

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

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES DE
COBALTO E RUTÊNIO EM LÍQUIDOS IÔNICOS**

Morgana Scariot

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, novembro de 2008.

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

MORGANA SCARIOT

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

Prof. Dr. Günter Ebeling
Orientador

Prof. Dr. Jaírton Dupont
Co-orientador

Porto Alegre, novembro de 2008.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2007 e novembro de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Günter Ebeling e Co-orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Liane Márcia Rossi
IQ-USP

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel
IQ-UFRGS

Prof. Dr. Marcus Seferin
IQ-PUCRS

Prof. Dr. Günter Ebeling
Orientador

Prof. Dr. Jairton Dupont
Co-orientador

Morgana Scariot

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ignez e Valdir pelo carinho, colaboração e pelos ensinamentos mais importantes que já recebi em minha vida.

Aos meus irmãos Marcelo e Melissa pelas parcerias e compartilhamento de piadas, conhecimentos aleatórios, músicas, etc, tornando a vida mais feliz.

Ao meu namorado Bauer por compreender a minha ausência em diversos momentos e pela assessoria em assuntos referentes a petróleo.

À minha amiga e também quase mestre Muriell Gamba por ter compartilhado as alegrias e as angústias durante a maratona do mestrado e por ter tornado minha existência menos exata e mais humana.

Ao Prof. Dr. Günter Ebeling e ao Prof. Dr. Jairton Dupont por acreditarem que um dia as coisas dariam certo e pela disponibilidade sempre que necessário.

À Prof.^a Dra. Giovanna Machado pelo tratamento dos dados de difração de raios-X e por todo conhecimento compartilhado, sempre estando disponível para responder aos meus infindáveis questionamentos.

Ao colega MSc. Jackson Damiani Scholten pelo companheirismo, discussões e conhecimentos transmitidos em nanociência.

Ao colega Dr. Martin H. G. Prechtl pelo auxílio na bancada, pelas discussões sobre química e almoços instrutivos.

Ao colega MSc. Dagoberto de Oliveira Silva pelos ensinamentos e esclarecimentos no âmbito de reações de FT.

A todos os colegas do Laboratório de Catálise Molecular, uma vez que grande parte do que se precisa saber para trabalhar em um laboratório não se encontra em livros.

Ao Instituto de Química da UFRGS.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Artigos publicados a partir dos resultados da presente dissertação

“*Cobalt Nanocubes in Ionic Liquids: Synthesis and Properties*”, Morgana Scariot, Dagoberto O. Silva, Jackson D. Scholten, Giovanna Machado, Sérgio R. Teixeira, Miguel A. Novak, Günter Ebeling, Jairton Dupont, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *in press*.

“*Nanoscale Ru(0) Particles: Arene Hydrogenation Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids*”, Martin H. G. Prechtel, Morgana Scariot, Jackson D. Scholten, Giovanna Machado, Sérgio R. Teixeira, Jairton Dupont, *Inorg. Chem.* **2008**, *in press*.

