio de 3,0 nm (Figura 64).

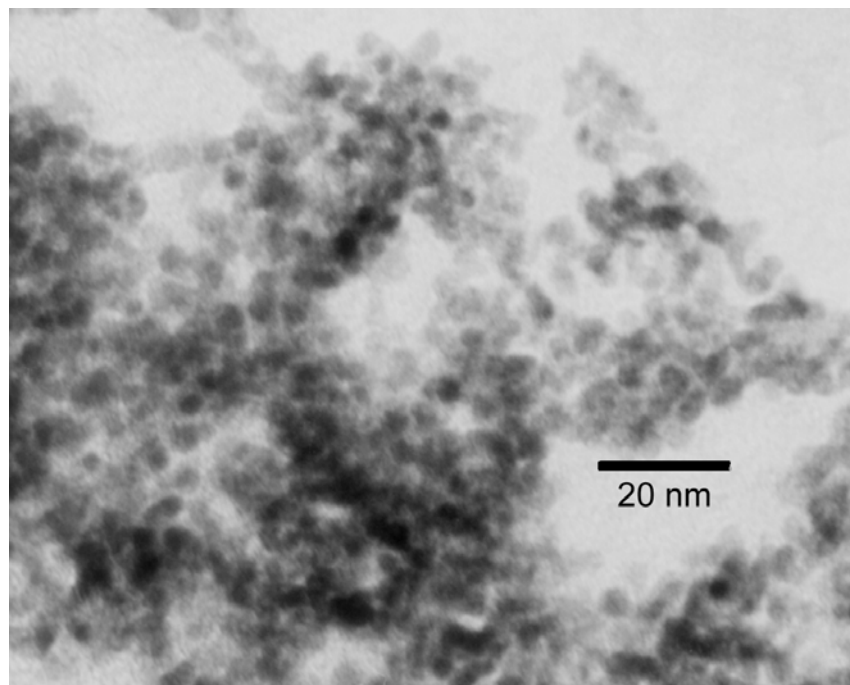


Figura 63. Micrografia obtida por TEM das nanopartículas de Pt (0) em BMI.BF₄.

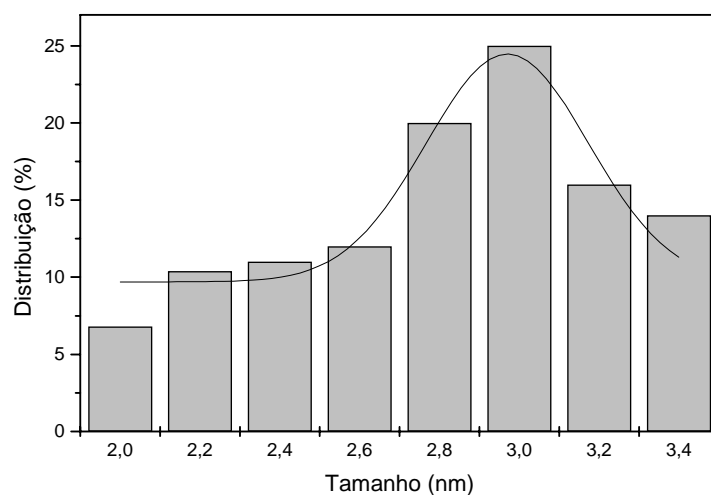


Figura 64. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das nanopartículas em BMI.BF₄.

A micrografia de partículas de Pt (0) sintetizadas em ácido acético (Figura 65), mostra a distribuição do diâmetro médio de 5,2 nm. O diâmetro médio de 5 nm é superior ao encontrado para nanopartículas sintetizadas em líquidos iônicos (2-3 nm). Este fato está relacionado ao meio de síntese ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), onde o solvente utilizado não estabiliza as nanopartículas contra a aglomeração de forma tão eficiente quanto em meio à líquido iônico.

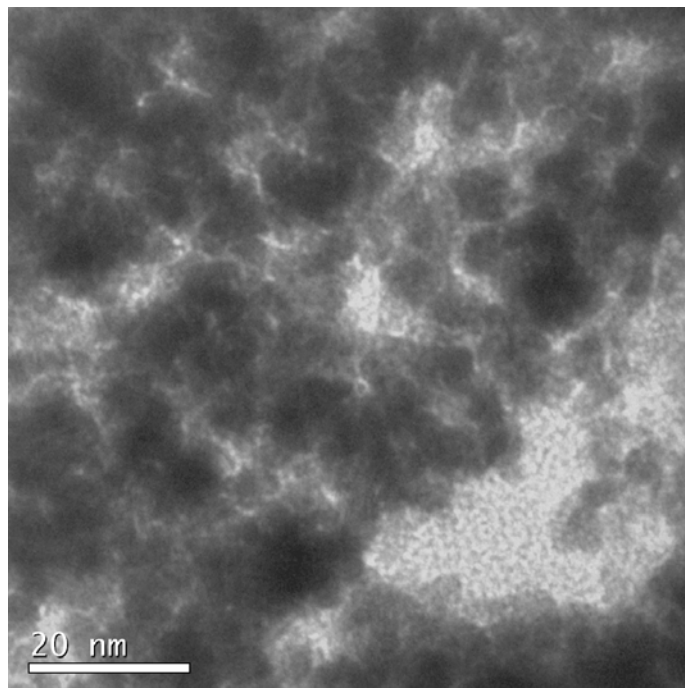


Figura 65. Micrografia obtida por TEM das partículas de Pt (0) em $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

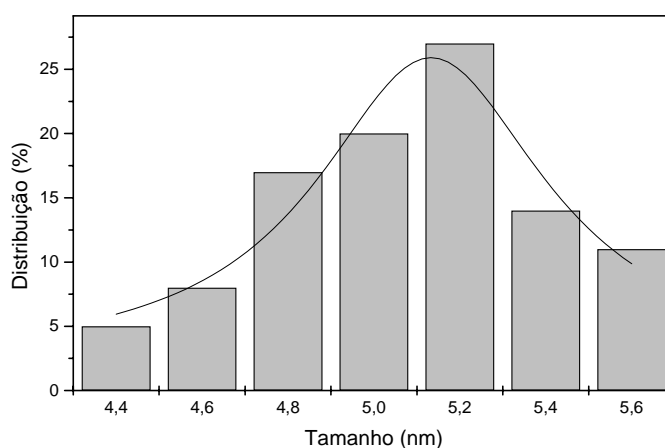


Figura 66. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das partículas em $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Tabela 7. Diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) analisadas por TEM e por XRD (Refinamentos de Rietveld).

	Diâmetro médio (nm)							
	BMI.PF ₆		BMI.BF ₄		BMI.CF ₃ SO ₃		CH ₃ CO ₂ H	
	TEM	XRD	TEM	XRD	TEM	XRD	TEM	XRD
Pt ₂ (dba) ₃	2,1± 0,3	2,6± 0,3	3,4± 0,4	3,1± 0,4	2,8± 0,3	2,8± 0,4	-	-
PtO ₂	2,3± 0,3	3,3± 0,4	3,0± 0,4	3,9± 0,4	-	-	5,2± 0,4	3,6± 0,4

Os resultados de microscopia mostram que o diâmetro médio das nanopartículas sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆ manteve-se na faixa de 2,3 nm independente da natureza do precursor utilizado. Os valores encontrados para nanopartículas sintetizadas em BMI.BF₄, mostram um pequeno aumento no tamanho do diâmetro médio das partículas (3,0 nm), quando comparadas com o tamanho médio das partículas sintetizadas em BMI.PF₆.

As partículas sintetizadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃ a partir da decomposição do precursor Pt₂(dba)₃ mostraram um tamanho de diâmetro médio de 2,8 nm. Os dados obtidos sugerem que o diâmetro médio das partículas não é fortemente influenciado pela natureza do precursor, entretanto observa-se uma tendência de diâmetro médio das partículas relacionados a presença de diferentes ânions dos líquidos iônicos utilizados.

Os valores de diâmetro médio obtidos para as partículas de Pt (0), com os precursores Pt₂(dba)₃ e PtO₂, sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃, revelam haver concondância nas análises pelas técnicas de TEM e XRD (Tabela 7), evidenciando uma pequena faixa de distribuição das partículas (2-4 nm) sintetizadas em líquidos iônicos e de 5,2 nm para as partículas sintetizadas em CH₃CO₂H, levando em consideração os respectivos desvios envolvidos.

5.4.5. Análises de TEM para nanopartículas de Pt (0) preparadas *in situ*, precursor PtO_2

As análises de TEM para nanopartículas de Pt(0) preparadas *in situ* a partir do precursor PtO_2 , utilizando a hidrogenação de cicloexeno como sonda química, foram feitas após o término da reação de hidrogenação com o objetivo de verificar se ocorre aglomeração metálica, ou se as nanopartículas mantêm-se no estado finamente disperso.

Na Figura 67 é exposta a micrografia de nanopartículas de Pt (0) obtidas no final do período de indução (etapa de nucleação, k_1) da reação de hidrogenação de cicloexeno em BMI.PF₆. Os dados de microscopia mostram a presença de nanopartículas de 2,4 nm de diâmetro. Na Figura 68 é mostrada a microscopia obtida de amostra de nanopartículas de Pt (0) retiradas no final da reação de hidrogenação de cicloexeno, as nanopartículas tiveram um diâmetro médio de 3,0 nm, evidenciando que ocorre aglomeração do catalisador.

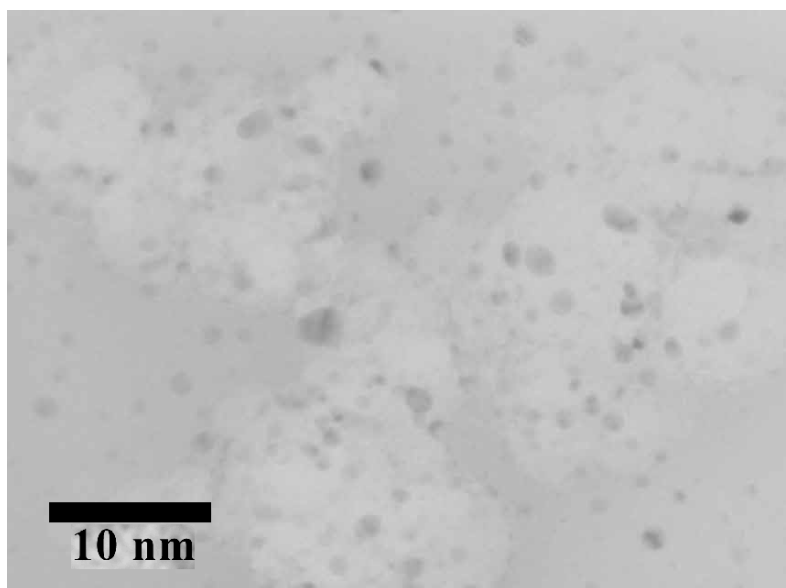


Figura 67. Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) *in situ* (fim do período de indução) em meio a líquido iônico BMI.PF₆.

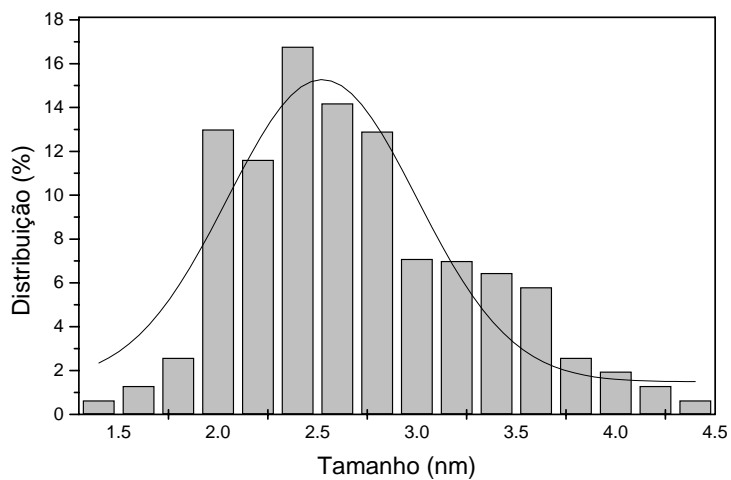


Figura 68. Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) *in situ* (fim do período de indução) em meio a líquido iônico BMI.PF₆.

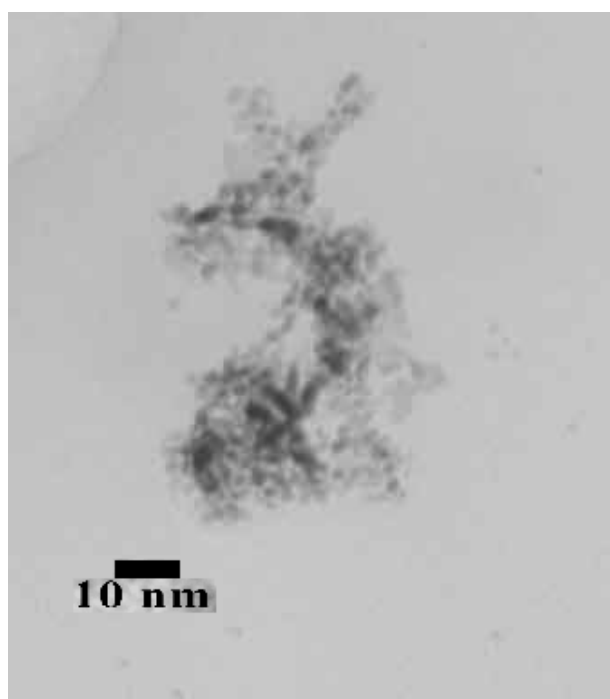


Figura 69. Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) *in situ* (final da reação) em meio a BMI.PF₆.

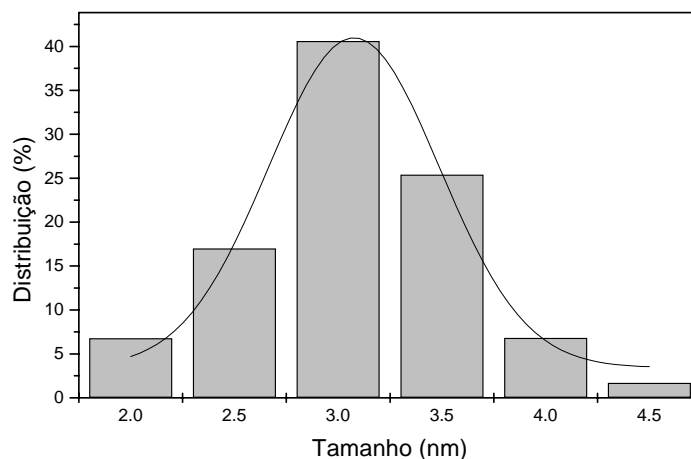


Figura 70. Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) *in situ* (final da reação) em meio a líquido iônico BMI.PF₆.

Na Figura 71 é exposta a micrografia de nanopartículas de Pt (0) obtidas no final da reação de hidrogenação de cicloexeno em BMI.BF₄. Os dados de microscopia mostram a presença de nanopartículas de 3,0 nm de diâmetro (Figura 72), evidenciando que neste meio não ocorre aglomeração do catalisador.

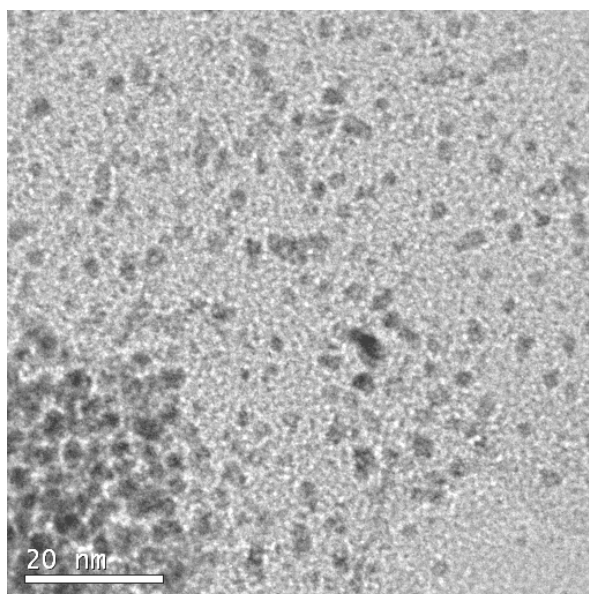


Figura 71. Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) *in situ* (final da reação) em meio a líquido iônico BMI.BF₄.

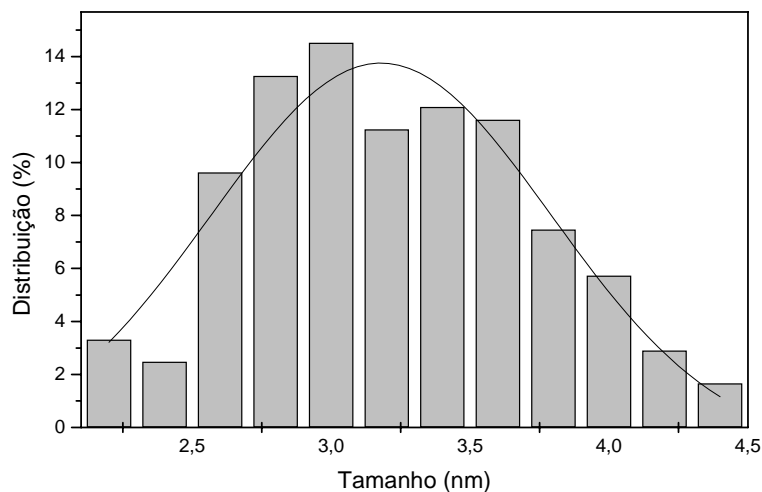


Figura 72. Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (final da reação) em meio a líquido iônico BMI.BF₄.

Na Figura 73 é exposta a micrografia de nanopartículas de Pt (0) obtidas no final do período de indução da reação de hidrogenação de cicloexeno em CH₃CO₂H. Os dados de microscopia mostram a presença de nanopartículas de 5,2 nm de diâmetro, a Figura 75 mostra a micrografia das partículas obtidas no final da reação onde pode-se observar que ocorre a aglomeração do catalisador.

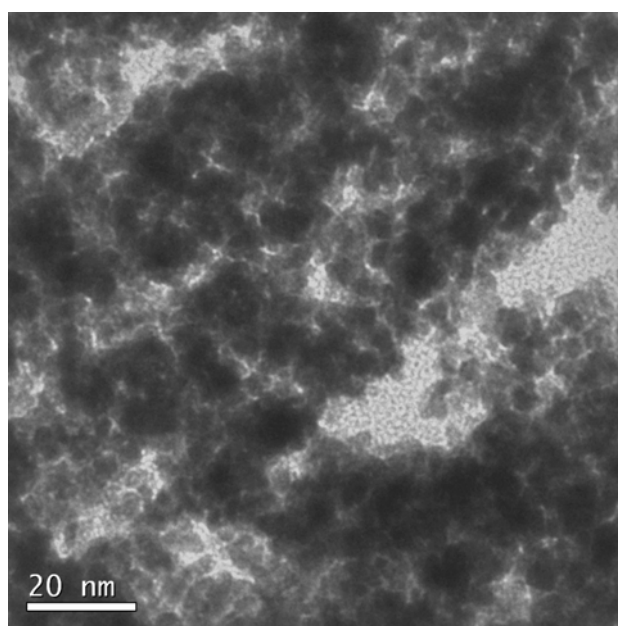


Figura 73. Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (fim do período de indução) em meio a CH₃CO₂H.

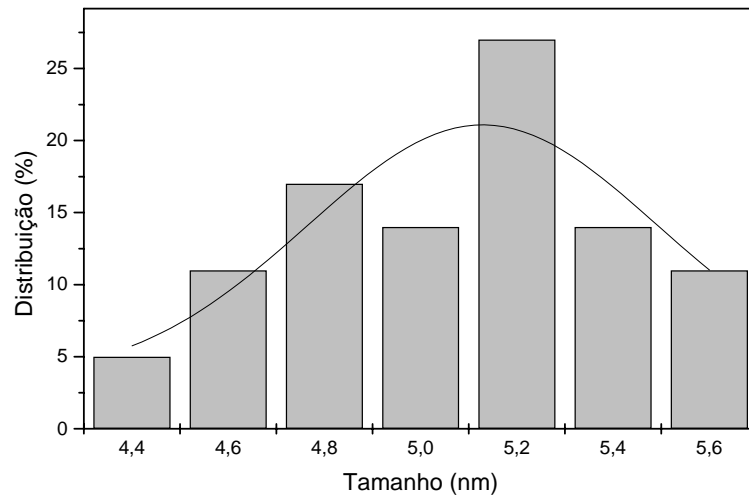


Figura 74. Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (finaldo período de indução) em meio a CH_3CO_2H .

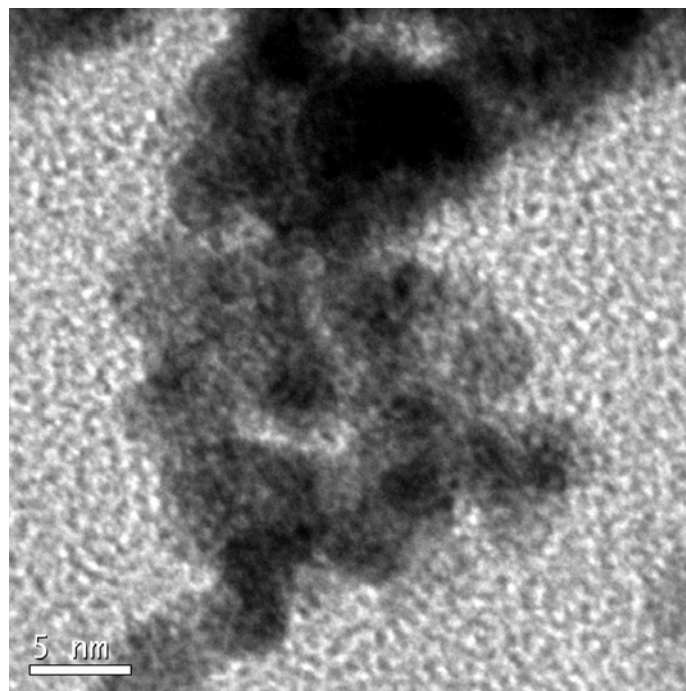


Figura 75. Micrografia obtida por TEM de nanopartículas de Pt (0) (1/1000) in situ (final da reação) em meio a CH_3CO_2H .

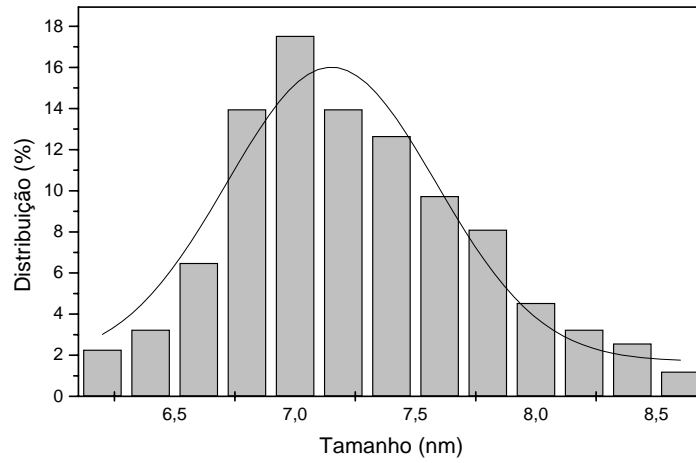


Figura 76. Histograma exibindo a distribuição de diâmetro das nanopartículas de Pt (0) (1/1000) *in situ* (final da reação) em meio a CH_3CO_2H .

5.4.6. Análises de TEM de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0)

Amostras de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) foram submetidas à análise por TEM em diferentes concentrações metálicas. A Figura 77 mostra a micrografia obtida de nanopartículas bimetálicas contendo 80% de Pd. As partículas apresentaram forma aproximadamente esférica e uma estreita faixa de distribuição de tamanho, com diâmetro médio de 9,29 nm (Figura 78).

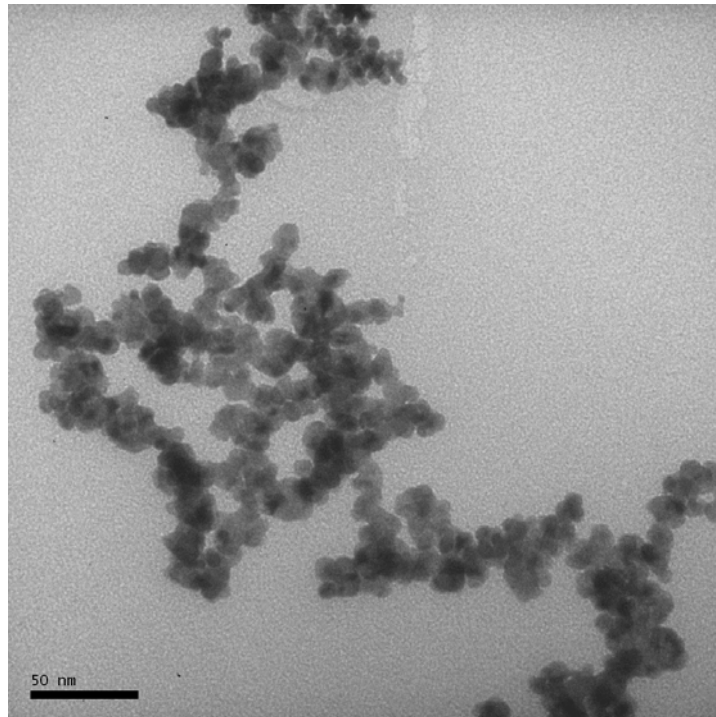


Figura 77. Micrografia obtida por TEM das partículas de Pd/Pt (0), partículas contendo 80% de Pd.

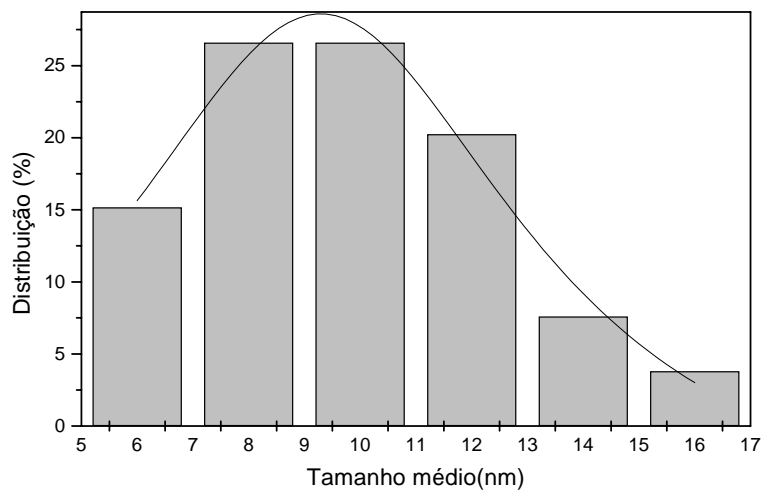


Figura 78. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio de 9,29 nm das partículas de Pd/Pt (0) em BMI.PF₆.

Na Figura 79 é exposta a micrografia de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) contendo 50% de Pd, as partículas apresentam forma esférica, com diâmetro médio de 3,15 nm (Figura 80).

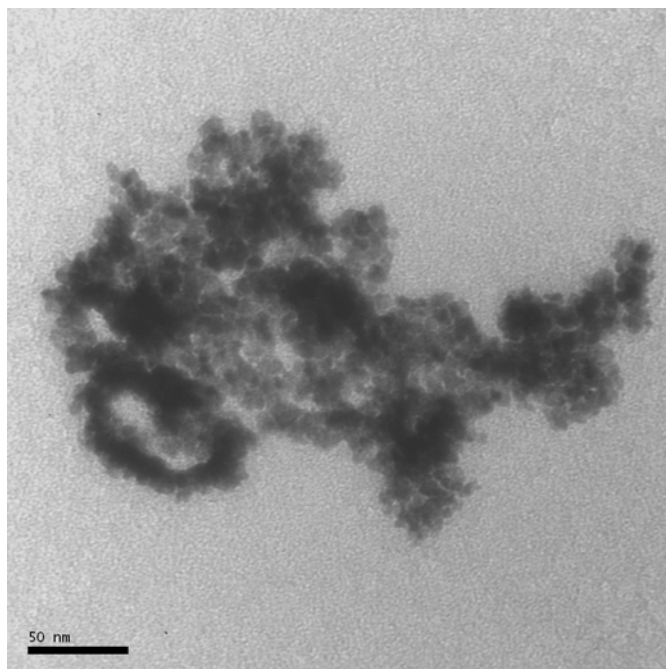


Figura 79. Micrografia obtida por TEM das partículas de Pd/Pt (0), contendo 50% de Pd.

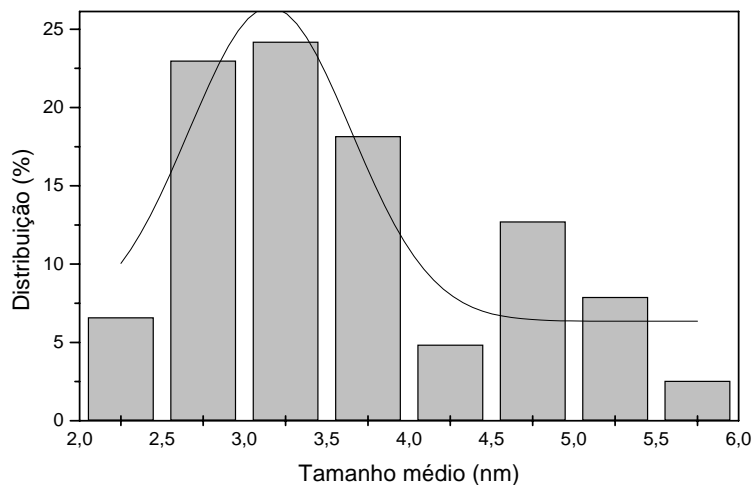


Figura 80. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das partículas contendo 50% de Pd.

A Figura 81 mostra a micrografia obtida de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) contendo 20% de Pd. A micrografia mostra que as partículas têm forma esférica e o histograma apresenta distribuição monomodal com diâmetro médio de 2,8 nm (Figura 82).

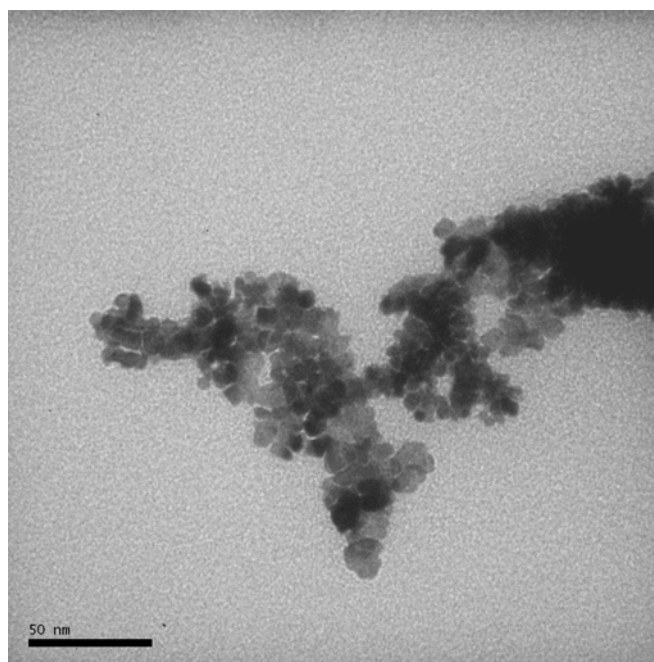


Figura 81. Micrografia obtida por TEM das partículas de Pt/Pt (0), contendo 20% de Pd.

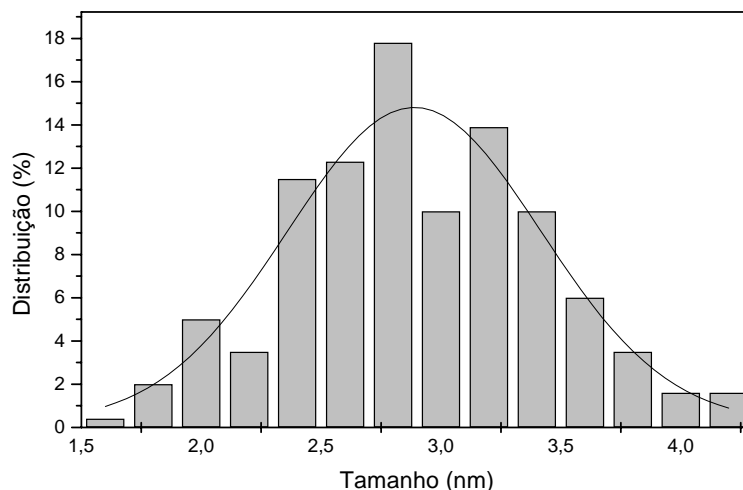


Figura 82. Histograma ilustrando a distribuição de tamanho médio das partículas contendo 20% de Pd.

Por análise de TEM observa-se que as nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) mostram variação no diâmetro médio da partícula, relacionado com a variação na concentração dos diferentes metais. A medida que aumentamos a concentração de platina na amostra, obtêm-se uma diminuição no diâmetro da partícula. Os dados obtidos por TEM concordam com os valores encontrados por análise de XRD, mostrando a mesma variação de diâmetro médio em relação a concentração metálica na amostra.

5.5. Análise por EDS das nanopartículas de Pt (0)

A Espectrometria de dispersão de energia (EDS) é realizada em conjunto com a Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), provendo informações sobre as espécies analisadas, esclarecendo se estas correspondem ou não as espécies químicas esperadas.

Na Figura 83 é exposto o espectro de dispersão eletrônica, obtido de análise de partículas de Pt (0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆ pela decomposição do precursor Pt₂(dba)₃, de uma região selecionada por microscopia eletrônica onde observa-se todos os picos característicos do elemento químico platina, confirmando que as espécies analisadas correspondem realmente a presença de átomos metálicos de platina. A presença de cobre é proveniente do grid de análise.

Os valores de energia identificados estão de acordo com os valores de energia padrão tabelados para platina, não foram detectadas contaminações de cloro, fósforo, flúor ou boro na amostra.

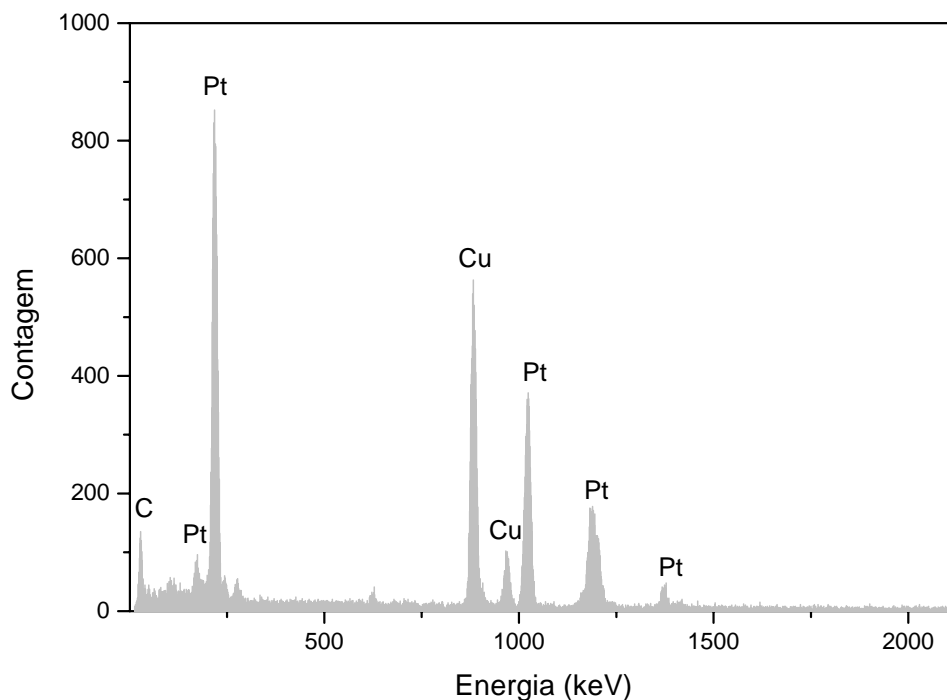


Figura 83. Espectro de EDS confirmando a presença de Platina nas partículas observadas por TEM.

5.5.1. Análise por EDS das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0)

Nas Figuras 84-89 são expostos os EDS de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) em diferentes concentrações de paládio, sendo a análise feita através de mapeamento das amostras. Observa-se a presença dos metais platina e paládio, e as quantidades presentes nas amostras analisadas são similares as concentrações dos precursores utilizados na síntese das nanopartículas.

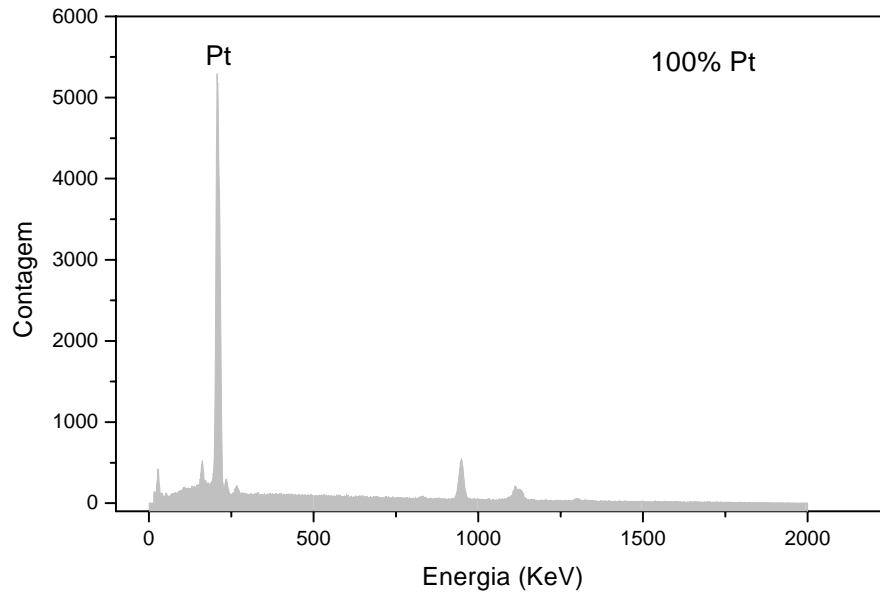


Figura 84. Espectro de EDS das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 100% de Pt.

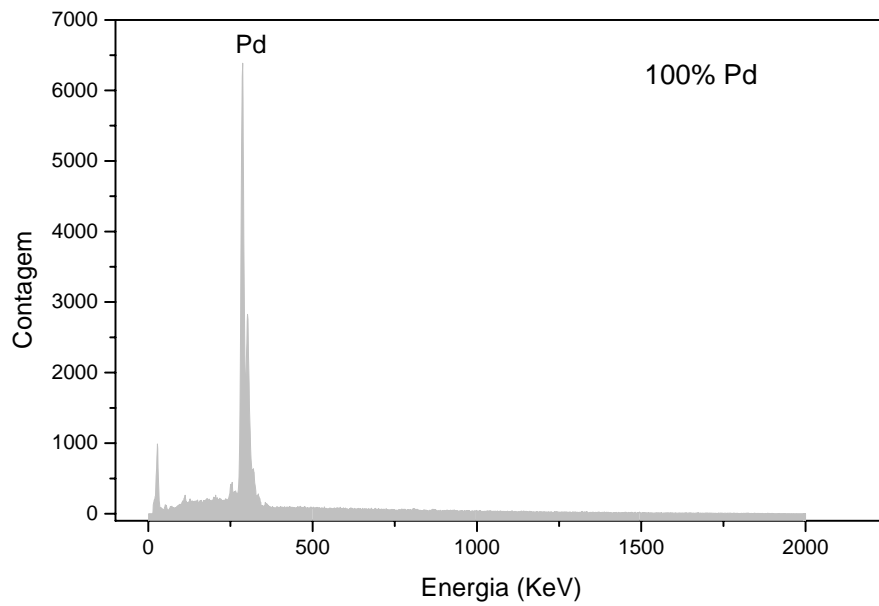


Figura 85. Espectro de EDS das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 100% Pd.

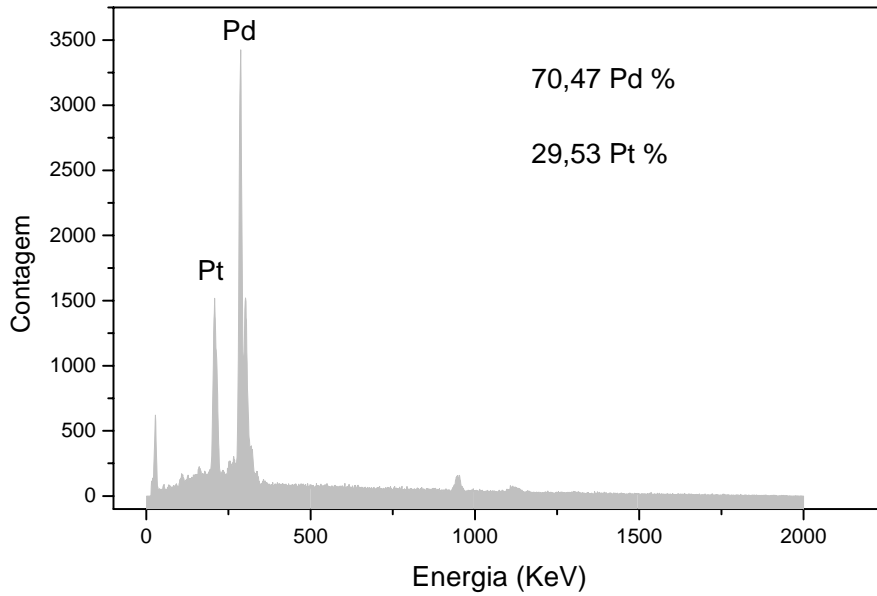


Figura 86. Espectro de EDS das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 80% de Pd.

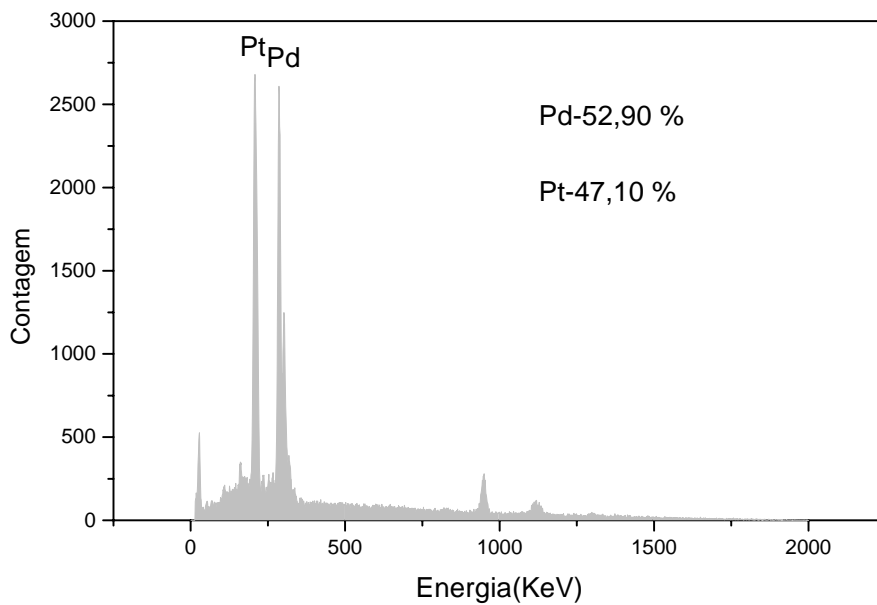


Figura 87. Espectro de EDS das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 60% de Pd.

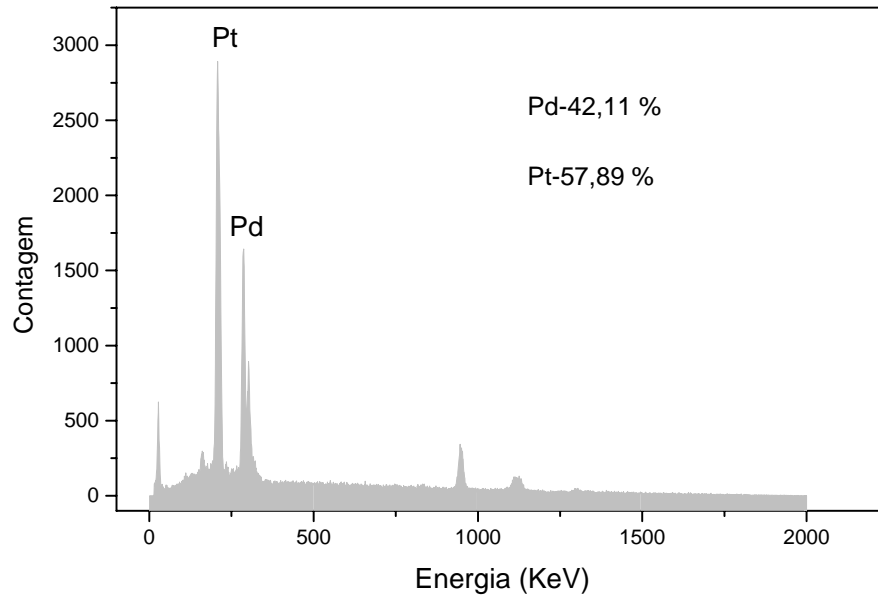


Figura 88. Espectro de EDS das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 50% de Pd.

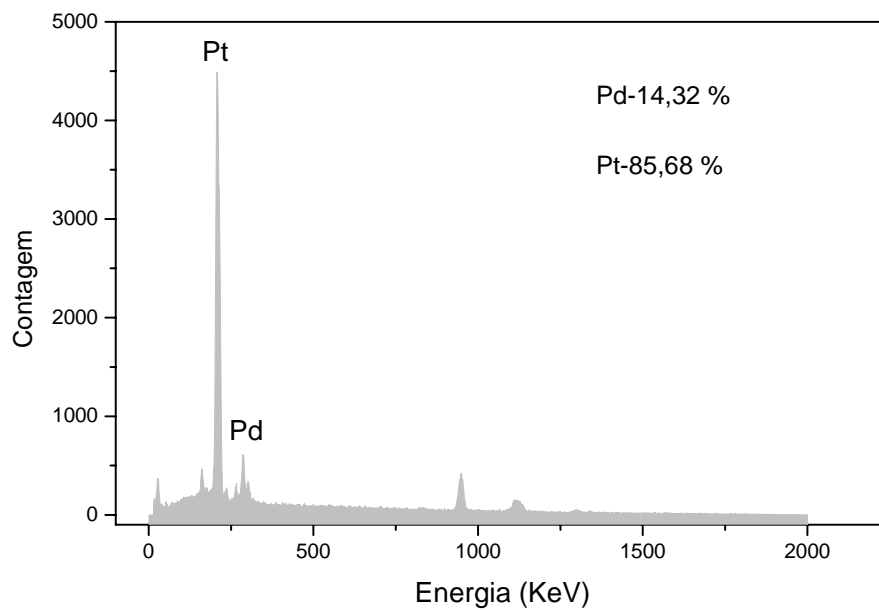


Figura 89. Espectro de EDS das nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 20% de Pd.

5.6. Difração de elétrons

A difração de elétrons é conduzida em uma análise de microscopia eletrônica de transmissão dando informações adicionais sobre a estrutura cristalina, hábito cristalino e orientação molecular. As micrografias obtidas com a difração de elétrons utilizando a TEM podem ser comparadas com projeções teóricas sobrepondo os anéis de difração teóricos e práticos. A Difração eletrônica realizada na mesma região selecionada para a obtenção do EDS mostrou claramente os anéis característicos de uma nanopartícula policristalina (Figura 90, esquerda). Estes anéis foram comparados aos anéis teóricos de partículas de Pt (0) ajustados por simulação (Figura 90, direita) baseado em parâmetros de rede de Pt (0) (SG Fm3m, $a = 3,9231$). Pode-se assim obter as reflexões permitidas hkl de Miller, (1,1,1), (2,0,0), (2,2,0) e (3,1,1). Pode-se observar que os anéis teóricos e experimentais se completam perfeitamente, indicando a presença de nanopartículas de Pt (0) policristalinas.

A Figura 90 ilustra uma micrografia de difração eletrônica de partículas de Pt(0) sintetizadas a partir do precursor $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ em líquido iônico BMI.PF₆.

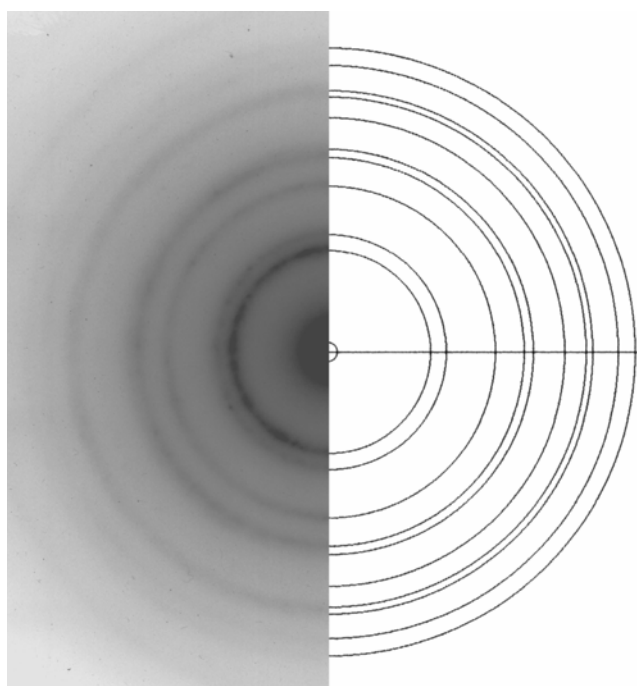


Figura 90. Micrografia de difração de elétrons obtida por TEM das nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF₆. Anéis padrões teóricos de Pt (0) (direita) e experimental (esquerda).

5.7. Medidas de Espalhamento de Raios-x a Baixo Ângulo (SAXS)

O espectro obtido por SAXS da função correlação obtida para líquido iônico puro (a) e nanopartículas dispersas em líquido iônico é mostrado na Figura 91. Usando um modelo duas-fases^{136,137} foi possível obter o diâmetro das nanopartículas de Pt (0) que são maiores do que a camada de líquido iônico. Em adição, a função distribuição de interface foi aplicada nos dados experimentais para o cálculo do comprimento molecular de líquido iônico.

Os valores calculados para comprimento molecular de líquido iônico puro foi 3,3 nm e 2,8 nm para PF_6^- e BF_4^- , respectivamente. Estes valores estão de acordo com os valores calculados de comprimento molecular dos agregados supramoleculares $[\text{BMI}]_3[\text{PF}_6]_4$ (3.4 nm) e $[\text{BMI}]_2[\text{BF}_4]_3$ (2.4 nm).

Na Figura 91 é mostrado um aumento da posição de mínimo e máximo da função correlação para altos valores de r , correspondendo a um aumento da mais provável distância entre os centros de gravidade entre dois *clusters* adjacentes de líquido iônico (agregados supramoleculares do tipo $[(\text{BMI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}[(\text{BMI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}$,¹³⁸ período longo, L). Isto indica claramente - estar relacionado a intensidade de valores da função correlação, $\gamma(r)$ - a presença de fases semi-ordenadas nos líquidos iônicos puros e que aqueles que contêm o ânion PF_6^- são mais organizados do que os que contêm o ânion BF_4^- .