Trabalho publicado em congresso

“*Transition Metal Nanoparticles Catalysis in Ionic Liquids: Application in Hydrogenation and Hydrogen-Storage Devices*”, Martin H. G. Prechtel, Jackson D. Scholten, Morgana Scariot, Marcelo P. Stracke, Elízeo Lissner, Giovanna Machado, Sérgio R. Teixeira, Jairton Dupont, *ICOMC23 – 23rd International Conference on Organometallic Chemistry 2008*, oral presentation in the main-lecture hall, ICOMC23 Book of Abstract **2008**, p. OC46, Rennes, France.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	V
LISTA DE ABREVIATURAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. NANOCATALISADORES.....	4
2.1.1. <i>Nanopartículas de Cobalto – Síntese e Aplicação Catalítica</i>	5
2.1.2. <i>Nanopartículas de Rutênio – Síntese e Aplicação Catalítica</i>	14
2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS	23
2.2.1. <i>Líquidos Iônicos Imidazólio e seu Papel na Estabilização de Nanopartículas</i>	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. GERAL.....	29
3.2. NANOCATALISADOR DE COBALTO	29
3.2.1. <i>Síntese do Nanocatalisador de Cobalto</i>	29
3.2.2. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	30
3.2.3. <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	30
3.2.4. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	30
3.2.5. <i>Adsorção de Monóxido de Carbono</i>	30
3.2.6. <i>Reação de Fischer-Tropsch (FT)</i>	31
3.3. NANOCATALISADOR DE RUTÊNIO.....	32
3.3.1. <i>Síntese do Nanocatalisador de Rutênio</i>	32
3.3.2. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	32
3.3.3. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	32
3.3.4. <i>Adsorção de Monóxido de Carbono</i>	33
3.3.5. <i>Reação de Hidrogenação de Aromáticos</i>	33
3.3.6. <i>Reação de Fischer-Tropsch (FT)</i>	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. COBALTO	35
4.2. RUTÊNIO.....	43
5. CONCLUSÕES	54
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE ABREVIATURAS

BMI.BF₄: líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

BMI.NTf₂: líquido iônico bis(trifluorometanossulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

COD: 1,5 – ciclooctadieno.

DEG: dietilenoglicol.

COT: 1,3,5 – ciclooctatrieno.

DMI.BF₄: líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio.

DMI.NTf₂: líquido iônico bis(trifluorometanossulfonil)imidato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio.

DRX: difração de raios-X.

EDS: espectrometria de dispersão de energia.

EG: etilenoglicol.

FT: Fischer-Tropsch.

GC/MS: cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas.

LI: líquido iônico.

MET: microscopia eletrônica de transmissão.

PVP: polivinilpirrolidona.

TEG: trietilenoglicol.

THF: tetraidrofurano.

TOF: *turnover frequency* (mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora).

TOPO: óxido de trioctilfosfina.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Métodos usuais para a síntese de nanocatalisadores (Figura extraída da literatura ¹⁵).....	4
Figura 2. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Partículas com tamanho médio de 20 nm e estrutura cristalina fcc (Figura extraída da literatura ¹⁷).	5
Figura 3. Nanopartículas de cobalto sintetizadas através da redução do complexo $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Partículas com tamanho médio de 1,5 nm e estrutura cristalina fcc (Figura extraída da literatura ¹⁸).	6
Figura 4. Nanopartículas preparadas através da redução de CoCl_2 com NaBH_4 em meio etanólico (Figura extraída da literatura ¹⁹).	7
Figura 5. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na presença de TOPO. Partículas podem atingir um tamanho de 300 nm e apresentam estrutura cristalina ϵ (Figura extraída da literatura ²⁰).	8
Figura 6. Padrão de difração de raios-X da estrutura ϵ do cobalto: a) experimental e b) calculado (Figura adaptada da literatura ²⁰).	8
Figura 7. Célula unitária do cobalto ϵ : a) célula unitária com 8 átomos do Tipo I (esferas escuras) e 12 átomos do Tipo II (esferas claras) e b) vista da mesma célula unitária ao longo da diagonal do cubo (Figura extraída da literatura ²⁰).	8
Figura 8. Evolução da estrutura cristalina, tamanho e forma com o tempo após a adição de uma solução de 0.6 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em 3 ml de <i>o</i> -diclorobenzeno em outra de 0.1 ml de ácido oléico e 0.2 g de TOPO em 12 ml de <i>o</i> -diclorobenzeno a 182 °C. (A) Difratoograma a 15 s de reação, correspondente à estrutura cristalina hcp. (B) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da solução em 15 s, (C) 100 s, (D) 300 s e (E) 1800 s. (F) Difratoograma em 1800 s de reação, correspondente à estrutura cristalina ϵ . As barras das imagens de microscopia correspondem a 100 nm (Figura extraída da literatura ¹⁶).	10
Figura 9. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Partículas com forma aproximadamente cúbica e aresta medindo na faixa de 50-60 nm. A estrutura cristalina é uma mistura de ϵ com hcp (Figura extraída da literatura ²³).	11
Figura 10. Estrutura do polímero O,O'-bis(2-aminopropil) polipropilenoglicol.	11
Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocubos, onde é possível se observar a camada de óxido superficial (Figura extraída da literatura ²³).	11