Um considerável aumento em L, com a adição das nanopartículas de Pt (0), foi observado para os dois líquidos iônicos estudados. Este aumento foi mais significativo para o líquido iônico contendo o ânion BF_4^- , o qual deve ter induzido um maior ordenamento no arranjo estrutural, como pode ser observado na Figura 92, ou seja, foi possível observar uma mudança do máximo associado ao período longo para valores mais altos de r .

Uma possível interpretação para as diferenças de L obtidas em relação aos líquidos iônicos pode ser verificada em termos das diferenças estruturais dos líquidos iônicos contendo o ânion PF_6^- , o qual é maior em tamanho do que o ânion BF_4^- , e que desta forma poderia estar restringindo a mobilidade dos cátions¹³⁹, bloqueando a formação de um arranjo mais ordenado

com relação as nanopartículas de Pt (0), apesar do ânion PF_6^- ser mais coordenante que o BF_4^- . Este fato também pode ser correlacionado com o cálculo do volume de van der Waals, os quais são 68 e 48 Å para os ânions PF_6^- e BF_4^- , respectivamente.¹⁴⁰

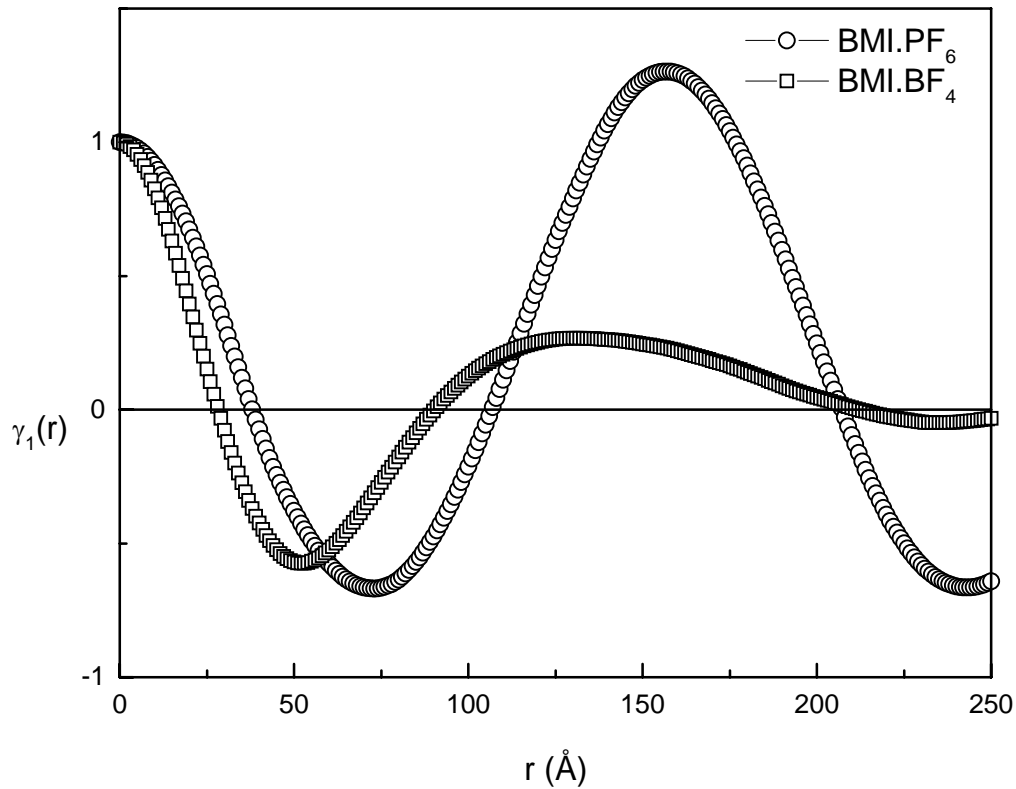


Figura 91. Função correlação obtida para os líquidos iônicos puros BMI.PF₆ e BMI.BF₄.

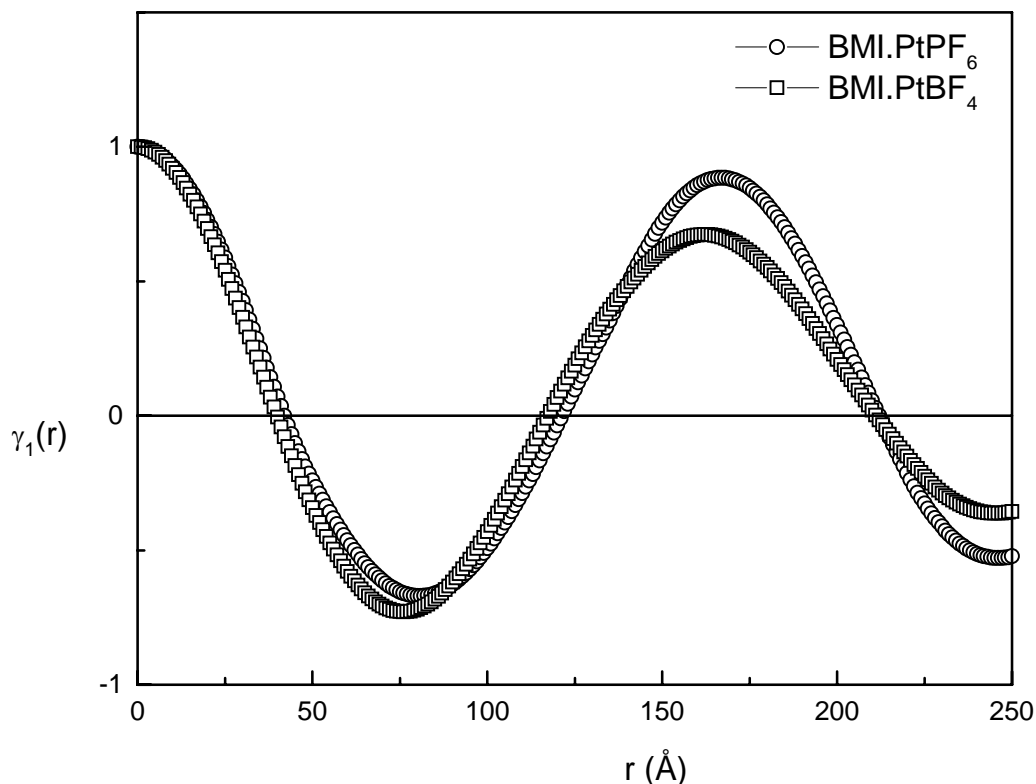


Figura 92. Função correlação obtida para a dispersão contendo as nanopartículas de Pt (0) nos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.BF₄.

A área integrada sob a invariante Q , associada à diferença de densidade eletrônica entre a região cristalina (nanopartícula) e semi-ordenada (líquido iônico), também sofreram um aumento. Este aumento da invariante Q quando nanopartículas de Pt(0) são dispersas em líquidos iônicos, são interpretadas como um aumento no ordenamento das nanopartículas em líquidos iônicos. Por outro lado, a distância L_m pode ser determinada como duas vezes a posição do primeiro mínimo da função correlação, os quais são interpretados como a mais provável distância entre os centros de gravidade de um nano-cristal (nanopartícula de platina) e a região adjacente de líquido iônico (Figura 91). Na função de distribuição de interface, $g(r)$, Equação 24, o primeiro máximo pode ser estimado como uma fase semi-ordenada de líquido iônico representado por L_M (Figura 92). O modelo exposto na Figura 93 considera que as nanopartículas de platina (fase ordenada) são circundadas por agregados supramoleculares aniônicos do tipo $[(\text{BMI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}$ (fase semi-ordenada).

A subtração de L_M calculada (comprimento molecular de líquido iônico) de L_m , estimado como comprimento de fase ordenado (nanopartícula em líquido iônico), os quais podem ser obtidos usando a função correlação e distribuição de interface, mostraram um diâmetro médio de 3.4 e 3.2 nm para nanopartículas de Pt (0) dispersas em BMI.BF₄ e BMI.PF₆, respectivamente.¹⁴¹

Tabela 8. Período longo, L , L_m e L_M valores obtidos pela função correlação, $\gamma(r)$ e função distribuição interface, $g(r)$.

Amostra	Função correlação, $\gamma(r)$		Função distribuição interface, $g(r)$	
	L (Å)	L_m (Å)	L (Å)	L_M (Å)
Pt(0).BMI.BF ₄	162	74	160	81
BMI.BF ₄	127	52	122	57
Pt(0).BMI.PF ₆	166	81	167	87
BMI.PF ₆	157	73	151	65

Os cálculos usando aproximação Guinier para região de pequenos ângulos mostraram resultados inconsistentes, indicando que neste caso não pode ser aplicado quando as nanopartículas são diluídas em líquido iônico. Em oposição, os cálculos usando a Lei de Porod, mostraram resultados consistentes assumindo a presença de duas fases: uma fase cristalina (nanopartículas) e uma fase semi-ordenada (líquido iônico).^{142,143}

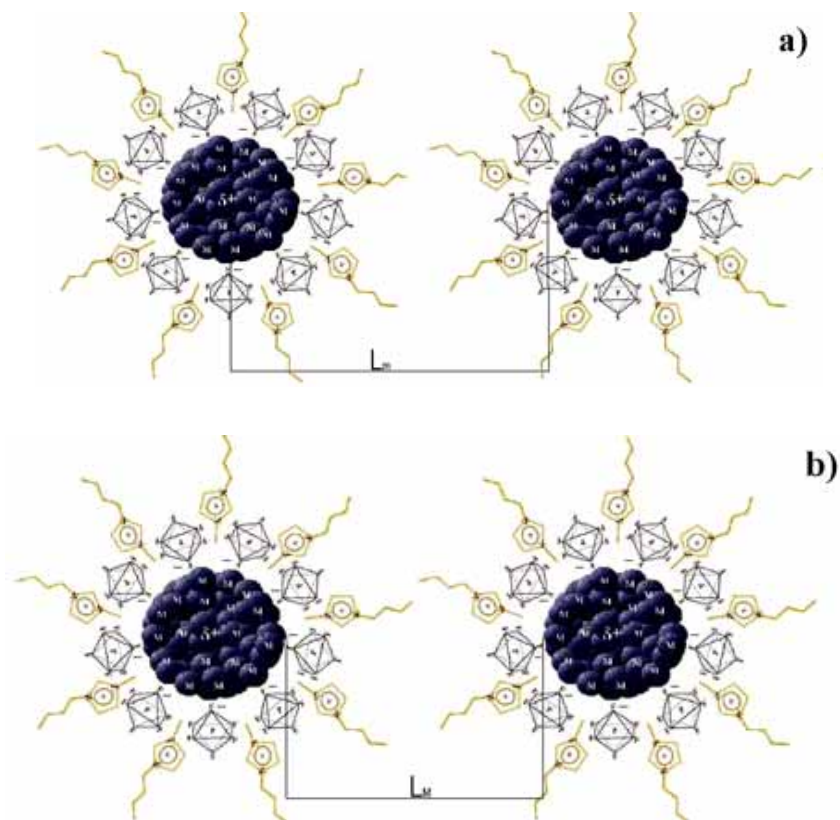


Figura 93. Ilustração esquemática do modelo de duas fases proposto (a) correspondendo a função correlação e (b) função distribuição interface: (a) L_m , o primeiro mínimo, é interpretado como a mais provável distância entre o centro de gravidade de uma nanopartícula de Pt(0) e a região adjacente na função correlação (b) L_M , o primeiro máximo, estimado como uma fase de líquido iônico desordenado na função de distribuição de interface.

Os resultados obtidos por SAXS corroboraram com os obtidos por XRD e TEM para os diâmetros das nanopartículas de Pt (0) relativos ao líquidos iônicos estudados BMI.PF₆ e BMI.BF₄. As comparações entre os valores obtidos com as diferentes técnicas são resumidos na Tabela 9.

Tabela 9. Diâmetro médio das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos diferentes líquidos iônicos e analisadas por TEM, SAXS e XRD, precursor $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$.

Amostra	TEM (nm)	SAXS (nm)	XRD (nm)
Pt (0).BMI.BF ₄	3,4± 0,3	3,4 ± 0,4	3,1± 0,4
Pt (0).BMI.PF ₆	2,3± 0,3	3,2 ± 0,4	2,6± 0,4

5.8. Medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-x (XPS)

As análises por XPS, das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.BF₄ exibiram a presença dos componentes: platina, flúor e carbono (este último proveniente do suporte).

As nanopartículas sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆ apresentaram também uma contribuição do elemento fósforo.

Os sinais de F e P presentes nas nanopartículas isoladas mostram claramente serem provenientes residuais dos líquidos iônicos nos quais as amostras foram sintetizadas. Além destes elementos nenhuma outra impureza foi detectada no limite de sensibilidade da técnica. As Figuras 94-95 exibem os sinais de XPS na região de Pt 4f para as amostras sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆.

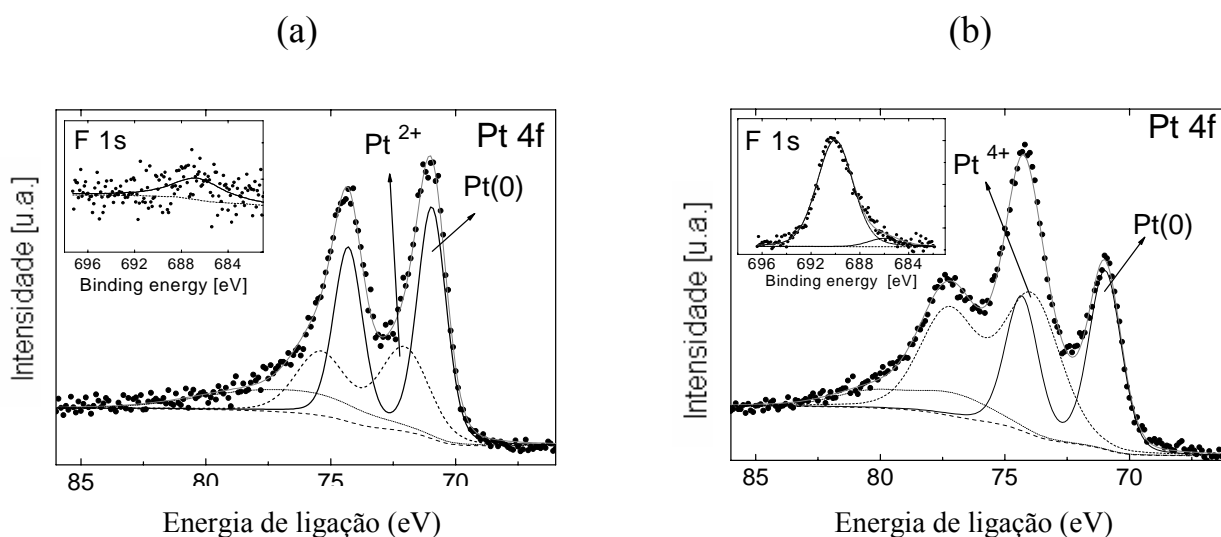


Figura 94. Espectro de XPS de nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em (a) BMI.BF₄ e (b) BMI.PF₆, exibindo a região de Pt 4f com os resultados ajustados (usando background Shirley). Os complementos das figuras exibem os sinais de F 1s observado para cada amostra.

Nos espectros de Pt 4f obtidos na análise de nanopartículas de Pt (0), foram observados a presença de três estados químicos de Pt na superfície das nanopartículas, com distinção das energias de ligações para as amostras sintetizadas em BMI.BF₄ e BMI.PF₆. Em

ambos os casos a contribuição relacionada a Pt (0) (dublete Pt_{7/2} em 71 eV e em 74 eV, linha contínua) é presente.

Na Figura 95 (BMI.BF₄), próximo ao sinal de contribuição predominante de Pt (0) encontramos um segundo dublete de Pt_{7/2} em 72,1 eV (curva pontilhada) o qual pode ser determinado como Pt²⁺ e encontramos uma outra componente Pt_{7/2} em 75,7eV (curva traçada), a qual corresponde a contribuições relacionadas a mistura de Pt³⁺ e Pt⁴⁺. O sinal de F 1s foi observado próximo a 687 eV.

Para as nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆ (Figura 95) a contribuição de Pt (0), primeiro dublete em 71 eV é menos intenso e outro dublete característico de Pt 4f foi determinado com sinal de Pt_{7/2} em 74,1 eV (curva pontilhada), os quais podem ser determinados como Pt⁴⁺.

Além disso, foi observada a presença de um terceiro dublete de Pt_{7/2} em 75,7 eV (curva traçada) correspondente a outra ligação química na superfície das partículas. O sinal de F 1s próximo a 690 eV é mais intenso nesta amostra, podendo-se relacionar este fato com o aparecimento da componente Pt⁴⁺, de Pt 4f oriunda de ligações de Pt-F, as quais apresentam forte caráter eletronegativo.

Os estados químicos que foram observados nos sinais de Pt 4f [Pt (0), Pt²⁺ e Pt⁴⁺] são relacionados as diferentes ligações entre as partículas metálicas e átomos de oxigênio e flúor, formando ligações do tipo Pt-F, Pt-O, Pt-O-F, considerando a presença de oxigênio ser devido a exposição ao ar. As medidas de energia de ligação estão de acordo com os valores esperados, e os picos e energias de ligações são relacionados a mistura de diferentes ligações. Estes resultados são uma forte indicação das efetivas interações dos líquidos iônicos com a superfície do metal que possibilita a estabilização das nanopartículas.

5.9. Cálculo da Estrutura das Nanopartículas Segundo os Números Mágicos

Para o cálculo do número total de átomos (G_n) e número de átomos na superfície (S_n) das nanopartículas de Pt (0), adotamos os resultados obtidos por TEM. Para uma demonstração do cálculo adotamos o valor de diâmetro médio de 2,3 nm, obtido para nanopartículas de Pt(0) sintetizadas em BMI.PF₆, precursor Pt₂(dba)₃.

Considerando o desvio obtido calculamos o volume de uma esfera com um raio de 1,15 nm ($V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3}\pi r^3$). O valor obtido foi de **6,35 nm³**.

Considerando-se então o volume de cela unitária na qual os átomos de platina empacotam, ou seja, numa estrutura cfc (cúbica de face centrada). Os parâmetros de rede para o átomo de platina são $a=b=c = 0,3921$ nm. Desta forma, foi possível calcular o volume ocupado por apenas uma cela unitária, resultando em **Vcel = 0,060 nm³**.

Com o volume de uma cela unitária, calculou-se quantas celas caberiam na partícula. Para tal, dividiu-se o volume da nanopartícula pelo volume da cela unitária (**Nº celas na esfera = $V_{\text{esfera}}/V_{\text{cel}}$**). O valor obtido foi de **N = 105,8 celas** em uma partícula com 2,3 nm de diâmetro.

Sabe-se que cada cela unitária contém 4 átomos de platina, portanto, para a obtenção do número total de átomos na esfera, simplesmente multiplicou-se o número de celas (**N**) por 4, resultando em um número total de átomos de **424 átomos**.

Segundo a **Equação 1 (seção 3.2.1)**, a qual descreve o cálculo dos números de átomos totais e superficiais considerando o número de camadas atômicas em partículas de metais de transição, temos:

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

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

Equação 1 (Seção 3.2.1)

onde G_n é o número de átomos totais e S_n o número de átomos presentes na camada mais externa, e n o número de camadas atômicas. Sendo assim, aplicamos a equação, uma vez que nosso valor de G_n encontrado foi de **424 átomos**, para a obtenção do número de camadas

presentes em uma partícula de 2,3 nm. O valor encontrado foi de **5 camadas atômicas**, ou seja o número de átomos na superfície da nanopartícula, S_n é igual a **252**.

Para o cálculo percentual da área superficial basta dividir o número de átomos superficiais S_n pelo valor de G_n , que nesse exemplo dá um valor de **45 %**.

Tabela 10. Cálculo da área superficial para nanopartículas sintetizadas a partir do precursor $Pt_2(dba)_3$ em BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃.

Amostra	TEM (nm)	Átomos na superfície (%)
BMI.PF ₆	2,3	45
BMI.BF ₄	3,4	34
BMI.CF ₃ SO ₃	2,8	39

Tabela 11. Cálculo da área superficial para nanopartículas sintetizadas a partir do precursor PtO₂ em BMI.PF₆, BMI.BF₄ e em CH₃CO₂H.

Amostra	TEM (nm)	Átomos na superfície (%)
BMI.PF ₆	2,3	45
BMI.BF ₄	3,0	39
CH ₃ CO ₂ H	5,2	24

Tabela 12. Cálculo da área superficial para nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) sintetizadas em BMI.PF₆.

Composição Pd/Pt	TEM (nm)	Átomos na superfície (%)
50% Pd	3,15	39
20% Pd	2,8	39

6. Nanopartículas de Pt (0) aplicadas como catalisadores em reações de hidrogenação catalítica

A atividade catalítica das nanopartículas de Pt (0) sintetizadas a partir de diferentes precursores nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄, BMI.CF₃SO₃ e em CH₃CO₂H foram investigadas em reações de hidrogenação de olefinas e aromáticos.

Os resultados obtidos serão expostos em quatro partes, sendo que todas tratam de reações de hidrogenação envolvendo catalisadores de platina.

A primeira parte trata da utilização de nanopartículas de Pt (0), sintetizadas a partir da decomposição do precursor catalítico Pt₂(dba)₃ em líquidos iônicos, na hidrogenação de olefinas e aromáticos.

A segunda parte faz um estudo comparativo do uso do precursor catalítico PtO₂ e nanopartículas de Pt (0), sintetizadas através da redução do PtO₂ em líquidos iônicos, na hidrogenação de olefinas e aromáticos.

A terceira parte envolve estudos cinéticos, utilizando a reação de hidrogenação de cicloexeno como sonda química, de formação, crescimento e aglomeração das partículas de Pt (0) *in situ*.

A quarta parte faz um estudo da aplicação de nanopartículas bimetálicas, compostas de Pd/Pt (0) com diferentes concentrações metálicas, utilizando o substrato 1,4-cicloexadieno como sonda química para avaliar possíveis mudanças na atividade e seletividade dos catalisadores em relação a modificações na composição metálica das nanopartículas.

6.1. Nanopartículas de Pt (0) aplicadas em reações de hidrogenação, precursor $Pt_2(dba)_3$

Após a síntese das nanopartículas de Pt (0), foram iniciados os estudos de atividade catalítica frente a reação modelo de hidrogenação de olefinas.

Nos experimentos de hidrogenação realizados utilizaram-se as nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃, sendo estas isoladas como um pó preto.

Para melhor compreensão, as nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em líquido iônico BMI.PF₆ serão denominadas de Pt (0).PF₆ e as sintetizadas em líquido iônico BMI.BF₄ Pt (0).BF₄. As reações de hidrogenação utilizando-se nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.CF₃SO₃ não foram eficientes, obteve-se baixas conversões dos substratos e longos tempos reacionais, este fato possivelmente está relacionado a forte coordenação do ânion triflato na superfície das partículas, causando a passivação do metal.

As nanopartículas de Pt (0).PF₆ e Pt (0).BF₄ foram utilizadas como catalisadores em reações de hidrogenação em sistemas sem solvente, homogêneo e bifásico. Quando as nanopartículas foram utilizadas em meio sem solvente, havia no reator o substrato e as nanopartículas, ou seja, o substrato era o próprio solvente. Quando utilizou-se meio bifásico, foram adicionados ao reator as nanopartículas, o líquido iônico e posteriormente o substrato, formando duas fases distintas: fase inferior contendo as nanopartículas dispersas no líquido iônico e fase superior contendo o substrato.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da hidrogenação do substrato 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0) sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.BF₄. Estas nanopartículas foram posteriormente redispersas em diferentes meios (sem solvente, homogêneo e bifásico), onde procurou-se avaliar possíveis mudanças na atividade catalítica do sistema. Os resultados obtidos são demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13. Hidrogenação de 1-hexeno^a catalisadas por nanopartículas de Pt (0).

Entrada	Catalisador	Meio	Tempo (h)	Conversão (%) ^b	FR (h ⁻¹) ^c
1	Pt (0).PF ₆	sem solvente	0,25	100	1000 (2200)
2	Pt (0).PF ₆	acetona	0,25	100	1000 (2200)
3	Pt (0).PF ₆	BMI.PF ₆	0,65	100	384 (853)
4	Pt (0).PF ₆	BMI.BF ₄	0,25	100	1000 (2200)
5	Pt (0).BF ₄	sem solvente	0,23	100	1087 (2787)
6	Pt (0).BF ₄	acetona	0,23	100	1087 (2787)
7	Pt (0).BF ₄	BMI.PF ₆	0,6	97	404 (1035)
8	Pt (0).BF ₄	BMI.BF ₄	0,33	100	757 (1941)

^aCondições reacionais: Pt/substrato= 250 a 75 °C e 4 atm de hidrogênio (pressão constante).

^bconversão do substrato. ^cfrequência de rotação [mol Pt/mol produto.hora]. Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície (seção 5.9).

As reações realizadas em meio sem solvente (entradas 1 e 5, tabela 13) e em meio homogêneo (entradas 2 e 6, tabela 13) mostraram resultados semelhantes, não evidenciando influência dos diferentes ânions dos líquidos iônicos utilizados na síntese das nanopartículas.

As nanopartículas Pt (0).PF₆ dispersas em BMI.BF₄ mostraram atividade catalítica superior (FR 1000 h⁻¹), quando comparadas com nanopartículas de Pt (0).PF₆ dispersas em BMI.PF₆ (FR 384 h⁻¹). Para as nanopartículas Pt (0).BF₄ dispersas em BMI.BF₄ observou-se maior atividade catalítica (FR 757 h⁻¹) quando comparado com nanopartículas Pt (0).BF₄ dispersas em BMI.PF₆ (FR 404 h⁻¹). Com base nos resultados obtidos observa-se que para as reações realizadas em meio bifásico há influência do meio onde as nanopartículas são sintetizadas e do meio bifásico onde as nanopartículas são redispersas para as reações de hidrogenação. As reações em BMI.BF₄ exibiram maior atividade catalítica do que as reações realizadas em BMI.PF₆, este fato possivelmente está relacionado ao menor efeito coordenante do ânion BF₄, o que possibilita uma coordenação mais efetiva do substrato a superfície metálica.

Na Figura 96 e Figura 97 são mostradas as curvas da reação de hidrogenação do substrato 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0).PF₆ e Pt (0).BF₄ respectivamente, em diferentes meios reacionais.

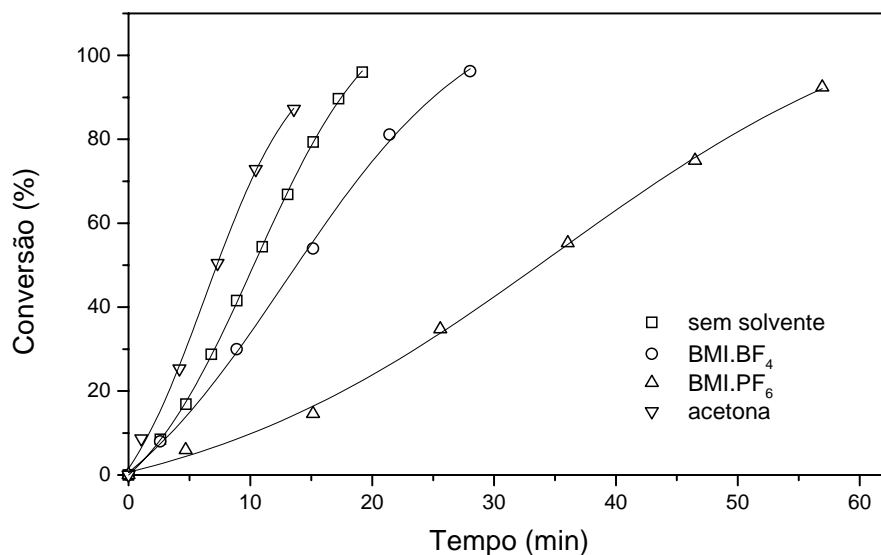


Figura 96. Curvas de conversão de 1-hexeno frente a reações catalíticas com nanopartículas Pt (0).PF₆, em meio heterogêneo, homogêneo e bifásico, nas condições apresentadas na tabela 13.

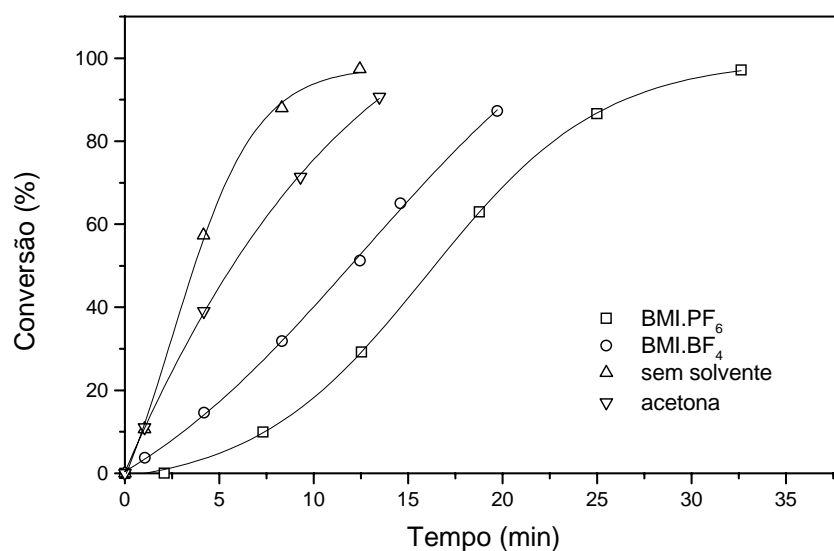


Figura 97. Curvas de conversão de 1-hexeno frente a reações catalíticas com nanopartículas Pt (0).BF₄, em meio heterogêneo, homogêneo e bifásico, nas condições apresentadas na tabela 13.

Nanopartículas de Pt (0) podem ser reutilizadas como sólido ou redispersas em líquido iônico. Para avaliar o tempo de vida das nanopartículas de Pt (0) foram realizados experimentos de reutilização do catalisador e também do meio reacional.

Os experimentos de reciclo foram conduzidos utilizando-se 1-hexeno como substrato em diferentes meios reacionais (sem solvente e bifásico em líquido iônico BMI.PF₆).

A Figura 98 mostra as curvas de conversão e os dados de reciclos feitos em meio sem solvente, utilizando-se como catalisador nanopartículas de Pt (0).PF₆. Os resultados obtidos mostram que o catalisador se mantém ativo após sete reciclos (FR= 5000 h⁻¹), apresentando uma diminuição da atividade catalítica com o decorrer dos reciclos.

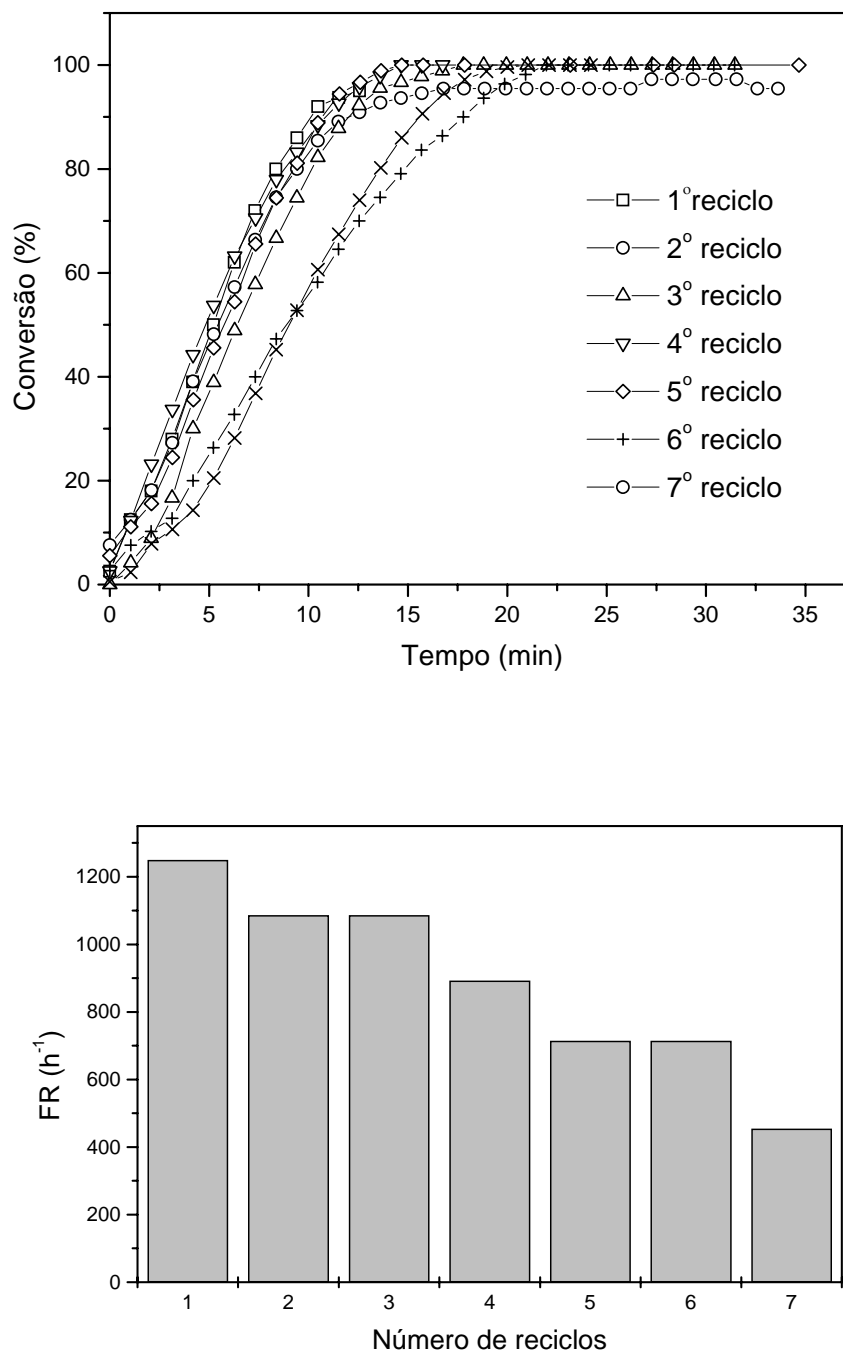


Figura 98. Curvas de hidrogenação do 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0).PF₆ em meio sem solvente, a 4 atm H₂, 75°C, razão Pt/substrato= 250, exibindo o reciclo do catalisador.

Na Figura 99 está representada a hidrogenação de 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0).PF₆ redispersas em meio bifásico BMI.PF₆. As curvas de conversão do substrato e os dados de reciclo

mostram que o catalisador se mantém ativo, o qual também apresenta diminuição na atividade catalítica ao longo dos ciclos.

Quando comparamos a atividade das partículas, na hidrogenação do 1-hexeno, entre os sistemas sem solvente e bifásico verificamos que na quinta recarga o meio bifásico apresenta uma atividade de 71% do catalisador, enquanto que o meio sem solvente apresenta 61% da atividade inicial. Provavelmente esta diferença na atividade ocorra devido a influência do líquido iônico, o qual estaria estabilizando as nanopartículas, impedindo a aglomeração.

O meio bifásico apresenta as vantagens da reutilização do catalisador e do meio reacional, além da facilidade de separação dos produtos por simples decantação.

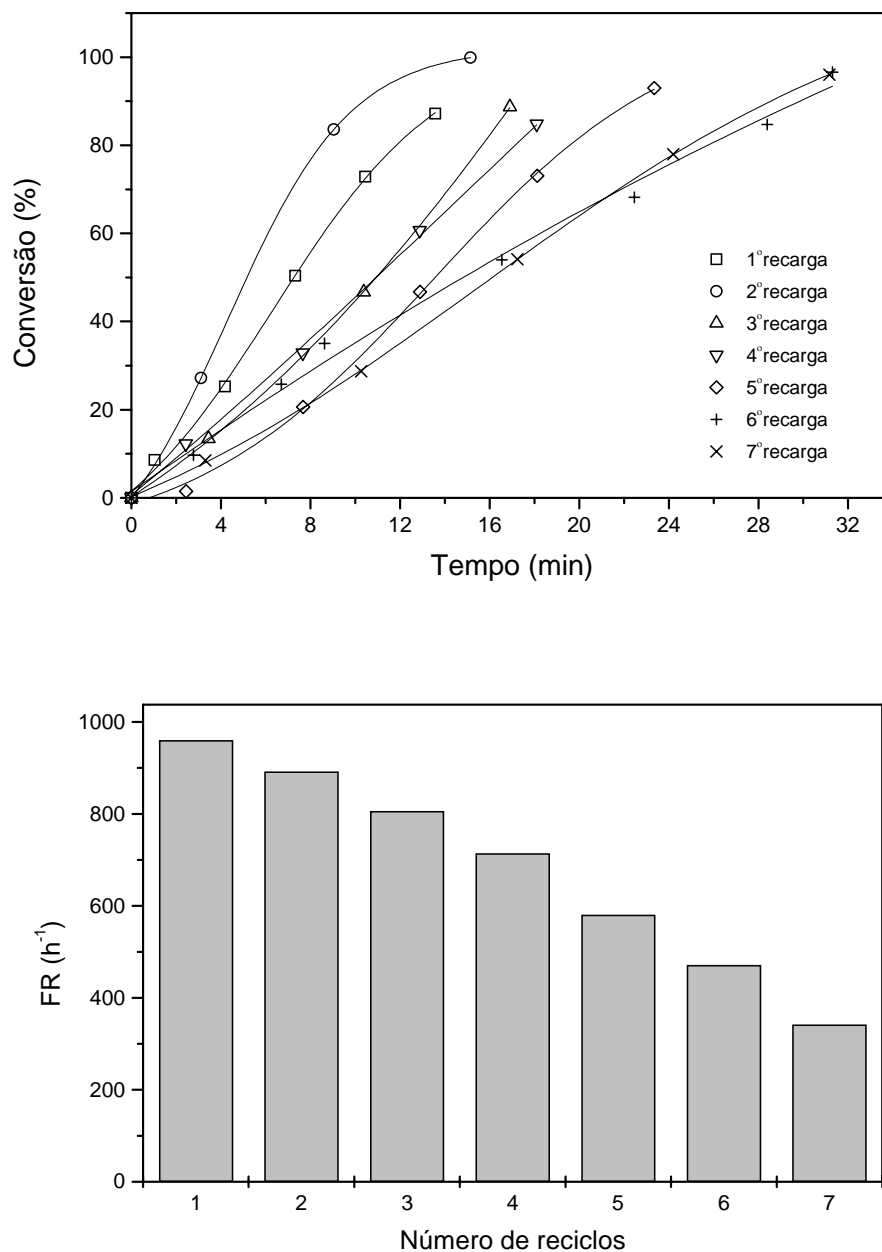


Figura 99. Curvas de conversão de hidrogenação de 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0).PF₆ em meio bifásico BMI.PF₆, a 4 atm H₂, 75°C, razão Pt/substrato= 250, exibindo o reciclo do catalisador.

A variação da pressão de hidrogênio nas reações de hidrogenação foi avaliada, utilizando 1-hexeno como substrato, com o objetivo de verificar sua real influência no mecanismo reacional. Foram realizados 7 experimentos variando a pressão de hidrogênio de 2 atm até 8 atm de pressão constante. Os resultados estão demonstrados na Tabela 14.

Tabela 14. Variação da Pressão de hidrogênio na reação de hidrogenação do 1-hexeno catalisada por nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF₆ a 75 °C .

Experimento	Pressão H ₂ (atm)	Tempo (h) ^a	F. R (h ⁻¹) ^b
1	2	0,59	423 (940)
2	3	0,47	531 (1180)
3	4	0,26	961 (2135)
4	5	0,25	1000 (2200)
5	6	0,20	1250 (2770)
6	7	0,28	892 (1982)
7	8	0,24	1041 (2313)

^aTempo necessário para a obtenção de 100 % de conversão do 1-hexeno.

^bFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol(catalisador).h⁻¹ Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície (seção 5.9).

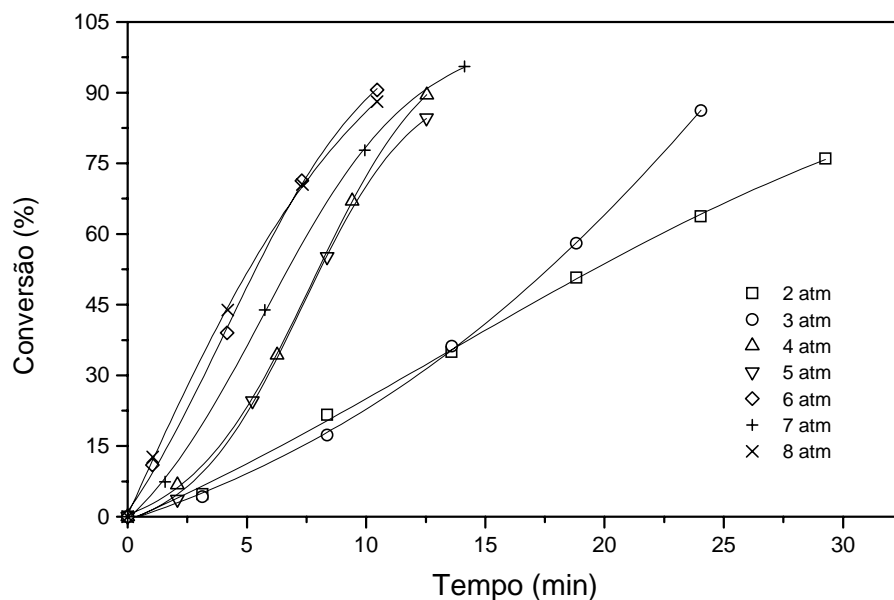


Figura 100 . Variação da pressão de hidrogênio na reação de hidrogenação do 1-hexeno catalisada por nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF₆ a 75 °C .

Observou-se que, à medida que a pressão de hidrogênio admitida ao sistema aumentava, a velocidade da reação também aumentava. Entretanto, a partir de 4 atm de pressão as curvas de hidrogenação do 1-hexeno apresentam praticamente a mesma forma e inclinação (Figura 100), indicando a saturação do gás no líquido iônico, sendo que, a partir daí a ordem de reação experimental em relação ao gás hidrogênio pode ser considerada igual a zero.

Outro estudo realizado para auxiliar na compreensão do sistema é o estudo da variação da temperatura da reação. Sabe-se que em reações de hidrogenação e/ou oxidação em sistemas homogêneos a velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura, chegando a um máximo e a partir de uma certa temperatura, ocorre o decréscimo da velocidade, devido a uma maior entropia do gás promovendo sua “saída” do líquido para a fase gasosa. Foi realizado então o estudo da variação da temperatura do sistema, sendo este submetido a quatro diferentes temperaturas, 30°C, 50°C, 75°C e 100°C (Figura 101). A reação de hidrogenação do 1-hexeno realizada a uma razão substrato/catalisador de 250 é mais lenta (75 min) a temperatura de 30 °C, nas temperaturas reacionais de 50 °C, 75 °C e 90 °C o tempo reacional diminui para cerca de 15 minutos. O aumento da temperatura pode favorecer na melhor dissolução do substrato no líquido iônico, mas este aumento pode acarretar também, em uma perda na concentração de hidrogênio na fase iônica. Sendo assim, a temperatura estimada como ideal foi a de 75°C, temperatura esta em que o substrato se mantinha na fase líquida e que não afetava a concentração de hidrogênio dissolvido na fase iônica.

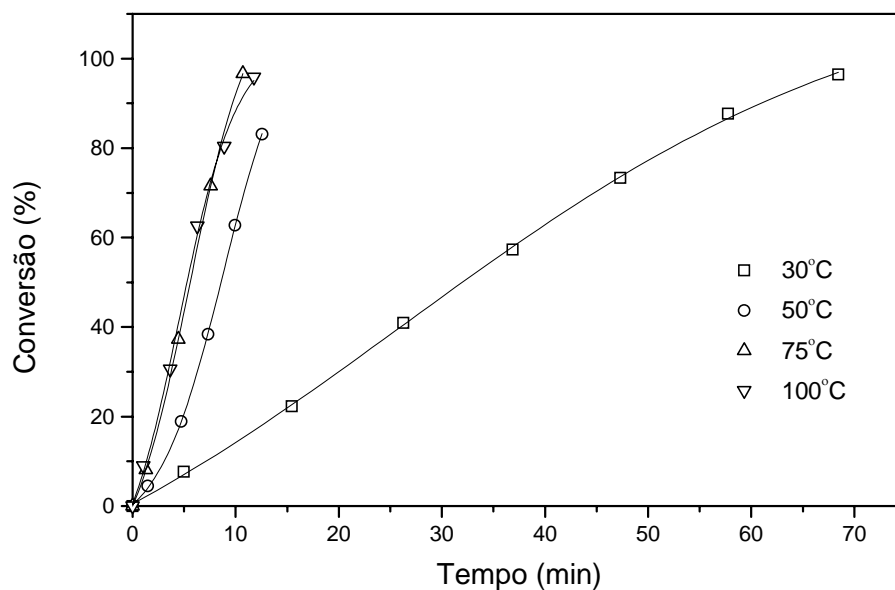


Figura 101 . Curvas de hidrogenação de 1-hexeno sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando apenas a temperatura do sistema.

A partir dos resultados obtidos no estudo de hidrogenação de olefina acíclica, partiu-se para a investigação da aplicação das nanopartículas de Pt (0) em reações de hidrogenação de olefinas cíclicas, mono e tetra-substituídas. Os resultados estão resumidos na Tabela 15. As reações em meio sem solvente apresentaram maior frequência de rotação comparado com as reações em meio bifásico para todos os substratos. As reações em líquido iônico BMI.BF₄ apresentaram uma atividade catalítica um pouco superior comparado com as reações feitas em líquido iônico BMI.PF₆. Como esperado, é possível notar que a velocidade de hidrogenação dos compostos olefinicos se dá na seguinte ordem: 1-hexeno, cicloexeno, 1-metil-1-cicloexeno e 2,3-dimetil-2-butenos, podendo concluir-se que, a atividade catalítica decresce com o maior impedimento da dupla ligação (Figura 102).

Tabela 15. Reações de hidrogenação^a de compostos olefinicos por nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF₆.

Entrada	Substrato	Produto	Meio	T (h)	Cv (%) ^b	FR (h ⁻¹) ^c
1	cicloexeno	cicloexano	sem solvente	0,3	100	833 (1851)
2	cicloexeno	cicloexano	BMI.PF ₆	1,6	100	156 (346)
3	cicloexeno	cicloexano	BMI.BF ₄	1,3	100	192 (426)
4	cicloexeno	cicloexano	acetona	0,3	100	833 (1851)
5	1-metil-1-cicloexeno	metil-cicloexano	sem solvente	0,5	100	500 (1110)
6	1-metil-1-cicloexeno	metil-cicloexano	BMI.PF ₆	1,6	100	156 (346)
7	1-metil-1-cicloexeno	metil-cicloexano	BMI.BF ₄	1,4	100	178 (395)
8	2,3-dimetil-2-buteno	2,3-dimetilbutano	sem solvente	1,06	100	235 (522)
9	2,3-dimetil-2-buteno	2,3-dimetilbutano	BMI.PF ₆	3	82	68 (151)
10	2,3-dimetil-2-buteno	2,3-dimetilbutano	BMI.BF ₄	3	85	70 (155)
11	1,3-cicloexadieno	cicloexano	sem solvente	0,3	100	833 (1851)
12	1,3-cicloexadieno	cicloexano	BMI.BF ₄	1,7	100	147 (326)
13	1,3-cicloexadieno	cicloexano	BMI.PF ₆	1,85	100	135 (300)

^aCondições reacionais: : 5 atm de hidrogênio, 75 °C, S/C = 250 ^bconversão dos substratos. ^cFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol(catalisador).h⁻¹. Os resultados em parênteses representam a freqüência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície (seção 5.9).

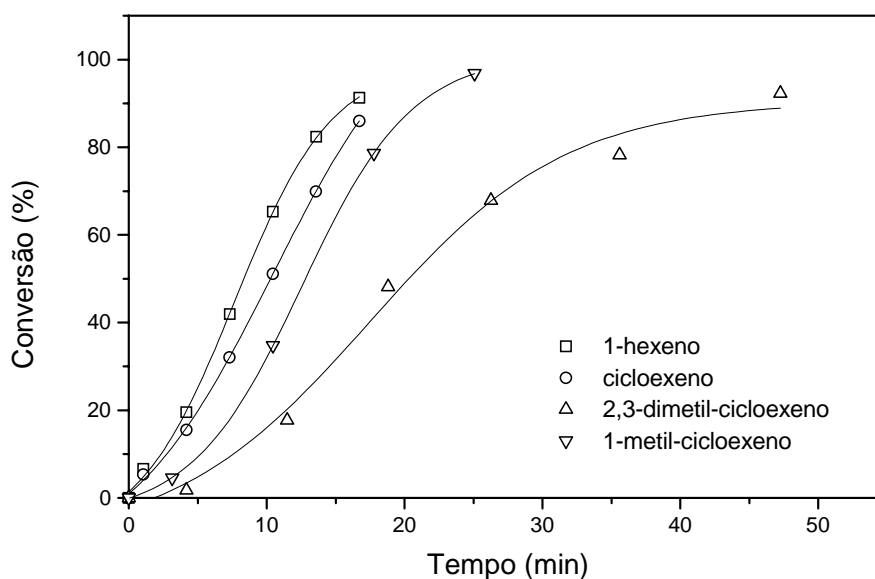


Figura 102 . Hidrogenação de compostos olefinicos catalisadas por nanopartículas de Pt (0), sob 5 atm de hidrogênio a uma razão S/C = 250, 75 °C.

Na Figura 103 são mostradas as curvas de reações de hidrogenação para o substrato cicloexeno em diferentes meios reacionais. Os resultados obtidos mostram maior atividade catalítica em meio sem solvente e homogêneo (experimento 1 e 4, Tabela 15) com resultados similares ($\text{FR } 833 \text{ h}^{-1}$). Em meio bifásico BMI.BF₄ a atividade catalítica foi um pouco superior em relação a reação em líquido iônico BMI.PF₆ (compare entradas 2 e 3, Tabela 15).

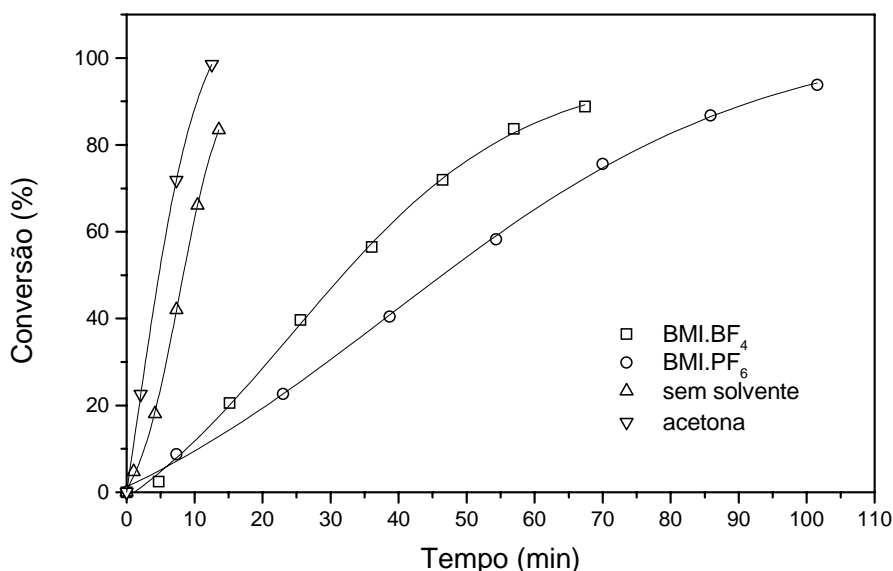


Figura 103. Curvas de conversão de cicloexeno frente a reações catalíticas com nanopartículas de Pt(0).PF₆, em meio heterogêneo, homogêneo e bifásico.