Figura 12. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nos líquidos iônicos DMI. BF_4 (esquerda) e BMI.NTf ₂ (direita). O diâmetro médio de cada nanocatalisador, determinado por TEM, foi de 4,5 e de 7,7 nm, respectivamente (Figura extraída da literatura ²⁴).....	13
Figura 13. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando partículas de cobalto com tamanho em torno de 14 nm, suportadas em nanofibra de carbono (Figura extraída da literatura ²⁷).	13
Figura 14. Hidrogenação parcial de benzeno a cicloexeno (Figura extraída da literatura ²).....	14
Figura 15. Nanopartículas de rutênio preparadas através da redução do sal $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução básica de etilenoglicol. Partículas com tamanho médio de 1,1 nm (Figura extraída da literatura ²⁹).	16
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de rutênio preparadas em diferentes glicóis e PVP e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula onde (a) corresponde a partículas com diâmetro médio de 1,8 nm, preparadas em TEG sob refluxo a 285 °C, (b) corresponde a partículas com diâmetro médio de 5,4 nm, preparadas em EG sob refluxo a 198 °C e (c) corresponde a partículas com diâmetro médio de 6,2 nm, preparadas em EG sob temperatura de 180 °C (Figura extraída da literatura ³⁰).....	16
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de tamanho do nanocatalisador de rutênio preparado em água, através da redução de cloreto de rutênio com gás hidrogênio na presença de PVP (Figura adaptada da literatura ³¹).	17
Figura 18. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de rutênio nos diferentes líquidos iônicos e os histogramas ilustrando a distribuição de tamanho de partícula (diâmetro médio de $2,5 \pm 0,4$ nm para as nanopartículas preparadas em BMI.PF ₆ e BMI.SO ₃ CF ₃ e $2,0 \pm 0,2$ nm para as preparadas em BMI.BF ₄) (Figura extraída da literatura ³²).....	18
Figura 19. Micrografias de nanopartículas de rutênio preparadas na temperatura de 21 °C em diferentes misturas metanol/THF: a) 10/90, b) 5/95, c) 1/99 (Figura extraída da literatura ³³).....	20
Figura 20. Micrografias do nanocatalisador de rutênio preparado em BMI.PF ₆ que mostra a) superestruturas b) interior das superestruturas esféricas e c) histogramas de distribuição de tamanho correspondentes (Figura extraída da literatura ³⁴).....	21
Figura 21. Micrografia do nanocatalisador de rutênio no líquido iônico BMI.BF ₄ após a hidrogenação de benzeno sob condições bifásicas e o respectivo histograma de distribuição de tamanho de partícula (Figura extraída da literatura ³⁴).....	21
Figura 22. Micrografias das nanopartículas de rutênio em BMI.NTf ₂ , preparadas a 25 °C sob agitação (esquerda), a 0 °C sem agitação (central) e a 0 °C com agitação (direita) (Figura extraída da literatura ¹⁰).....	22

Figura 23. Histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de rutênio em BMI.NTf ₂ sob diferentes condições (Figura extraída da literatura ¹⁰).	22
Figura 24. Nanopartículas de rutênio obtidas a partir do precursor Ru ₃ (CO) ₁₂ em BMI.BF ₄ por decomposição térmica (esquerda) ou fotolítica (direita) (Figura adaptada da literatura ³⁵).	23
Figura 25. Exemplos de cátions e de ânions presentes em líquidos iônicos (Figura adaptada da literatura ³⁷).	24
Figura 26. Esquema simplificado mostrando os canais formados pelos cátions 1,3-dialquilimidazólio, nos quais os ânions “esféricos” acomodam-se (Figura extraída da literatura ⁹).	25
Figura 27. Esquema elucidativo do modelo proposto para a estabilização de nanopartículas metálicas por líquidos iônicos imidazólio, onde [M(0)] _n representa uma nanopartícula metálica e [(BMI) _x (X) _{1+x}] ⁻ e [(BMI) _{x+1} (X) _x] ⁺ representam os agregados imidazólio aniônico e catiônico, respectivamente, sendo BMI o cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio e X o ânion (Figura adaptada da literatura ³⁹).	26
Figura 28. Mecanismo proposto para a formação de carbenos <i>N</i> -heterocíclicos na presença de <i>nanoclusters</i> metálicos (Figura extraída da referência ⁴⁰).	26
Figura 29. Líquidos iônicos bis(trifluorometanossulfonil)imidato de 1- <i>n</i> -alquil-3-metilimidazólio empregados no preparo das nanopartículas de níquel (Figura extraída da literatura ¹³).	28
Figura 30. Célula de DRIFT, utilizada em todos os experimentos de adsorção de monóxido bem como nas reações de FT.	31
Figura 31. Precursor organometálico dicobalto octacarbonila e os líquidos iônicos nos quais a síntese do nanocatalisador foi realizada.	35
Figura 32. Representação esquemática da decomposição térmica do precursor dicobalto octacarbonila em diferentes líquidos iônicos.	35
Figura 33. a) Imagem de MET do nanocatalisador de cobalto preparado através da decomposição térmica do precursor [Co ₂ (CO) ₈] disperso em DMI.NTf ₂ a 150 °C, por 1 h e b) histograma mostrando a distribuição de tamanho das partículas.	36
Figura 34. Imagem de MET de alta resolução de um nanocubo de cobalto.	36
Figura 35. Espectro de EDS confirmando a natureza do nanocatalisador de cobalto preparado em DMI.NTf ₂	37
Figura 36. Imagens de MET do nanocatalisador de cobalto preparado em DMI.NTf ₂ a 150 °C, obtidas de alíquotas coletadas em diferentes tempos de reação: a) 2 min, b) 5 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 49 nm e ~ 14 nm para as nanoesferas), c) 15 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 88 nm e ~ 14 nm para as nanoesferas), d) 40 min (nanocubos com diâmetro	