Na Figura 104 faz-se um estudo comparativo das reações de hidrogenação de 1-hexeno e cicloexeno em meio bifásico BMI.PF₆. Pode concluir-se claramente que a hidrogenação de olefinas terminais mono-substituídas é muito mais rápida que a de olefinas cíclicas. Isso se deve provavelmente a maior facilidade de coordenação da olefina alifática ao centro metálico por ser menos impedida estericamente.

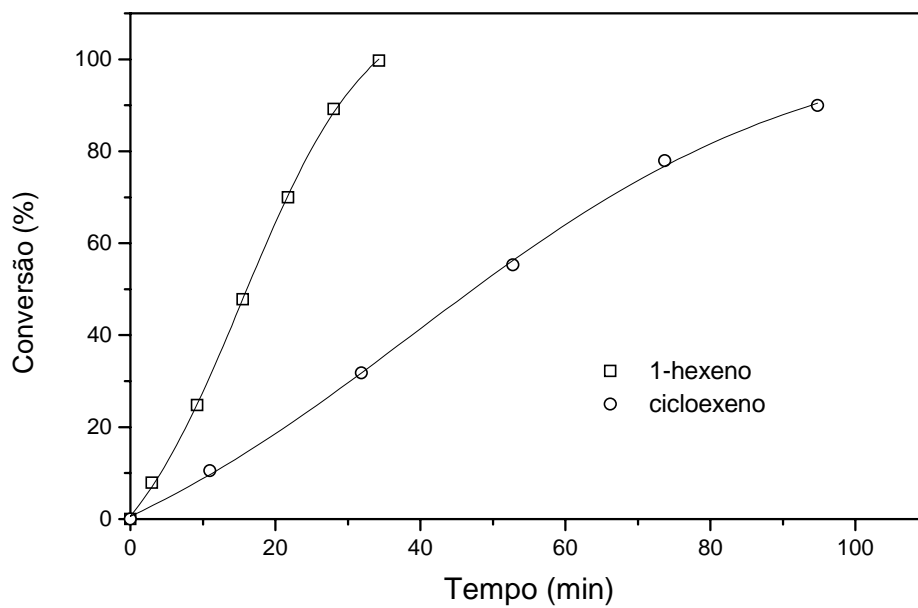


Figura 104. Curvas comparativas da conversão de 1-hexeno e cicloexeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt (0).PF₆ em condições bifásicas de BMI.PF₆.

6.1.1. Hidrogenação de compostos aromáticos

A conversão de benzeno é uma das mais importantes e investigadas reações de hidrogenação em processos industriais.¹⁴⁴ Além disso, o crescimento da demanda de combustíveis com baixo nível de compostos aromáticos, devido à legislação ambiental em vigência, acarreta em um maior número de pesquisas acadêmicas e industriais para a obtenção de sistemas de catalisadores mais simples e eficientes.¹⁴⁵ Na maioria dos casos a transformação é feita através do emprego de catalisadores heterogêneos^{146,147} ou, em alguns poucos casos, utilizando catalisadores moleculares empregados em sistemas homogêneos¹⁴⁸ ou em condições bifásicas líquido-líquido^{149,150}, razoáveis performances foram obtidas sob condições reacionais drásticas de temperatura e pressão.

O desenvolvimento de novos métodos para a formação e estabilização de partículas coloidais metálicas finamente dispersas em solventes orgânicos ou em água tem permitido o desenvolvimento de sistemas catalíticos monofásicos e bifásicos para a hidrogenação de arenos que operam sob condições relativamente brandas.^{5,151,152}

Neste estudo procurou-se aplicar as nanopartículas de Pt (0), sintetizadas através da decomposição do precursor organometálico $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ em líquidos iônicos, redispersando-as em meio sem solvente, bifásico ou homogêneo (acetona), como catalisadores na reação de hidrogenação do benzeno sob condições reacionais brandas (4 atm pressão H_2 , 75°C). Os resultados são demonstrados na Tabela 16.

Tabela 16. Hidrogenação de compostos aromáticos^a com nanopartículas de Pt (0).

Entrada	Substrato	Produto	Meio	Catalisador	T (h)	Cv(%) ^b	FR (h ⁻¹) ^c
1	benzeno	ciclo-hexano	sem solvente	Pt (0).PF ₆	7,6	96	31,5 (70)
2	benzeno	cicloexano	acetona	Pt (0).PF ₆	11,8	96	20,3 (45)
3	benzeno	cicloexano	BMI.BF ₄	Pt (0).PF ₆	16,9	76	11,24 (25)
4	benzeno	cicloexano	BMI.PF ₆	Pt (0).PF ₆	16	96	15 (33)
5	benzeno	cicloexano	sem solvente	Pt (0).BF ₄	6,2	92	37 (94)
6	benzeno	cicloexano	BMI.BF ₄	Pt (0).BF ₄	12,5	46	9,2 (23)
7	benzeno	cicloexano	acetona	Pt (0).BF ₄	8,25	92	27,8 (71)
8	benzeno	cicloexano	BMI.PF ₆	Pt (0).BF ₄	18,8	96	12,7 (32)
9	tolueno	metil-cicloexano	sem solvente	Pt (0).PF ₆	10	92	23 (51)
10	tolueno	metil-cicloexano	BMI.BF ₄	Pt (0).PF ₆	11	95	21 (46)
11	tolueno	metil-cicloexano	BMI.PF ₆	Pt (0).PF ₆	12	83	17,3 (38)

^aCondições reacionais: : 5 atm de hidrogênio, 75 °C, S/C = 250; ^bconversão do substrato. ^cFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol(catalisador).h⁻¹ Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície (seção 5.9).

As nanopartículas de Pt (0) demonstraram ser eficientes na hidrogenação de benzeno sob condições reacionais brandas. Na reação de hidrogenação do benzeno utilizando meio sem solvente (entrada 1, Tabela 16) observa-se a hidrogenação do benzeno em 7,6 h de reação, para reação em meio homogêneo, (entrada 2, Tabela 16) o tempo requerido foi de 11,8 h para 96% de conversão do substrato.

As reações em líquido iônico tiveram diferentes atividades nas reações de hidrogenação do benzeno. A maior velocidade de reação em meio sem solvente ou homogêneo em relação a reações realizadas em meio bifásico pode ser atribuída à processos difusionais relacionados à natureza das reações em líquido iônico, as quais são controladas por processos de transferência de massa.¹⁵³

Devido às diferenças encontradas na hidrogenação do benzeno utilizando dois sistemas diferentes, nanopartículas de Pt (0).PF₆ e nanopartículas de Pt (0).BF₄, foi realizado um estudo permutando a síntese das nanopartículas nos diferentes líquidos iônicos bem como sua redispersão. Nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.BF₄ foram redispersas no

próprio líquido iônico bem como no líquido iônico BMI.PF₆ e em meio sem solvente. Assim como nanopartículas de Pt (0) sintetizadas em BMI.PF₆ foram redispersas no próprio líquido iônico, em meio sem solvente e em BMI.BF₄. Os resultados obtidos mostraram que a diferença está relacionada ao meio em que as nanopartículas são redispersas. Nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆ exibiram boa atividade de hidrogenação do benzeno em meio sem solvente e bifásico BMI.PF₆, em BMI.BF₄ a hidrogenação do benzeno não ultrapassou 76% (Figura 105). As nanopartículas sintetizadas em BMI.BF₄ exibiram boa atividade catalítica em meio sem solvente e bifásico BMI.PF₆, quando as nanopartículas foram redispersas no meio em que foram sintetizadas (BMI.BF₄), as taxas de conversão do benzeno não ultrapassaram 50% (Figura 106). Este fato pode ser explicado devido a maior miscibilidade do benzeno em líquido iônico BMI.PF₆ do que em BMI.BF₄ o que promoveria um contato mais efetivo entre as nanopartículas de Pt (0) com o substrato e conseqüentemente uma maior atividade do sistema.

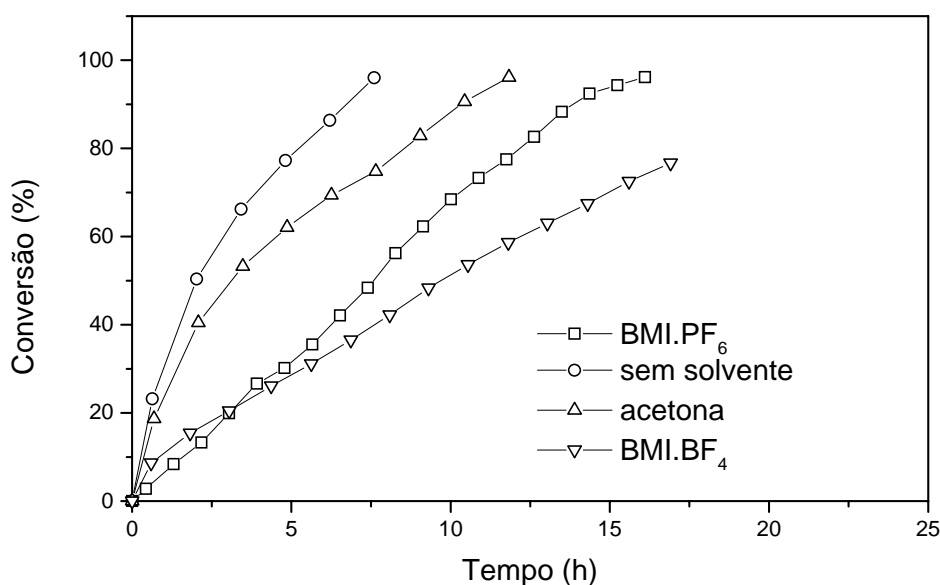


Figura 105. Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt (0).PF₆ em meio sem solvente, homogêneo e bifásico.

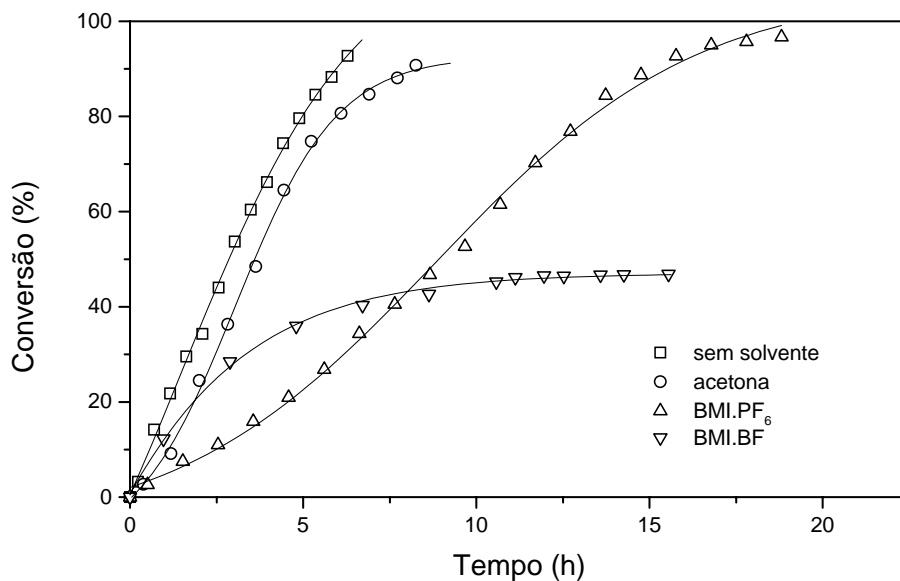


Figura 106. Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt (0).BF₄ em meio sem solvente, homogêneo e bifásico.

Apesar de apresentarem estabilidade em sistema bifásico, as nanopartículas de Pt (0) não foram eficientes quanto à reutilização do catalisador em reações de hidrogenação de aromáticos, possivelmente devido aos longos tempos reacionais e aglomeração do catalisador. Além disto, o líquido iônico BMI.PF₆ na presença das nanopartículas de Pt (0) e do agente redutor (H₂) pode sofrer hidrólise com o decorrer da reação catalítica e decompor-se em fosfato e ácido fluorídrico devido a presença de uma mínima quantidade de H₂O no líquido iônico.¹⁴⁴

As nanopartículas de Pt (0) foram testadas em reações de hidrogenação catalítica de derivados monossustituídos do benzeno (tolueno, etil benzeno, propil benzeno) para avaliar mudanças na atividade catalítica devido a influência dos grupos substituintes. Os resultados obtidos pela reação de hidrogenação dos substratos em diferentes meios (sem solvente, homogêneo e bifásico) são demonstrados na Tabela 17.

Tabela 17. Hidrogenação^a dos derivados monossustituídos do benzeno por nanopartículas de Pt (0) em BMI.PF₆.

Entrada	Substrato	Produto	Solvente	T(h)	Cv(%) ^b	FR(h ⁻¹) ^c
1	tolueno	metil-cicloexano	Sem solvente	8	100	31,2 (69)
2	tolueno	metil-cicloexano	BMI.PF ₆	15	100	16,7 (37)
3	tolueno	metil-cicloexano	BMI.BF ₄	18	76	10,5 (23)
4	etil benzeno	etil-cicloexano	Sem solvente	9	92	25,5 (55)
5	etil benzeno	etil-cicloexano	BMI.PF ₆	18	92	12,7 (28)
6	etil benzeno	etil-cicloexano	BMI.BF ₄	21	82	9,7 (21)
7	propil benzeno	propil-cicloexano	Sem solvente	11	95	21,5 (46)
8	propil benzeno	propil-cicloexano	BMI.PF ₆	22	92	10,4 (23)
9	propil benzeno	propil-cicloexano	BMI.BF ₄	23	70,3	7,6 (16)

^aCondições reacionais: : 5 atm de hidrogênio, 75 °C, S/C = 250; ^bconversão do substrato.

^cFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol(catalisador).h⁻¹ Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície (seção 5.9).

Os resultados obtidos mostram a sensibilidade das nanopartículas de Pt (0) frente ao efeito estereo dos grupamentos alquil nos derivados monossustituídos do benzeno (Tabela 16). Essa sensibilidade pode ser observada pelos valores de frequência de rotação, onde temos a seguinte ordem de decréscimo: benzeno > tolueno > etil benzeno > propil benzeno. As reações em meio sem solvente tiveram maior atividade catalítica do que as reações em meio bifásico. Para as reações em meio bifásico em líquido iônico BMI.PF₆ as atividades catalíticas foram superiores comparado as reações em líquido iônico BMI.BF₄ (compare entradas 2 e 3, 5 e 6, 8 e 9, tabela 17).

6.2. Nanopartículas de Pt (0) aplicadas em reações de Hidrogenação, precursor PtO_2

Dentre os vários sistemas catalíticos empregados em reações de hidrogenação destaca-se do uso de óxido de platina como precursor catalítico, o qual foi descrito por Adams no início do século passado.¹⁵⁴

O óxido de platina pode ser facilmente obtido através da reação entre H_2PtCl_6 e $NaNO_3$ a $450^\circ C$ sendo geralmente empregado em solução de ácido acético glacial para a hidrogenação de olefinas e arenos.¹⁵⁵ A hidrogenação de cicloexenos com óxido de platina como catalisador e ácido acético glacial como solvente já foi descrito por Sauvege et al.¹⁵⁶

Apesar de sua grande utilidade e popularidade em processos de hidrogenação, pouco se sabe sobre a natureza das espécies catalíticas geradas a partir do óxido de platina envolvidas no mecanismo reacional. Por outro lado, com o advento de técnicas espectroscópicas, assim como de sondas químicas que permitem a análise de sistemas em nível nanométrico, é possível obter informações mais abrangentes de como o catalisador atua. Assim a síntese de nanopartículas metálicas sintetizadas a partir de vários precursores catalíticos de metais de transição tem sido foco de grande interesse nos últimos anos e em vários casos foi colocado em evidência que as espécies catalíticas ativas envolvidas em solução são constituídas de nanopartículas solúveis.¹⁵⁷

O nosso grupo de pesquisa demonstrou recentemente que, nanopartículas de $Ru(0)$ são as principais espécies catalíticas ativas em processos de hidrogenação envolvendo RuO_2 disperso em líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

Neste estudo procurou-se avaliar a utilização do precursor catalítico PtO_2 e nanopartículas de Pt (0) (sintetizadas a partir de PtO_2) como catalisadores na reação de hidrogenação de olefinas e compostos aromáticos sob condições reacionais brandas ($75^\circ C$, 4 atm H_2).

O óxido de platina ou as nanopartículas de Pt (0) foram dispersos em meio sem solvente (catalisador, substrato) ou em meio bifásico $BMI.PF_6$ ou $BMI.BF_4$ (catalisador, líquido iônico, substrato) ou utilizados em meio homogêneo (catalisador, acetona, substrato), como catalisadores em reações de hidrogenação de olefinas e compostos aromáticos.

Na tabela 18 são apresentados os resultados da hidrogenação do substrato 1-hexeno por PtO_2 e por nanopartículas de Pt (0) em meio sem solvente e bifásico.

Tabela 18. Hidrogenação de 1-hexeno^a por PtO₂ e nanopartículas de Pt (0).

Entrada	Catalisador	Meio	T(h) ^b	cv (%)	FR (h ⁻¹) ^c
1	PtO ₂	Sem solvente	0,31	95	766 (1702)
2	PtO ₂	BMI.PF ₆	0,46	100	543 (1206)
3	PtO ₂	BMI.BF ₄	0,53	100	471 (1046)
4	Pt (0)	Sem solvente	0,16	100	1562 (3471)
5	Pt (0)	BMI.PF ₆	0,5	100	500 (1110)
6	Pt (0)	BMI.BF ₄	0,25	100	1000 (2200)

^aCondições reacionais: 5 atm de hidrogênio, 75°C, S/C = 250 ^bTempo necessário para a obtenção de 100 % de conversão do 1-hexeno. ^cFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol(catalisador).h⁻¹ Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície (seção 5.9).

Na hidrogenação do substrato 1-hexeno em diferentes meios reacionais com nanopartículas de Pt (0) e PtO₂, observa-se maior atividade catalítica em meio sem solvente quando utilizamos nanopartículas de Pt (0) (FR 1562 h⁻¹), comparado com o uso de PtO₂ no mesmo meio reacional (FR 766 h⁻¹), (entradas 1 e 4, tabela 18). Em meio bifásico, quando utilizamos nanopartículas de Pt (0) a reação em líquido iônico BMI.BF₄ mostrou atividade catalítica maior (FR 1000 h⁻¹), quando comparado com a reação em líquido iônico BMI.PF₆ (FR 500 h⁻¹) (entradas 5 e 6, tabela 18). As reações com PtO₂ mostraram resultados similares em meio bifásico BMI.PF₆ (FR 543 h⁻¹) e BMI.BF₄ (FR 471 h⁻¹), (entradas 2 e 3, tabela 18).

As curvas de hidrogenação de 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0) em diferentes meios reacionais são mostradas na Figura 107.

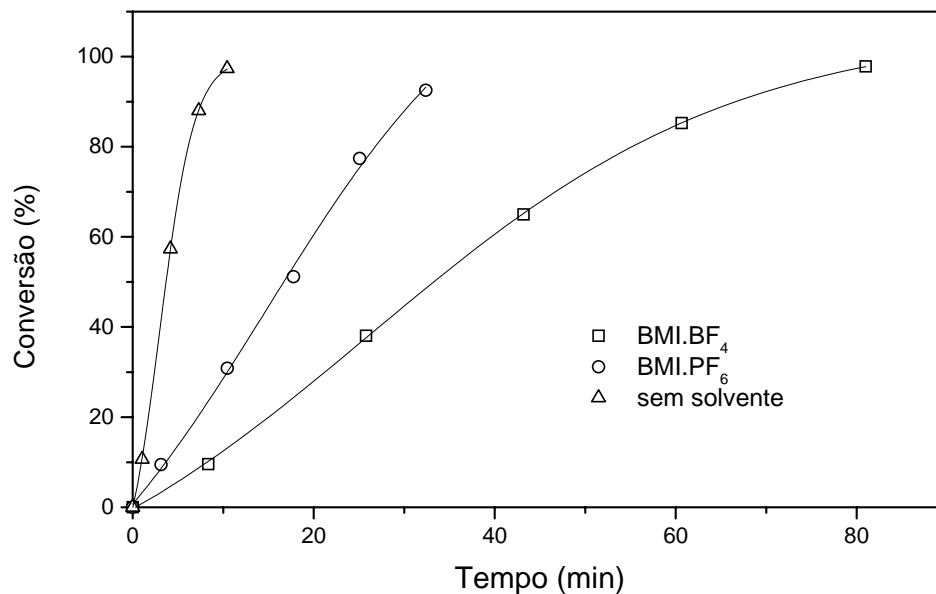


Figura 107 . Curvas de hidrogenação de 1-hexeno por nanopartículas de Pt (0), sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando o meio reacional.

Na Figura 108 são mostradas as curvas de hidrogenação de 1-hexeno utilizando-se PtO₂ como catalisador em diferentes meios reacionais.

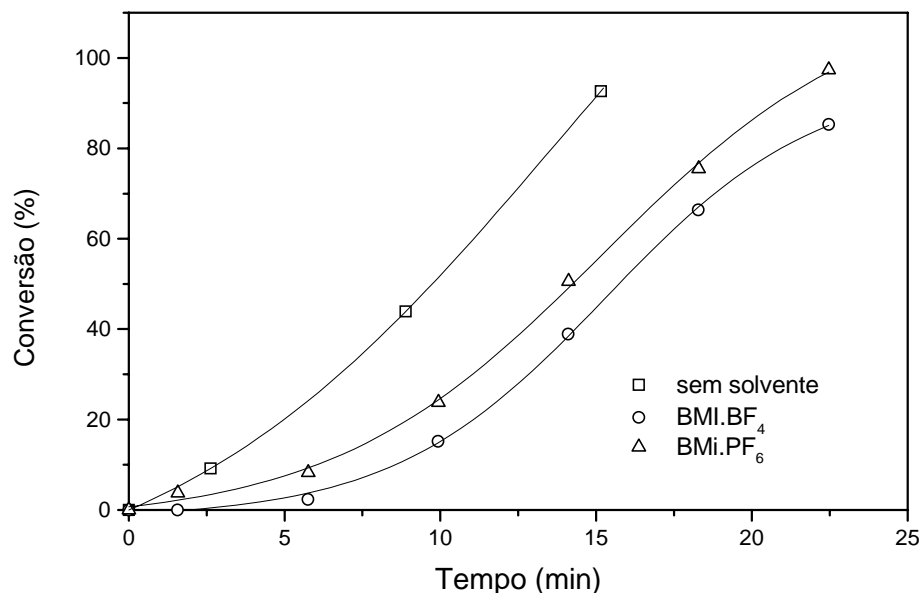


Figura 108 . Curvas de hidrogenação de 1-hexeno por PtO₂, sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando o meio reacional.

Foram realizados também experimentos utilizando como substrato olefina cíclica (cicloexeno), para comparar as velocidades de hidrogenação entre nanopartículas de Pt (0) e PtO₂ frente à ligação dupla interna. Os resultados obtidos neste estudo estão expostos na Tabela 19.

Tabela 19. Hidrogenação do cicloexeno^a por nanopartículas de Pt (0) e PtO₂.

Entrada	Catalisador	Meio	T (h) ^b	Cv (%)	FR (h ⁻¹) ^c
1	PtO ₂	Sem solvente	0,9	100	277 (615)
2	PtO ₂	BMI.BF ₄	1,56	100	160 (355)
3	PtO ₂	BMI.PF ₆	1,95	100	128 (284)
4	Pt (0)	Sem solvente	0,38	100	657 (1460)
5	Pt (0)	BMI.BF ₄	1,11	100	225 (500)
6	Pt (0)	BMI.PF ₆	0,65	100	385 (855)

^aCondições reacionais: 5 atm de hidrogênio, 75°C, S/C = 250 ^bTempo necessário para a obtenção de 100 % de conversão do cicloexeno. ^cFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol(catalisador).h⁻¹ Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície (seção 5.9).

Os resultados obtidos mostram maior atividade catalítica para nanopartículas de Pt (0) em meio sem solvente (FR 657 h⁻¹), (entrada 4, Tabela 19) quando comparado com PtO₂ no mesmo meio reacional (FR 277 h⁻¹), (entrada 1, Tabela 19). Para as reações em meio bifásico as nanopartículas de Pt (0) também exibiram melhores resultados, em BMI.PF₆ (FR 385 h⁻¹) e BMI.BF₄ (FR 225 h⁻¹), quando comparado com as reações utilizando PtO₂ em BMI.BF₄ (FR 160 h⁻¹) e em BMI.PF₆ (FR 128 h⁻¹), (entradas 2 e 3, Tabela 19). As curvas de hidrogenação para o substrato cicloexeno utilizando-se PtO₂ nos diferentes meios reacionais são mostradas na Figura 109, e utilizando-se nanopartículas de Pt (0) na Figura 110.

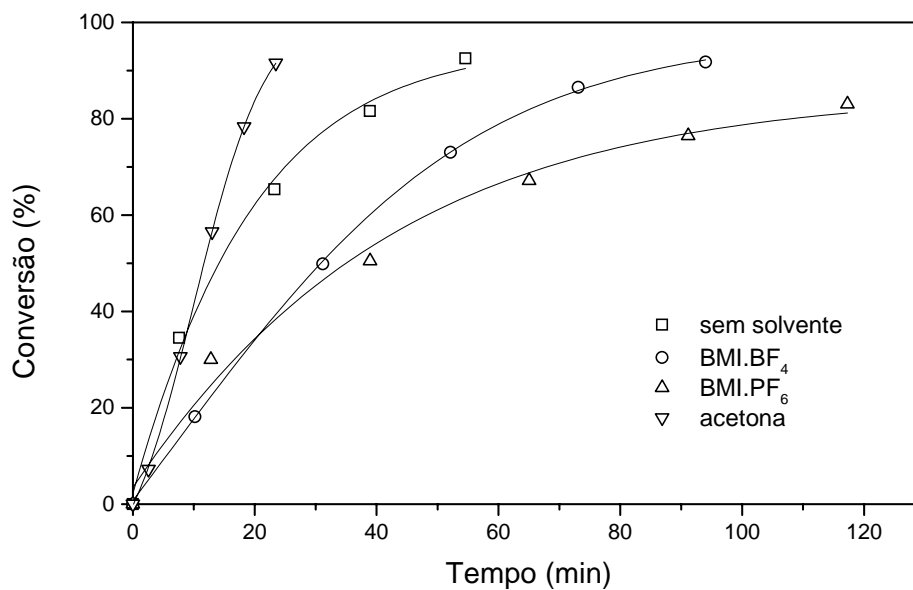


Figura 109. Curvas de hidrogenação de cicloexeno por PtO_2 , sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando o meio reacional.

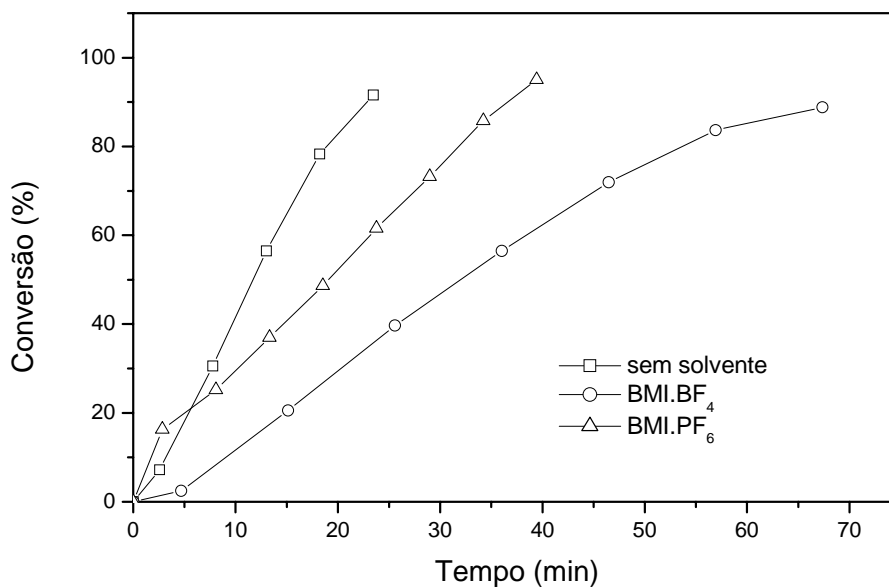


Figura 110. Curvas de hidrogenação de cicloexeno por nanopartículas de $\text{Pt}(0)$, sob pressão constante de 5 atm, com razão substrato/catalisador de 250, variando o meio reacional.

Com base nos resultados obtidos, observa-se que as nanopartículas de $\text{Pt}(0)$ reduzidas a partir de PtO_2 mostraram maior eficiência nas reações de hidrogenação de olefina alifática e

olefina cíclica. Este fato evidencia que as espécies catalíticas ativas envolvidas no mecanismo reacional do uso de óxido de platina podem ser nanopartículas de Pt (0) solúveis.

6.2.1. Hidrogenação de compostos aromáticos

Óxido de platina e nanopartículas de Pt (0) obtidas através da redução deste precursor imobilizados no líquido iônico BMI.PF₆ foram utilizadas em reações sem solvente e bifásicas como catalisadores em reações de hidrogenação do benzeno sob condições reacionais brandas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20. Hidrogenação do benzeno utilizando PtO₂ e nanopartículas de Pt (0) sintetizadas através da redução de PtO₂ em BMI.PF₆ a 5 atm de H₂^a.

Entrada	Catalisador	Meio	T(h)	Cv(%) ^b	FR(h ⁻¹) ^c
1	PtO ₂	Sem solvente	6,8	88	32 (71)
2	PtO ₂	CH ₃ CO ₂ H	7	100	35 (77)
3	PtO ₂	BMI.PF ₆	18,8	95	12,6 (28)
4	PtO ₂	BMI.BF ₄	21,8	85	9,74 (21)
5	Pt (0)	Sem solvente	8	100	31 (68)
6	Pt (0)	CH ₃ CO ₂ H	7,2	90	31 (68)
7	Pt (0)	BMI.PF ₆	12	92	19 (42)
8	Pt (0)	BMI.BF ₄	18	96	13 (28)

^aCondições reacionais: 5 atm de hidrogênio, 75 °C, S/C = 250 ^bconversão dos substratos. ^cFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol(catalisador).h⁻¹ Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície (seção 5.9).

O óxido de platina ou as nanopartículas de Pt (0) foram utilizadas em meio sem solvente, em meio bifásico (líquido iônico) ou em meio homogêneo (ácido acético), como catalisadores na reação de hidrogenação do benzeno. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 20, obteve-se resultados similares para as reações realizadas em meio sem solvente

(entradas 1 e 5, Tabela 20), ou homogêneo (entradas 2 e 6, Tabela 20) para ambos catalisadores. Na Figura 111 são expostas as curvas obtidas na hidrogenação de benzeno por PtO_2 em diferentes meios reacionais.

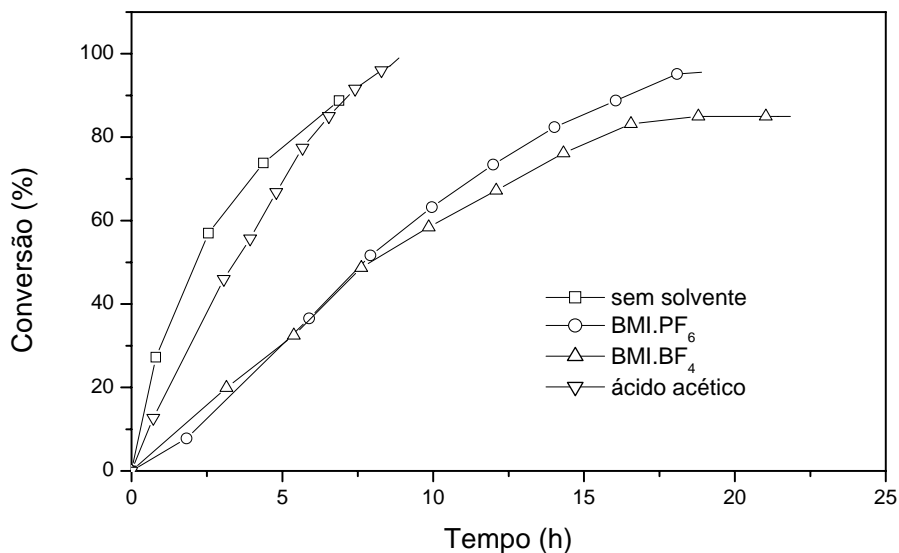


Figura 111. Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação utilizando-se PtO_2 como catalisador em meio sem solvente, homogêneo e bifásico.

As reações realizadas em meio bifásico com PtO_2 mostraram menor atividade catalítica, comparado com as reações feitas com nanopartículas de Pt (0). Em líquido iônico BMI.PF₆ utilizando com PtO_2 como catalisador, foram necessárias 18 h para conversão de 95% do benzeno (FR 12,6 h⁻¹) e em líquido iônico BMI.BF₄ 21 h foram requeridas para 85% de conversão do substrato (FR 9,74 h⁻¹). Quando utilizamos nanopartículas de Pt (0) em líquido iônico BMI.PF₆ obteve-se 92% de conversão do benzeno em 12 h de reação, e em líquido iônico BMI.BF₄ em 18 h obteve-se 96% de conversão do substrato. As reações em BMI.PF₆ promoveram a hidrogenação do benzeno mais rapidamente do que em BMI.BF₄. Este fato pode estar relacionado às diferenças de solubilidade do benzeno no líquido iônico, uma vez que a miscibilidade de hexeno, por exemplo, em BMI.PF₆ é praticamente o dobro do que em BMI.BF₄.¹⁵⁸

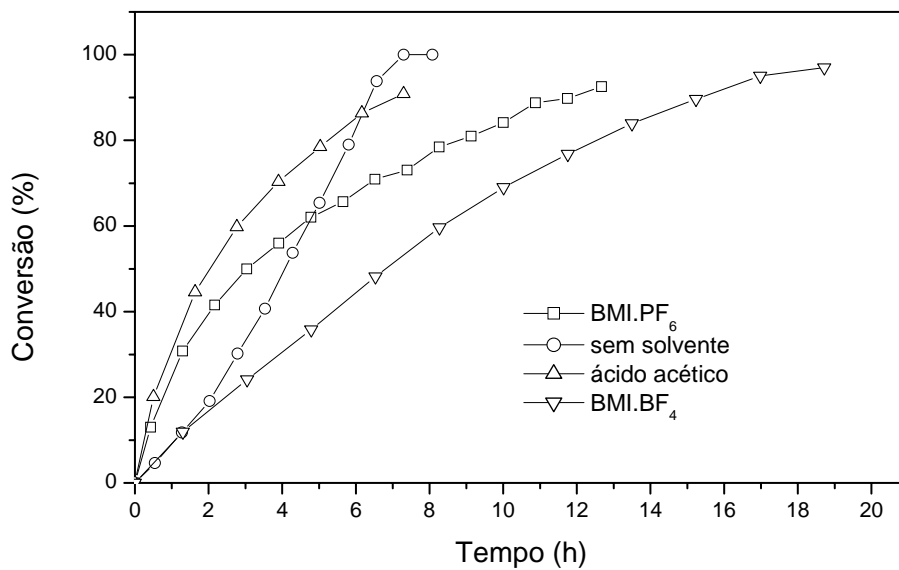
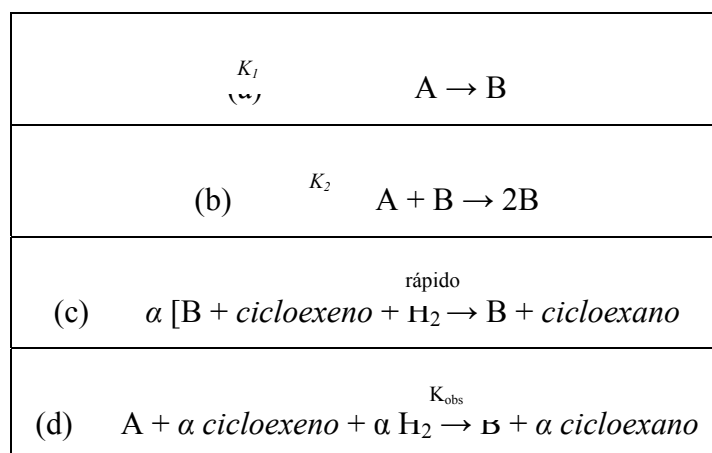


Figura 112. Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt (0), a partir de PtO₂, em meio sem solvente, homogêneo e bifásico.

6.3. Estudos cinéticos de formação e crescimento de nanopartículas de Pt (0) *in situ*, precursor $Pt_2(dba)_3$

O estudo aplicado a formação e estabilização das nanopartículas de Pt(0) *in situ* utilizando como sonda química a reação de hidrogenação de cicloexeno, foi baseado na literatura fornecida pelo grupo de Finke. O mecanismo proposto primeiramente por Finke é equivalente a duas etapas, envolvidas na formação de nanopartículas de metais de transição, a partir da redução de sais metálicos sob condições redutivas.



Esquema 1 (seção 3.2.3). Etapas de nucleação e crescimento de nanopartículas de metais de transição, seguido da reação de hidrogenação de cicloexeno, a qual é utilizada como sonda química para a obtenção das constantes cinéticas da reação de formação das partículas. Extraído da referência 13.

Uma vez que utilizamos o precursor organometálico $Pt_2(dba)_3$, em estado de oxidação zero, a primeira etapa, (a) descrita no Esquema 1 (seção 3.2.3), deve ser considerada como a decomposição do sal metálico, e não como uma etapa de nucleação que ocorre, por exemplo, usando um precursor de Pt em estado de oxidação diferente de zero. Sendo assim, o precursor catalítico A ($Pt_2(dba)_3$) sofre uma decomposição através de hidrogênio molecular formando a espécie B (Pt (0)), sendo este período chamado de *decomposição*. Posteriormente, a espécie B formada, catalisa a formação de outra espécie (já uma nanopartícula com vários átomos metálicos), sendo esta etapa chamada de *crescimento* (etapa esta em que são geradas nanopartículas com diferentes números de camadas, seguindo a teoria dos números mágicos).

Posteriormente utilizou-se a reação de hidrogenação do cicloexeno como sonda química, na formação das nanopartículas de Pt (0), a qual é uma etapa muito rápida comparada à etapa de formação das nanopartículas, para a obtenção das constantes k_1 e k_2 .

$$[olefina]_t = \frac{(k_1 / k_2) + [olefina]_0}{1 + \frac{k_1}{k_2 [olefina]_0} * \exp^{(k_1 + k_2 [olefina]_0)t}}$$

Equação 13 (seção 3.2.3). Equação considerando a variação da concentração da olefina em função do tempo. Esta equação foi aplicada diretamente às curvas de hidrogenação do cicloexeno para a obtenção das constantes cinéticas de nucleação e crescimento das partículas geradas *in situ*.

A Equação 13 da variação da concentração da olefina em função do tempo, foi aplicada às curvas de hidrogenação do cicloexeno para verificar se as nanopartículas de Pt (0) formadas seguem o mecanismo autocatalítico de formação de nanopartículas de metais de transição sugerido por Finke. A equação foi aplicada as curvas de hidrogenação para a obtenção das constantes cinéticas de nucleação e crescimento, k_1 e k_2 respectivamente.

As curvas de hidrogenação do cicloexeno em função do tempo, por nanopartículas formadas *in situ* nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃, contendo o ajuste fornecido pela Equação 13, são mostradas nas Figuras 113-115.

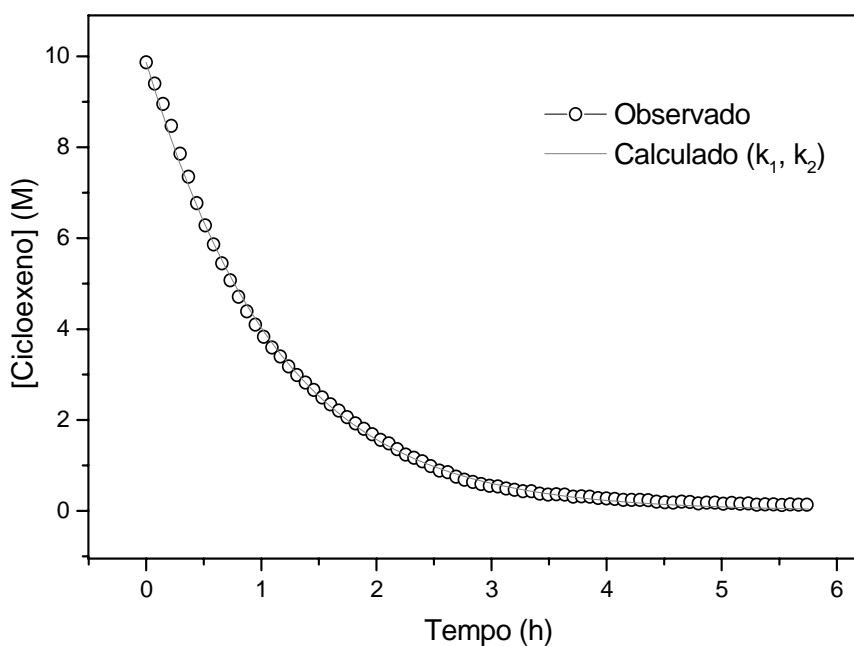


Figura 113. Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico $Pt_2(dba)_3$ disperso em $BMI.PF_6$ sob 6 atm de H_2 a $75^\circ C$, $Pt_2(dba)_3/cicloexeno$ razão molar =250.

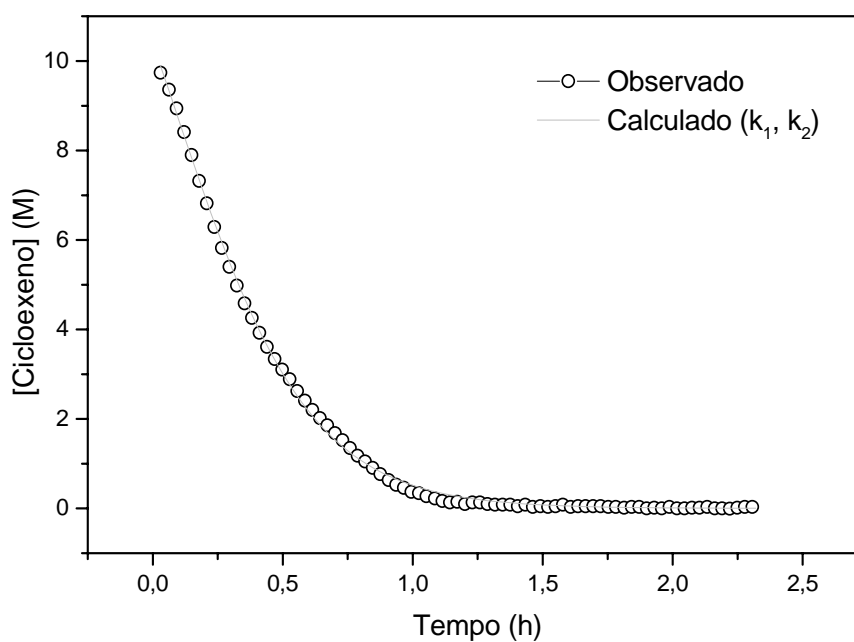


Figura 114. Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico $Pt_2(dba)_3$ disperso em $BMI.BF_4$ sob 6 atm de H_2 a $75^\circ C$, $Pt_2(dba)_3/cicloexeno$ razão molar =250.

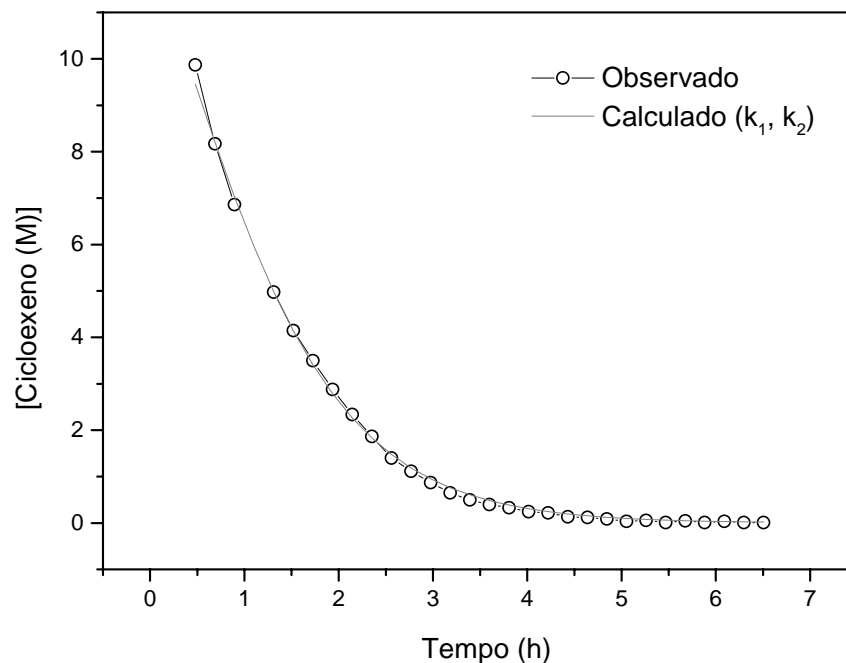


Figura 115. Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico $Pt_2(dba)_3$ disperso em $BMI.CF_3SO_3$ sob 6 atm de H_2 a $75\text{ }^\circ\text{C}$, $Pt_2(dba)_3$ /cicloexeno razão molar = 250.

Como esperado as curvas cinéticas das Figuras 113-115 não exibem período de indução, indicando como primeira etapa a decomposição de $Pt_2(dba)_3$, que é um processo rápido onde o catalisador nanoparticulado B é rapidamente disponibilizado para que ocorra o início da reação de hidrogenação. Os valores das constantes obtidas do ajuste das curvas das Figuras 113-115 são mostradas na Tabela 21.

A hidrogenação de cicloexeno foi eficiente em líquido iônico $BMI.CF_3SO_3$, utilizando-se nanopartículas de Pt (0) formadas *in situ* (Figura 115), sendo esta, mais lenta do que em $BMI.BF_4$ e $BMI.PF_6$. Este resultado difere de quando as nanopartículas de Pt (0) são sintetizadas em $BMI.CF_3SO_3$, isoladas e redispersas em líquido iônico, onde não ocorre hidrogenação (seção 6.1), possivelmente este fato está relacionado a forte coordenação do ânion triflato na superfície metálica, ocasionando a passivação do metal, como mencionado anteriormente.

Segundo o mecanismo autocatalítico descrito por Finke (Esquema 13, seção 3.2.3), o qual sugere a etapa de nucleação $A \rightarrow B$ acompanhada de uma constante cinética k_1 , e a etapa de crescimento $A + B \rightarrow 2B$ acompanhada da constante k_2 , podemos sugerir que, através dos

ajustes obtidos para as curvas cinéticas de hidrogenação do cicloexeno mostradas nas Figuras 98-100, as nanopartículas de Pt (0) se adaptam perfeitamente a este mecanismo, isto é possível devido a etapa de crescimento de superfície (k_2) ser lenta quando comparado com a etapa de decomposição (k_1)- levando em consideração a concentração das espécies quando comparadas as velocidades constantes de primeira e segunda ordem- e portanto, k_2 tem uma pequena influência na velocidade global de formação de nanopartículas. Estes resultados indicam que as nanopartículas de Pt (0) permanecem inalteradas durante todo ciclo catalítico, ou seja, devido ao fato de a etapa de crescimento ser bastante lenta, isso faz com que as nanopartículas permaneçam com um tamanho médio fixo, sem que ocorra um aumento no número de camadas, acarretando em uma estreita distribuição de tamanho. Estas observações são muito importantes quando os dados obtidos de nanopartículas preparadas *in situ* são complementados *por* análises de TEM (Figuras 54 - 59, seção 5.4.2).

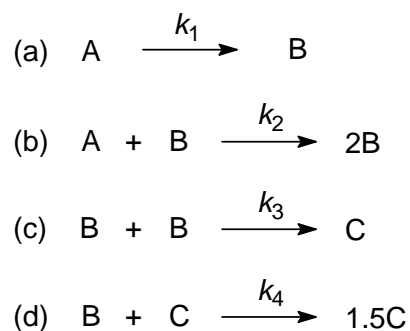
Tabela 21. Constantes k_1 e k_2 , obtidas na hidrogenação de cicloexeno^a pelo uso do precursor catalítico $Pt_2(dba)_3$ disperso nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃.

Líquido iônico	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (M ⁻¹ .h ⁻¹) ^b
BMI.PF ₆	0,86	2,50
BMI.BF ₄	1,34	70,50
BMI.CF ₃ SO ₃	0,53	11,5

^a75 °C e sob 6 atm de hidrogênio (pressão constante). ^brazão constantes obtidas considerando a razão catalisador/substrato=250.

6.4. Estudos cinéticos de formação e crescimento de nanopartículas de Pt (0) *in situ*, precursor PtO₂

Muitos exemplos de síntese de nanopartículas de Pt (0) são descritos na literatura dando a idéia que estas são estáveis e que não apresentam a formação de aglomerado metálico. Um estudo recentemente descrito por Finke tem demonstrado que nanopartículas de Pt (0) formadas através da redução de sais metálicos formam aglomerado metálico, seguindo um novo mecanismo com dupla etapa autocatalítica. Além disso, Finke relata que em condições específicas, o aglomerado metálico (C, esquema 12) é o catalisador ativo nas reações de hidrogenação.^{12,76}



Esquema 12. Mecanismo de quatro etapas para formação de nanopartículas de metais de transição. As quatro equações correspondem a: (a) nucleação do precursor A para nanopartículas B, (b) crescimento de superfície autocatalítico, (c) etapa de aglomeração na formação de bulk-metálico C e (d) aglomeração autocatalítica de pequenas partículas com partículas maiores, formando bulk-metálico.

Nosso sistema consistiu em dispersar PtO₂, como precursor catalítico, nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄, e para comparação, em CH₃CO₂H (solvente comumente utilizado em reações de hidrogenação com PtO₂), utilizando a reação de hidrogenação de cicloexeno como sonda química de formação de nanopartículas de Pt (0). A reação de hidrogenação de cicloexeno é uma reação rápida e serve para acompanhar as etapas de formação e aglomeração de nanopartículas de Pt (0).

Nas Figuras 116-118 são mostradas as curvas obtidas, de hidrogenação de cicloexeno utilizando-se como catalisador PtO_2 nos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.BF₄, e em $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

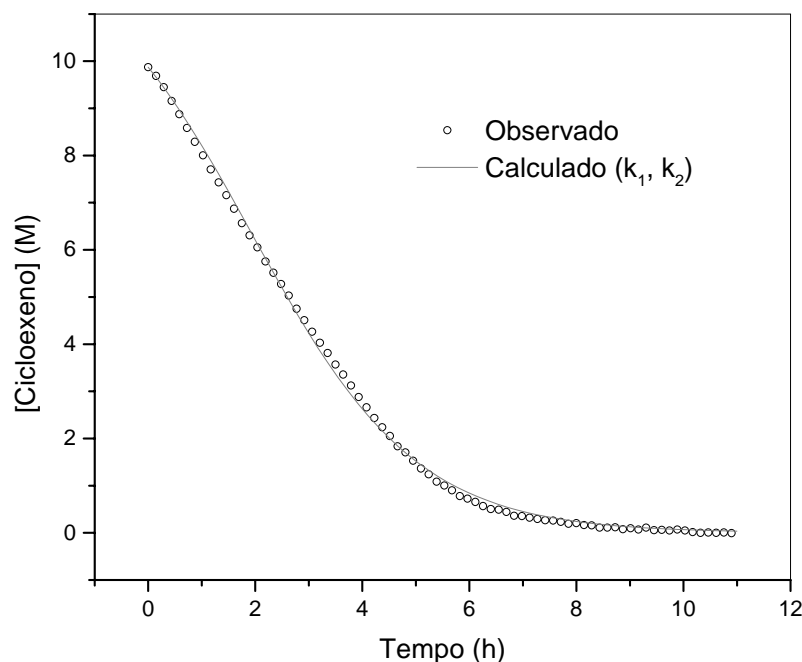


Figura 116. Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO_2 disperso em líquido iônico BMI.PF₆ sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a 75°C, e razão molar $\text{PtO}_2/\text{cicloexeno}$ 1/4000. $k_1 = 0,184 \text{ h}^{-1}$; $k_2 = 329,88 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; $k_3 = 15,96 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

A Figura 116 exibe a curva cinética de consumo de cicloexeno na presença de PtO_2 sob 6 atm de pressão de hidrogênio a 75°C. A forma sigmoide da curva é observada em vários casos em reações de hidrogenação de olefinas e é característica da formação de nanopartículas de metais de transição sob condições redutivas (por exemplo, nanopartículas de Ir estabilizadas por polioxoânion).⁵⁷ A curva cinética da Figura 116 foi ajustada com duas etapas mecanísticas de formação de nanopartículas metálicas: $\text{A} \rightarrow \text{B}$, como uma etapa de nucleação (k_1), seguida por $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B}$, etapa de crescimento de superfície autocatalítico (k_2), onde A é o precursor catalítico e B é nanopartícula de Pt (0) (Equações a e b, Esquema 13). Entretanto, com o aumento da concentração de PtO_2 , a curva de hidrogenação exibe um curto período de indução de cerca de 0,4h (Figura 117) e o ajuste da curva com um

mecanismo de duas etapas (Equações a e b, Esquema 12) ou três etapas mecanísticas (Equações a, b e c, Esquema 12) não é eficiente.

Desta mesma maneira, Finke observou a presença de período de indução em sistemas com grande formação de aglomerado metálico, como na redução do precursor (1,5-COD)PtCl₂ sob pressão de hidrogênio com adição de Bu₃N e 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno). Suas curvas cinéticas somente puderam ser perfeitamente ajustadas com a inclusão de uma nova etapa de aglomeração autocatalítica entre pequenas partículas (B) com partículas maiores (C) (Equação d, Esquema 12).

Quando esta quarta etapa mecanística foi aplicada a curva cinética da Figura 117, o ajuste foi adequado, indicando a formação de *bulk*-metálico e uma provável relação da atividade catalítica do sistema relacionado a concentração do precursor catalítico. As constantes obtidas são mostradas na Tabela 22.

Tabela 22. Constantes cinéticas, k_1 , k_2 , k_3 e k_4 , obtidas da hidrogenação de cicloexeno pelo precursor catalítico PtO₂ disperso em líquido iônico BMI.PF₆.

PtO ₂ /cicloexeno razão molar	Equações usadas no modelo cinético ^a	k_1 (h ⁻¹) ^b	k_2 (M ⁻¹ h ⁻¹) ^b	k_3 (M ⁻¹ h ⁻¹) ^b	k_4 (M ⁻¹ h ⁻¹) ^b
1/4000	a, b	0.143	204.00	-	-
1/4000	a, b, c	0.184	329.88	15.96	-
1/1000	a, b	0.094	58.10	-	-
1/1000	a, b, c	0.086	78.72	7.26	-
1/1000	a, b, c, d	0.677	904.39	9.40	146.17

^aEsquema 12. ^b razão constante corrigida pela reação estequiométrica.

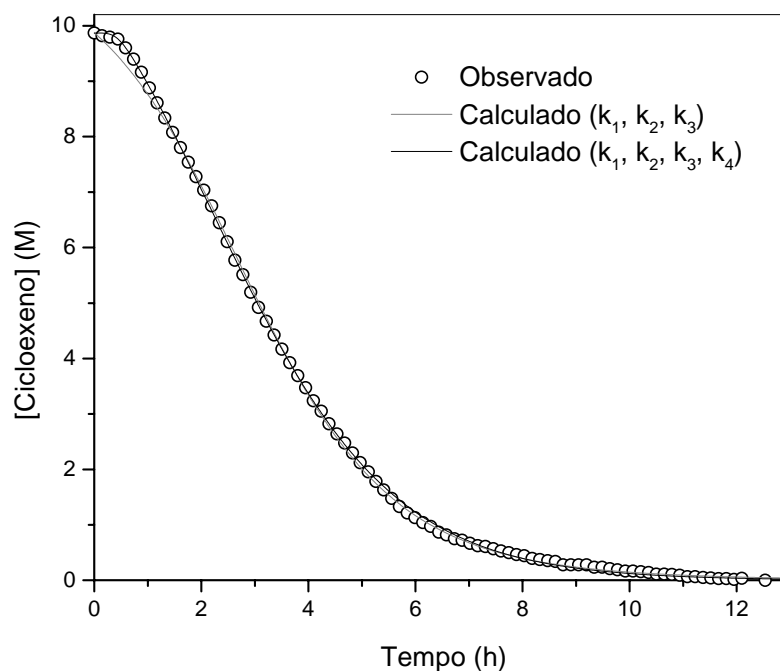


Figura 117. Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO₂ disperso em líquido iônico BMI.PF₆ sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a 75°C, e razão molar PtO₂/cicloexeno 1/1000. $k_1 = 0,677 \text{ h}^{-1}$; $k_2 = 904,39 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; $k_3 = 9,40 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; $k_4 = 146,17 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

A curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO₂ disperso em líquido iônico BMI.PF₆ numa razão 1/1000 a 30°C (Figura 118), foi ajustada somente com o mecanismo de duas etapas catalíticas (k_1 e k_2), não havendo aglomeração do catalisador em temperatura mais baixa (30°C), fato este que concorda com dados descritos na literatura.⁷⁶

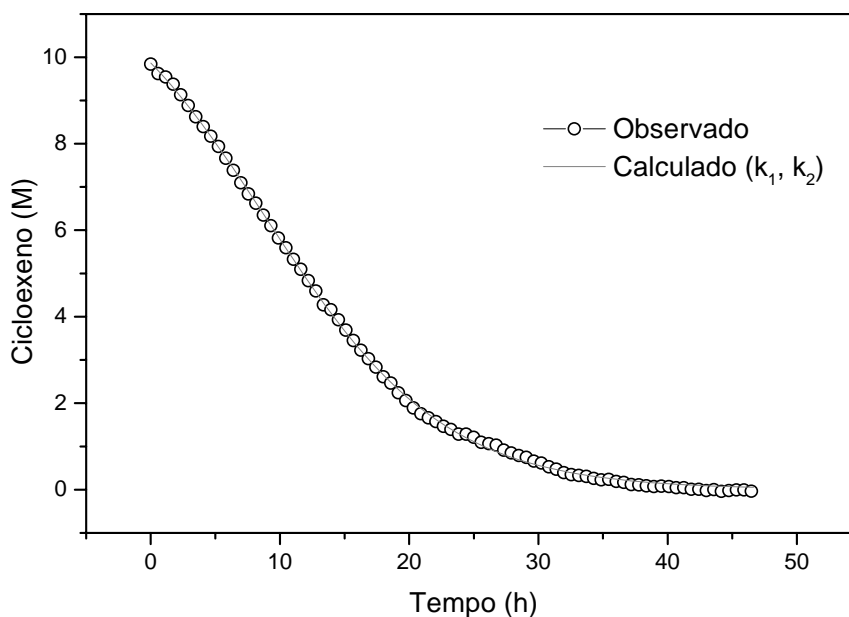


Figura 118. Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO_2 disperso em líquido iônico BMI.PF_6 sob 6 atm pressão constante de hidrogênio a 30°C e razão molar de cicloexeno/ PtO_2 de 1/1000. $k_1 = 0,0313 \text{ h}^{-1}$ e $k_2 = 0,0115 \text{ M}^{-1}.\text{h}^{-1}$

A curva de hidrogenação de cicloexeno, com o precursor catalítico PtO_2 disperso em BMI.BF_4 sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a 75°C e 1/1000 de razão molar de PtO_2 /cicloexeno molar ratio (Figura 119), foi perfeitamente ajustada com um mecanismo com duas etapas catalíticas, não havendo aglomeração do catalisador durante a reação de hidrogenação.

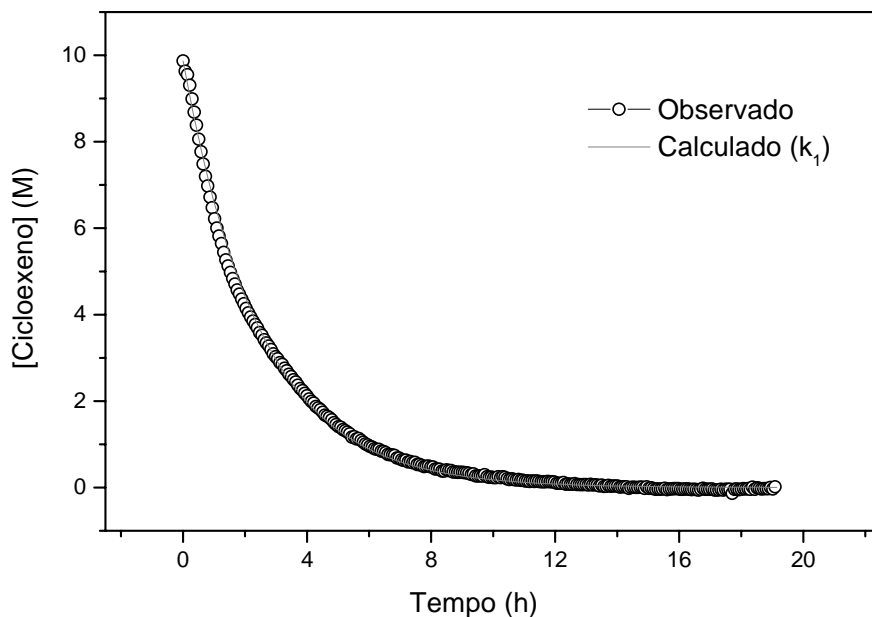


Figura 119. Curvas de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO_2 disperso em BMI.BF_4 sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a 75°C e 1/1000 de razão molar de PtO_2 /cicloexeno molar ratio. $k_1 = 0,40158 \text{ h}^{-1}$.

A Figura 120 mostra a curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO_2 disperso em líquido iônico BMI.BF_4 75°C e razão molar de PtO_2 /cicloexeno 1/4000, a curva foi ajustada com um mecanismo com duas etapas catalíticas (k_1 , k_2). Os resultados obtidos em líquido iônico BMI.BF_4 demonstraram não haver aglomeração do catalisador neste meio, mesmo em concentração mais elevada do catalisador.

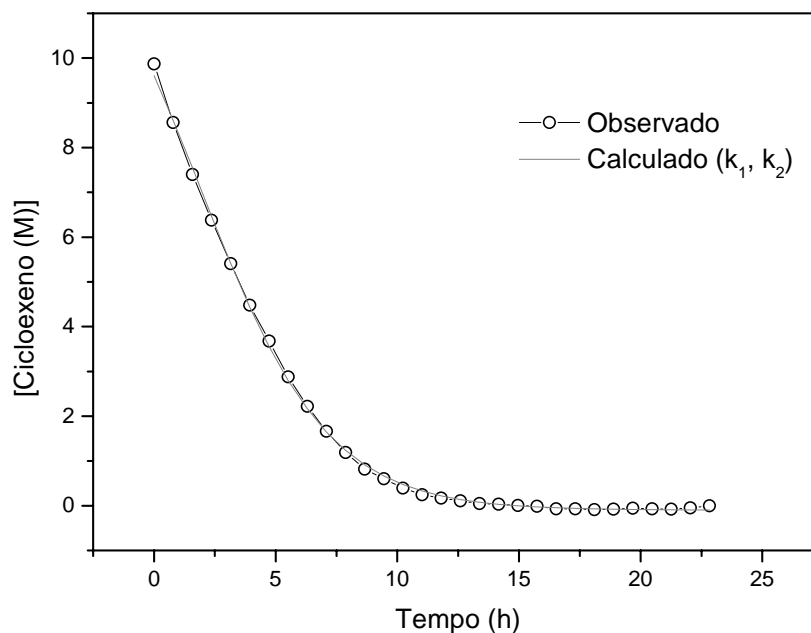


Figura 120. Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO_2 disperso em líquido iônico $BMI.BF_4$ sob 6 atm de pressão de hidrogênio a $75^\circ C$ e razão molar de $PtO_2/cicloexeno$ $1/4000$, $k_1 = 0,13497 h^{-1}$ e $k_{2obs} = 0,02555 M^{-1}.h^{-1}$.

O mecanismo de duas ou de três etapas catalíticas não foi eficiente para ajustar as curvas cinéticas de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO_2 disperso em CH_3CO_2H . Somente com a inclusão de uma quarta etapa de aglomeração autocatalítica as curvas da Figura 121 e Figura 122 puderam ser ajustadas. Quando o mecanismo de quatro etapas catalíticas foi aplicado as curvas cinéticas das Figuras 121 e 122, o ajuste foi adequado, indicando que ocorre a formação de *bulk*-metálico em reações em meio a CH_3CO_2H . Este fato não demonstrou estar relacionado a maior concentração do catalisador e sim estar relacionado ao meio reacional, pois em ambas concentrações $1/1000$ e $1/4000$ de catalisador/substrato houve a formação de *bulk* metálico.

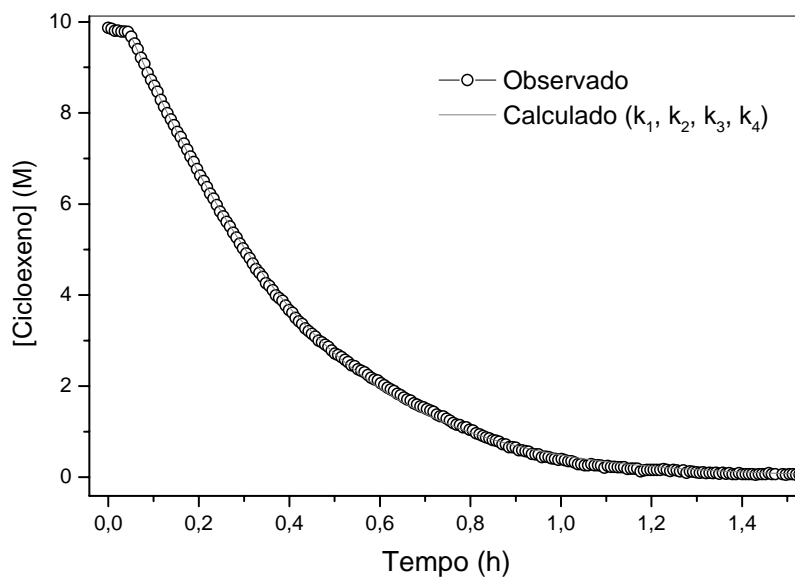


Figura 121. Curva de hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico PtO_2 disperso em CH_3O_2H sob 6 atm de pressão constante de hidrogênio a $75^\circ C$ e razão molar de $PtO_2/cicloexeno$ de 1/1000. $k_1 = 5.35 h^{-1}$, $k_{2obs} = 8.18 M^{-1}.h^{-1}$, $k_{3obs} = 0.117 M^{-1}.h^{-1}$ and $k_{4obs} = 0.724 M^{-1}.h^{-1}$.

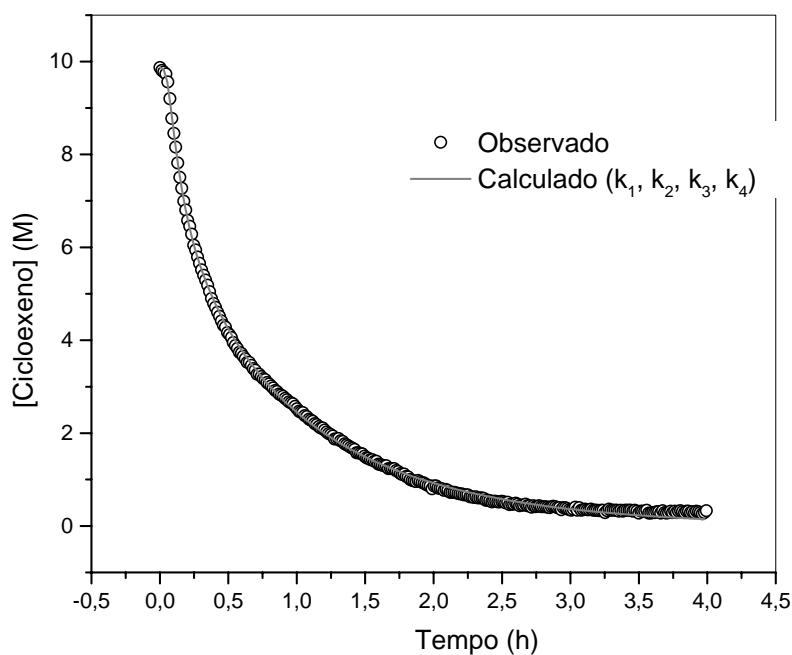


Figura 122. Curva de hidrogenação com o precursor catalítico PtO_2 disperso em CH_3CO_2H sob 6 atm de pressão de hidrogênio a $75^\circ C$ e razão molar de $PtO_2/cicloexeno$ de 1/4000. $k_1 = 0.910 h^{-1}$, $k_{2obs} = 2.879 M^{-1}.h^{-1}$, $k_{3obs} = 21.869 M^{-1}.h^{-1}$ and $k_{4obs} = 17.456 M^{-1}.h^{-1}$.

As curvas cinéticas obtidas em meio a líquido iônico mostraram a estabilização das nanopartículas formadas durante a reação de hidrogenação, onde somente a reação de hidrogenação de cicloexeno em BMI.PF₆ em maior concentração (1/4000) catalisador/substrato mostrou haver aglomeração do catalisador. Em meio a líquido iônico BMI.BF₄ não houve agomeração do catalisador em nenhuma concentração. Já as reações em ácido acético mostraram haver aglomeração do catalisador em ambas concentrações estudadas, evidenciando que o meio de dispersão do catalisador é de fundamental importância na estabilização das nanopartículas de Pt (0) formadas, no decorrer da hidrogenação de cicloexeno, a qual foi utilizada como sonda química na investigação da formação das nanopartículas metálicas *in situ*.

6.5. Reações de hidrogenação, nanopartículas bimetálicas Pd/Pt (0)

Neste estudo procurou-se investigar a aplicação de nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0), sintetizadas através da decomposição de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ e redução de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ em líquido iônico BMI.PF₆, em reações de hidrogenação do substrato 1,4-cicloexadieno.

As nanopartículas foram sintetizadas com diferentes concentrações de paládio e platina, sendo isoladas e posteriormente redispersas em sistema sem solvente como catalisadores sob condições reacionais brandas.

A utilização de dois componentes metálicos diferentes, em diferentes proporções teve como objetivo avaliar possíveis mudanças na atividade e na seletividade destes catalisadores frente a reações de hidrogenação do substrato 1,4 cicloexadieno.

Nos gráficos abaixo estão expostos os resultados obtidos na hidrogenação do substrato 1,4-cicloexadieno e a formação dos respectivos produtos reacionais.

A Figura 123 mostra os resultados obtidos na hidrogenação de 1,4-cicloexadieno catalisada por nanopartículas compostas somente de Pd (0), onde pode-se observar que a seletividade para benzeno e cicloexeno foi significativamente elevada.

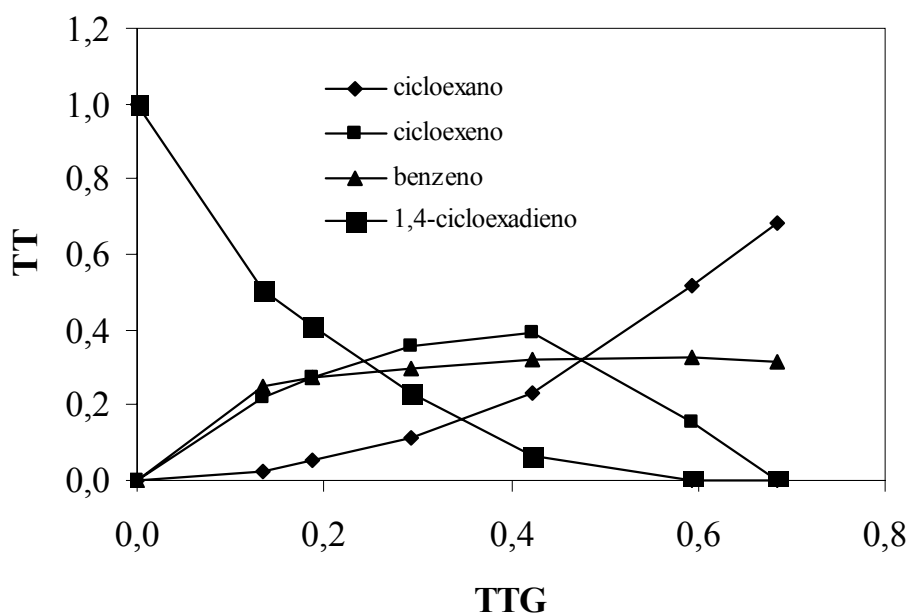


Figura 123. Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas de Pd (0).

As curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno utilizando-se nanopartículas de Pt (0) são expostas na Figura 124. Quando utilizamos nanopartículas compostas somente de Pt (0) a formação de benzeno é muito baixa, e a seletividade para cicloexeno é cerca de 50% menor comparado com o resultado obtido para nanopartículas de Pd (0).

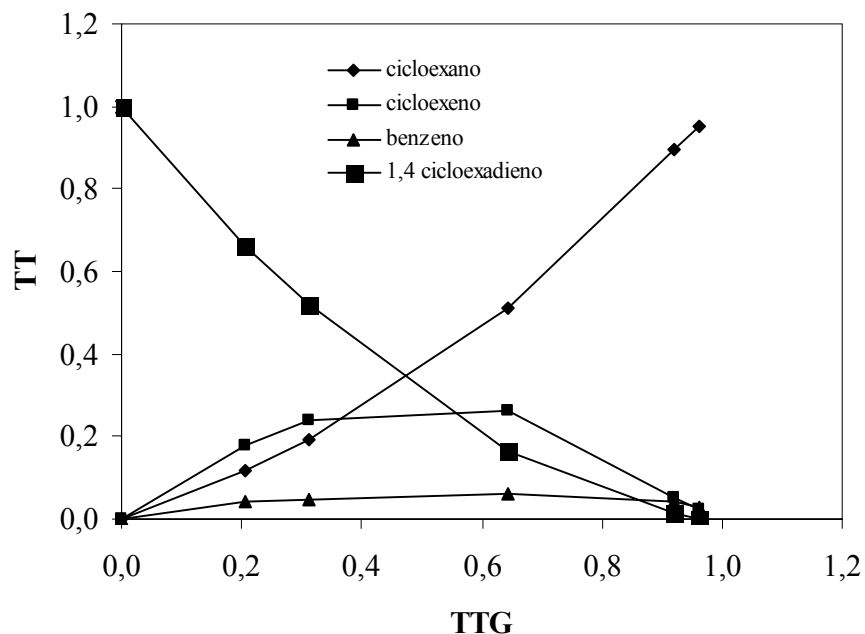


Figura 124. Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas de Pt (0).

A Figura 125 mostra os resultados da hidrogenação de 1,4-cicloexadieno utilizando-se nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 80% de Pd. Nas curvas obtidas pode-se observar as características de ambos metais, obtendo-se uma grande seletividade na formação de cicloexeno [característico do resultado obtido com nanopartículas de Pd (0)] e uma pequena seletividade na formação de benzeno [característica dos resultados obtidos na hidrogenação com nanopartículas de Pt (0)].

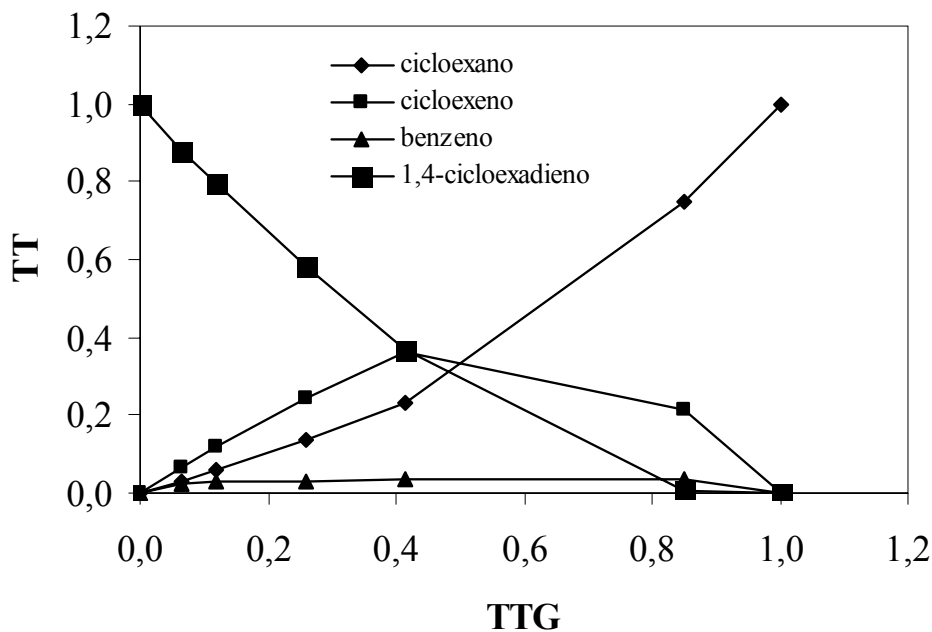


Figura 125. Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas bimetálicas com 80% Pd.

Na Figura 126 são mostrados os resultados obtidos na hidrogenação de 1,4-cicloexadieno utilizando-se nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 50% de Pd (0). As curvas mostram uma seletividade elevada para a formação de cicloexeno e baixa seletividade para formação de benzeno.

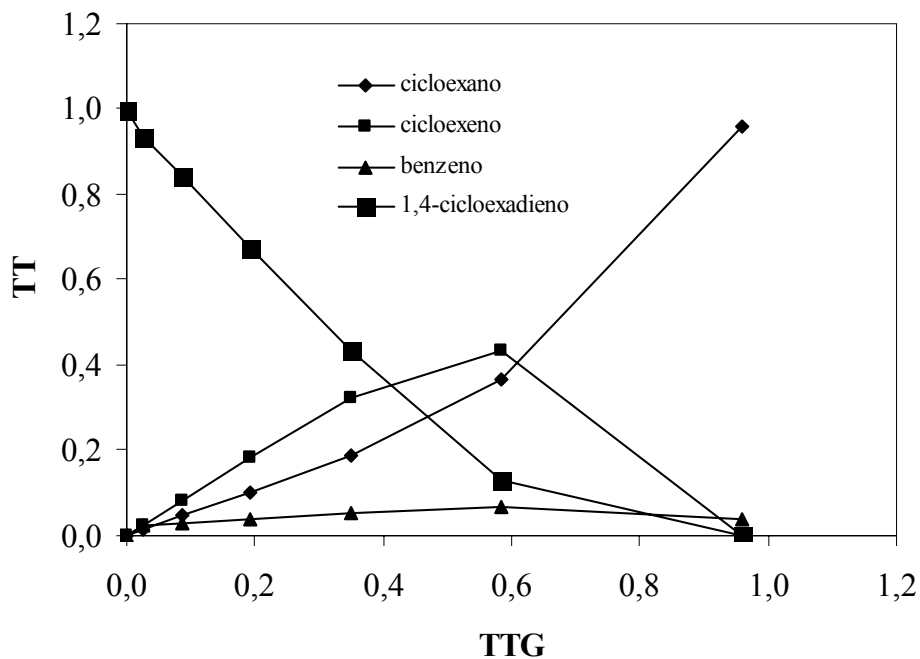


Figura 126. Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas bimetálicas com 50% Pd.

A formação do cicloexeno, quando utilizou-se nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) com composição de 20% de Pd apresentou uma seletividade um pouco maior, evidenciando o efeito da maior fração de platina na composição bimetálica (Figura 127).

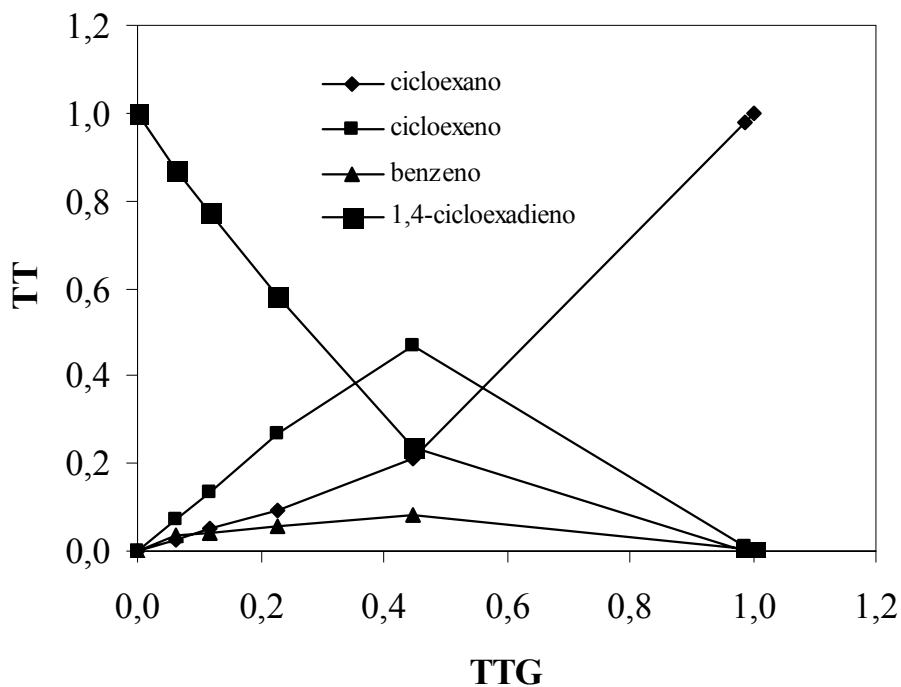
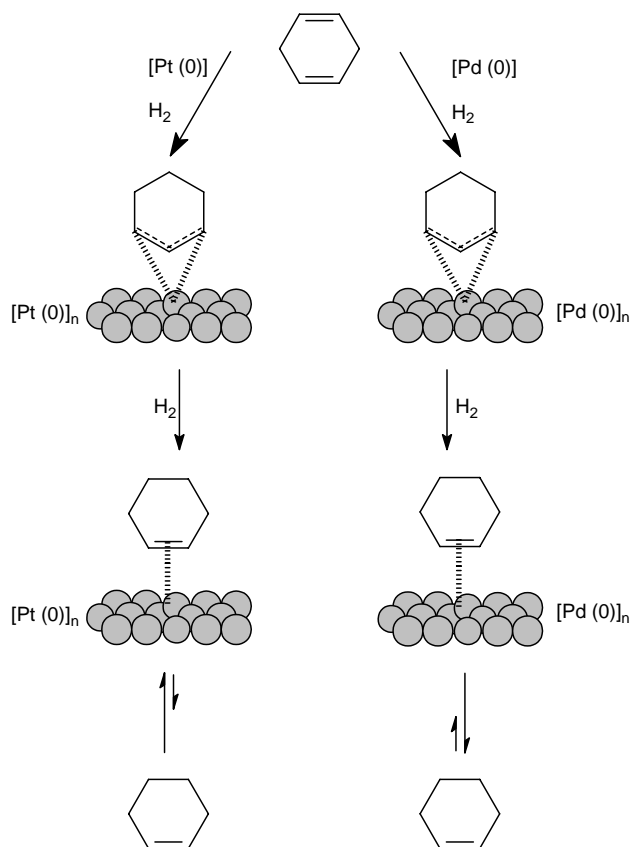


Figura 127. Curvas de hidrogenação do 1,4-cicloexadieno através da utilização de nanopartículas bimetálicas com 20% Pd.

Nas reações de hidrogenação de 1,4-cicloexadieno catalisadas por nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0), com diferentes composições metálicas, foram evidenciadas mudanças na seletividade de formação dos intermediários, benzeno e cicloexeno, comparando-se com os resultados obtidos com nanopartículas monometálicas de Pd (0) e Pt (0). Estas observações são expostas no Esquema 13, onde é mostrado o possível equilíbrio que ocorre na formação dos intermediários a partir do substrato 1,4-cicloexadieno.



Esquema 13

Quando nanopartículas bimetálicas de Pd/Pt (0) foram utilizadas, observou-se que para composições mais ricas em Pt (0), ocorre uma maior formação de cicloexano, produto de hidrogenação total do 1,4-cicloexadieno. Este fato está relacionado a coordenação mais efetiva do substrato ao centro metálico, no caso da platina.

Quando utilizamos maiores concentrações de Pd na composição das nanopartículas, devido a ocorrer uma coordenação menos intensa com o centro metálico, ocorre a formação de maiores concentrações dos produtos de hidrogenação parcial do substrato 1,4-cicloexadieno, benzeno e cicloexeno.

7. CONCLUSÃO

A decomposição e redução de compostos de platina nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ mostraram seguir o modelo autocatalítico de formação de nanopartículas, obtendo-se nanopartículas de Pt (0) com diâmetros entre 2-3 nm. Os líquidos iônicos com ânions mais coordenantes (PF₆⁻, CF₃SO₃⁻) evidenciaram maior interação com a superfície metálica, mas menor atividade catalítica.

8. Referências Bibliográficas

-
- ¹ Bolm, C.; Beckmann, O.; Dabard, O. A. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 907.
- ² Dupont, J. *Química Nova*, **2000**, *23*, 825.
- ³ *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B; Herrman, W. A. Eds. Wiley-VHC; Weinheim. **1996**.
- ⁴ Herrman, W. A; Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1049.
- ⁵ Schulz, J; Roucoux, A; Patin, H. *Chem. Eur. j.* **2000**, *6*, 4, 618.
- ⁶ Wachsen, O; Himmler, K; Cornils, B. *Catalysis Today.* **1998**, *42*, 373.
- ⁷ Welton, T; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- ⁸ Wasserscheid, P; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773.
- ⁹ Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- ¹⁰ Bonilla, R. J; James, B, R; Jessop, P, G. *Chem. Commun.* **2000**, 941.
- ¹¹ Beckman, E. *J. Science.* **1996**, *271*, 613.
- ¹² Besson, C; Finney, E. E; Finke, R. G. *J. Am. Chem.Soc.* **2005**, *127*, 8179
- ¹³ Aiken III, J. D; Lin, Y; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A-chem.* **1996**, *114*, 29.
- ¹⁴ Lewis, L. N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693.
- ¹⁵ Aiken, J. D; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, *145*, 1.
- ¹⁶ Dupont, J; Fonseca, G. S; Umpierre, A. P; Fichtner, P. F. P; Texeira, S. R. *J. Am. Chem.Soc.* **2002**, *124*, 4228.
- ¹⁷ Suarez, P. A. Z; Consorti, C. S; de Souza, R. F; Dupont, J. *Quim. Nova*, **2001**, *24* (6), 830.
- ¹⁸ Suarez, P. A. Z; Dullius, J. E. L; Einloft, S; de Souza, R. F; Dupont, J. *Polyhedron.* **1996**, *15*, 1217.
- ¹⁹ Monteiro, A. L; Zinn, F. K; de souza, R. F; Dupont, J. *Tetrahedron Asymetry.* **1997**, *8*, 177.
- ²⁰ Zin, D; de Souza, R. F; Dupont, J; Monteiro, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7071.
- ²¹ Dullius, J. E. L; Suarez, P. A. Z; Einloft, S; de Souza, R. F; Dupont, J; Fischer, J; de Cian, A. *Organometallics.* **1998**, *17*, 815.
- ²² Brase, C. C; Englert, U; Salzer, A; Waffenschmidt, H; Wasserscheid, P. *Organometallics.* **2000**, *19*, 3818.
- ²³ Widegren, J. A; Finke, R. G; *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2003**, *191*, 187.
- ²⁴ Weddle, K. S; Aiken, J. D; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5653.
- ²⁵ Aiken III, J. D; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8803.

-
- ²⁶ Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 118.
- ²⁷ Rossi, L. M.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Catalysis Letter*, **2004**, vol 92 (3-4), 149.
- ²⁸ Fonseca, G.S.; Umpierre, A.P.; Fichtner, P.F.P.; Teixeira, S.R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3263.
- ²⁹ Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3734.
- ³⁰ Cassol, C.; Machado, G. M.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3298.
- ³¹ Gelesky, M. A.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Correia, R. R. B.; Magno, W. C.; Morais, J.; Ebeling, G.; Dupont, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4588.
- ³² Kastner, M. A. *Phys. Today*, **1993**, 46, 24.
- ³³ Brus, L. *Appl. Phys. A*, **1991**, 53, 465.
- ³⁴ Rolison, D. R. *Science*, **2003**, 299, 1698.
- ³⁵ Davies, I. W.; Matty, L. Hughes, D. L.; Reider, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10139.
- ³⁶ Niu, Yanhui.; Yeung, L. K.; Crooks, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6840.
- ³⁷ Klug, H. P.; Alexander, L. E. *In X-ray diffraction procedures*, John Wiley & Sons, New York, **1974**, Chapter 9.
- ³⁸ Simon, U.; Schön, G.; Schmid, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 250.
- ³⁹ Antonietti, M.; Göltner, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 910.
- ⁴⁰ Colvin, V. L.; Schlamp, A. P.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **1994**, 370, 354.
- ⁴¹ Reetz, M. T.; Winter, M.; Dumpich, G.; Lohau, J.; Friedrichowski, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4539.
- ⁴² Belyakova, O. A.; Slovokhotov, Y. L. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, Vol 52, N° 11, 2299.
- ⁴³ Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709.
- ⁴⁴ Finke R. G. *In Transition-Metal Nanoclusters* (Ed. D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.) Marcel Dekker, New York, **2002**, pg. 17-54.

-
- ⁴⁵ Chin, C. S.; L, B.; Monn, J.; Song, J. Park, Y. *In Proceedings of Inorganic Symposium.* **1994**, 2, 66.
- ⁴⁶ Lai, F. S.; Gates, B. C. *Nano Lett.* **2001**, 1, 583.
- ⁴⁷ Bönnemann, G. A. Braun. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1992.
- ⁴⁸ Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228.
- ⁴⁹ Locatelli, F.; Candy, J-P.; Didillon, B.; Niccolai, G. P.; Uzio, D.; Basset, J-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1658.
- ⁵⁰ Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4499.
- ⁵¹ Reetz, M. T.; Lohmer, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1921.
- ⁵² Roucoux, A; Schulz, J; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757.
- ⁵³ Bönnemann, H; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.
- ⁵⁴ Turkevich, J; Stevenson, P. C; Hillier, J. *Disc Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.
- ⁵⁵ Teo, B.K.; Sloane, N. J. A. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4545.
- ⁵⁶ Schmid, G. *In Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, Nova Iorque, VCH, **1994**.
- ⁵⁷ Watzky, M. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10382.
- ⁵⁸ Reetz, M. T.; Helbig, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- ⁵⁹ Mucalo, M. R.; Cooney, R. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 94.
- ⁶⁰ Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Chem.Lett.* **1983**, 1047.
- ⁶¹ Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. *Chem. Lett.* **1978**, 545.
- ⁶² Huang, G. H.; Yan, F. Q.; Kek, Y. M.; Chew, C. H.; Xu, G. Q.; Ji, W.; Oh, P. S.; Tang, S. H. *Langmuir*, **1997**, 13, 172.
- ⁶³ Kiwi, J. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7214.
- ⁶⁴ Schmid, G. *Polyhedron*, **1988**, 7, 2321.
- ⁶⁵ Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709.
- ⁶⁶ Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Jouben, T.; Korall, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312.

-
- ⁶⁷ Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Fretzen, R.; Jouben, T. Korall, B. *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 323.
- ⁶⁸ Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Jousen, T.; Koppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 129.
- ⁶⁹ Rothe, J.; Hormes, J.; Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Siepen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6019.
- ⁷⁰ Franke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Hindenburg, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12090.
- ⁷¹ Reetz, M. T.; Quaiser, S. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2240.
- ⁷² Lin, Y.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8335.
- ⁷³ Watzky, M. A.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 3083.
- ⁷⁴ Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall: Nova Jersey, **1989**.
- ⁷⁵ Hornstein, B. J.; Finke, R.G. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 139.
- ⁷⁶ Besson, C; Finney, E. E; Finke, E. G. *Chem. Mater.* 2005, 17, 4925.
- ⁷⁷ Besson, C; Finney, E. E; Finke, E. G. *Chem. Mater.* 2005, 17, 4925.
- ⁷⁸ Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
- ⁷⁹ Olivier-Bourbigou, H; Magna, L. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2002**, 419.
- ⁸⁰ Holbrey, J. D; Seddon, K. R; *Clean Prod. Process.* **1999**, 1, 223.
- ⁸¹ Dupont, j; Suarez, P. A.Z; Umpierre, A. P; de Souza, R. F; *J. Braz. Soc.* **2000**, 11(3), 293.
- ⁸³ Consorti, C. S; Umpierre, A. P; de Souza, R. F; Dupont, J; Suarez, P. A. Z *J. Braz.Chem. Soc.* **2003**, 14 (3), 401.
- ⁸³ Niemantsverdriet, J. W; *Spectroscopy in Catalysis: an introduction*; **1995**, Ed. VCH (Germany) chapter 6, 137-164.
- ⁸⁴ Schmid, G; *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, VCH Publisher, New York, **1994**.
- ⁸⁵ Reetz, M. T; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- ⁸⁶ Reetz, M. T; Helbig, W; Quaiser, S. A; Stimming, U; Breuer, N; Vogal, R. *Science.* **1995**, 267, 367.

-
- ⁸⁷ Widegren, J. A; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 3929, 1.
- ⁸⁸ Kou, Y; Evans, D. G; Um, X; *Catal. Lett.* **2004**, 97, 3.
- ⁸⁹ Chaudret, B; Amiens, C; Rodriguez, A; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1978.
- ⁹⁰ Wang, Y; Ren, J; Deng, K; Gui, L; Tang, Y; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1622.
- ⁹¹ Rossi, L. M; Machado, G; Fichtner, P. F. P; Radtke, C; Baumvol, I. J. R; Teixeira, S; Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15 (6), 904.
- ⁹² Sinfelt, J. H. *J. Catal.* **1973**, 29, 308.
- ⁹³ Okeya, S; Ooi, S; Matsumoto, K; Nakamura, Y; Kawaguchi, S; *Bull. Chem. Soc. jpn*, **1981**, 54, 1085.
- ⁹⁴ Rhee, H; Chung, Y. *Catal. Lett.* **2003**, 85, 3.
- ⁹⁵ Toshima, N; Harada, M; Yonezawa, T; Kushihashi, K; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7448.
- ⁹⁶ Yang, H; Gao, Y; Watkins, N. J. Black, D; Teng, X. *Nano Lett.* **2002**.
- ⁹⁷ Pan, C; Dassenoy, F; Casanove, M; Philippot, K; Amiens, C; Lecante, P; Mosset, A; Chaudret, B. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 10098.
- ⁹⁸ Ely, T. O; Pan, C; Amiens, C; Chaudret, B. *J. Phys. chem. B*, **2000**, 104, 695.
- ⁹⁹ Wang, Y; Yang, H. *J. Am. chem. soc.* **2005**, 127, 5316.
- ¹⁰⁰ Harpeness, R; Gedanken, A. *Langmuir*, **2004**, 20, 3431.
- ¹⁰¹ Schimid, G, *Chem Rev.* **1992**, 92, 1709.
- ¹⁰² Son, S. U; Jang, Y; Park, J; Na, H. B; Park, H. M; Yun, H. J; Lee, J; Hyeon, T; *J. Am. Chem. Soc.; (Communication)*. **2004**, 126(16); 5026.
- ¹⁰³ Moseley, K.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 982-983.
- ¹⁰⁴ Okeya, S.; Ooi, S.; Matsumoto, K.; Nakamura, Y.; Kawaguchi, S. *Bull, Chem. Soc. jpn.* **1981**, 54, 1085.
- ¹⁰⁵ Bonhôte, P.; Dias, ^a P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, m.; *Inorg. Chem*, **1996**, 35, 1168.

-
- ¹⁰⁶ Noyan, I. C; Huanh, T. C ; York, B. R. *In Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Residual Stress/ Analysis in Thin Films by X-Ray Diffraction*. V. 20, 125, 1995.
- ¹⁰⁷ Cullity, B. D. *In elements of X-Ray Diffraction*. 3^aed, 78, 1967.
- ¹⁰⁸ Klug, H. P; Alexander, L. E. *In X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley & sons*, chapter 9, New York, 1974.
- ¹⁰⁹ Scherrer, P; Goh, Nachr, 2, 98, 1918
- ¹¹⁰ Young, R. A; Mackie, R. B; Von Dreele. *J. Appl. Cryst.* V. 10, 262, 1977.
- ¹¹¹ Rietveld, H. M. *J. Appl. Cryst.* V. 02, 65, 1969.
- ¹¹² Rietveld, H. M. *J. Appl. Cryst.* V. 22, 151, 1967.
- ¹¹³ Thompson, P; Cox, D. E. Hastings, J. B. *J. Appl. Cryst.* V. 20, 79, 1987.
- ¹¹⁴ Kinast, E. J. “*Refinamento Estrutural com Método de rietveld: Implementação e ensaios com o programa FullProf*”. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- ¹¹⁵ Carbajal, J. R. short reference guide of the program FullProff: Version 3,5, Disponível na Internet: <http://charybde.saclay.cea.fr> 31 julho, 2004.
- ¹¹⁶ Wang, Z. L. *In Characterization of Nanophase Materials*, 1st ed, Weinheim, New York, Wiley-2000, Capítulo 1.
- ¹¹⁷ Carter, B; Willians, C; Davis, B. *Transmission Electron Microscopy*. Specimen Preparation, Plenum Press-Cap. 10, 1996.
- ¹¹⁸ Lewis, L. N; Lewis, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* 186, 2569, 1986.
- ¹¹⁹ Crabtree, R. H; Milhelcic, J. M; Quirk, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7738, 1982.
- ¹²⁰ Kestembach, H; Filho, W. J. B. *Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura*. Associação Brasileira de Metais, 1994.
- ¹²¹ Willians, D. B; Carter, B. *In Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science*. Diffraction II, 179, 1994.
- ¹²² Samon, J. M; Schultz, J. M; Hsiao, B. S. *Polymer*, 41, 2169, 2000.
- ¹²³ Ran, S; Zong, X; Fang, D; Hsiao, B. S. Chu, b. *Macromolecules*, 34, 2569, 2001.
- ¹²⁴ Nam, J. Y; Kadomatsu, S; Saito, H. *Polymer*, 43, 2101, 2002.

-
- ¹²⁵ Supaphol, P; Lin, J. S. *Polymer*, 42, 9617, 2001.
- ¹²⁶ Bhattacharyya, A. R; Ghosh, A. K; Misra, A. *Polymer*, 42, 9143, 2001.
- ¹²⁷ Cieben, F. J; Cohen, R. E. Duran, A. *Supramolecules Science*, 5, 31, 1998.
- ¹²⁸ Ruland, W. *Colloid Polymer Science*, 255, 417, 1977.
- ¹²⁹ Hsiao, B. S Wang, Z; Yeh, F; Gao, Y; Sheth, K. C. *Polymer*, 40, 3515, 1999.
- ¹³⁰ Verma, R; Marand, H; Hsiao, B. *Macromolecules*, 29, 7767, 1996.
- ¹³¹ Vonk, C. G. *J. Appl. Cryst.* 8, 340, 1975.
- ¹³² Santa-Cruz, C; Stribeck, N; Zachmann, H. C; Calleja, B. J. *Macromolecules*, 24, 5980, 1991.
- ¹³³ Barr, T. L.; Seal, S. *J. of Vacuum Science and Technology*. **1995**, 13, N° 3, 1239.
- ¹³⁴ Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. In *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Praire: Perkin-Elmer, **1979**.
- ¹³⁵ Seah, M. P. *Quantification of AES and XPS*. In *Practical Surface Snalysis by Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy*. Nova Iorque: John Wiley, 393, **1997**.
- ¹³⁶ Gozzo, F. C; Santos, L. S; Augusti, R; Consorti, C. S; Dupont, J; Eberlin, M. N. *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 6187.
- ¹³⁷ Consorti, C. S; Suarez, P. A. Z; de Souza, R. F. R; Burrow, A. D; Farrar, H. A; Lough, J. W; Loh; da Silva, L. H. M; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4341.
- ¹³⁸ Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, in press.
- ¹³⁹ Zhou, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M., *Nano Lett.* **2004**, 4, 477.
- ¹⁴⁰ McEwen, A. B; Ngo, H. L; LeCompte, K; Goldman, J. L. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1687.
- ¹⁴¹ Trewyn, B. G.; Whitman, C. M.; Lin, V. S. Y., *Nano Lett.* **2004**, 4, 2139.
- ¹⁴² Korgel, B. A.; Fitzmaurice, D., *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 14191.

-
- ¹⁴³ Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McMath, S. E. J.; Bowron, D. T.; Soper, A. K., *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273.
- ¹⁴⁴ Parshall, G. W.; Ittel, S. D. *In Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- ¹⁴⁵ Stanislaus, A.; Cooper, B. H. *Catal. Rev.* **1994**, *36*, 75.
- ¹⁴⁶ Scherzer, J.; Guia, A. J. *In Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- ¹⁴⁷ Goulon, J.; Georges, E.; Goulonginet, C.; Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Dexpert, H.; Freund, E. *Chem. Phys.* **1984**, *83*, 357.
- ¹⁴⁸ Rothwell, I. P. *Chem. Commun.* **1997**, 1331.
- ¹⁴⁹ Suss-Fink, G.; Faure, M.; Ward, T. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 99.
- ¹⁵⁰ Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Parker, D. G.; Welton, T. *Chem. Commun.* **1999**, 25.
- ¹⁵¹ Pellegatta, J. -L.; Blandy, C.; Colliere, V.; Choukron, R.; Chaudret, B.; Cheng, P.; Philippot, K. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, *178*, 55.
- ¹⁵² Weddle, K. S.; Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5653.
- ¹⁵³ Divekar, S. S.; Bhanage, B. M.; Deshpande, R. M.; Deshpande, R. M.; Gholap, R. V.; Chaudhari, R. V. *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, L1.
- ¹⁵⁴ (a) Voorhees, V.; Adams, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 1397. (b) R. Adams; R. L. Shriner *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2171.
- ¹⁵⁵ Frampton, V. L.; Edwards, J. D. Jr; Henze, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4432.
- ¹⁵⁶ Sauvage, F. G; Baker, R. H; Hussey, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, *82*, 6090.
- ¹⁵⁷ Finke, R. G; Aiken III, J. D. *J. Mol. Catal. A.* 2002, *145*, 1.
- ¹⁵⁸ Favre, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Commereuc, D.; Saussine, L. *Chem. Commun.* **2001**, 1360.