médio de ~ 86 nm e ~ 14 nm para as nanoesferas), e) 60 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 80 nm e ~ 10 nm para as nanoesferas) e f) 300 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 61 nm e ~ 11 nm para as nanoesferas).	38
Figura 37. Difratoogramas do nanocatalisador de cobalto preparado através da decomposição do precursor $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ disperso no LI DMI.NTf_2 , em diferentes tempos de reação.	39
Figura 38. Espectro de infravermelho do nanocatalisador de cobalto isolado do LI (preparado em DMI.NTf_2) e submetido a 20 atm de CO, na temperatura de 25 °C, por 20 h.....	40
Figura 39. Seletividade do nanocatalisador de cobalto sintetizado no líquido iônico DMI.NTf_2 na reação de FT.....	41
Figura 40. Determinação do parâmetro ASF para produtos $\text{C}_{11}\text{-C}_{26}$, formados na reação catalisada pelo nanocatalisador de cobalto sintetizado no líquido iônico DMI.NTf_2	42
Figura 41. Comparação das seletividades de nanocatalisadores de cobalto preparados em diferentes líquidos iônicos.	42
Figura 42. Precursor organometálico de rutênio e os líquidos iônicos nos quais a síntese do nanocatalisador foi realizada.....	43
Figura 43. Redução do complexo organometálico em diferentes líquidos iônicos resultou em suspensões coloidais do nanocatalisador de rutênio.....	43
Figura 44. Hidrogenação de arenos com as suspensões coloidais do nanocatalisador de rutênio.	45
Figura 45. Imagens de MET do nanocatalisador de rutênio em (a) BMI.NTf_2 , (b) DMI.NTf_2 , (c) BMI.BF_4 e (d) DMI.BF_4 antes da hidrogenação de tolueno.....	47
Figura 46. Imagens de MET do nanocatalisador de rutênio em (a) BMI.NTf_2 , (b) DMI.NTf_2 , (c) BMI.BF_4 e (d) DMI.BF_4 após a hidrogenação de tolueno.....	48
Figura 47. Difratoograma de raios-X do nanocatalisador de rutênio preparado em BMI.BF_4	49
Figura 48. Espectro de infravermelho do nanocatalisador de Ru isolado do LI (preparado em BMI.BF_4) e submetido a 20 atm de CO, na temperatura de 25 °C, por 20h.	50
Figura 49. Seletividade da reação de FT com o nanocatalisador de rutênio sintetizado no líquido iônico BMI.BF_4	52
Figura 50. Determinação do parâmetro ASF para produtos $\text{C}_{10}\text{-C}_{28}$, formados na reação que utilizou o nanocatalisador de rutênio sintetizado no líquido iônico BMI.BF_4	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Resumo do efeito dos estabilizantes na forma das nanopartículas de cobalto (Tabela extraída da literatura ²²).	10
Tabela 2. Hidrogenação de compostos aromáticos com o sistema catalítico de nanopartículas de rutênio em líquidos iônicos.	46
Tabela 3. Tamanho de partícula, determinado por MET, do nanocatalisador de rutênio preparado nos diferentes líquidos iônicos.	48
Tabela 4. Comparação da conversão de CO e dos valores de α para diferentes sistemas catalíticos (20h de reação).	51

RESUMO

A decomposição térmica *in situ* do precursor $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ disperso no LI bis(trifluorometanossulfonil)imidato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI.NTf₂) a 150 °C durante 1 h dá origem a nanopartículas de cobalto de forma cúbica juntamente com nanopartículas de cobalto esferoidais. Essas partículas possuem um perfil de distribuição de tamanhos bimodal, com diâmetro médio de 79 ± 17 nm para as partículas maiores (forma cúbica) e $11 \pm 3,0$ nm para as partículas menores (esferoidais). Além disso, através de experimentos de DRX das nanopartículas dispersas no líquido iônico, constatou-se que as mesmas apresentam estrutura cristalina ϵ (estrutura cúbica distorcida) além de se ter verificado a ausência de óxido de cobalto, o que sugere que o LI protege as partículas metálicas, impedindo sua oxidação. Através de experimentos de adsorção de monóxido de carbono fazendo uso de nanopartículas isoladas do LI foram observadas bandas típicas de carbonila advindas do monóxido de carbono adsorvido na superfície ativada do metal. As nanopartículas de cobalto ϵ na forma de pó (isoladas do LI) apresentaram seletividade para diesel na reação de FT.

Adicionalmente, é apresentado um método que utiliza condições reacionais brandas (redução sob 4 atm de gás hidrogênio a 50 °C do complexo de rutênio $[\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalil})_2]$ (COD = 1,5-ciclooctadieno)) para sintetizar nanopartículas de rutênio com atividade catalítica em diferentes líquidos iônicos. Análises de MET das partículas dispersas nos líquidos iônicos mostram a presença de nanopartículas de rutênio com diâmetro médio entre 2,1-3,5 nm. Esse mesmo material também foi utilizado em catálise bifásica para hidrogenar arenos sob condições reacionais brandas (75 °C e 4 atm). A fase composta por LI e nanocatalisador pode ser reutilizada diversas vezes sem perda significativa de sua atividade catalítica. Através de experimentos de adsorção de monóxido de carbono fazendo uso de nanopartículas isoladas do LI foram observadas bandas típicas de carbonila, advindas do monóxido de carbono adsorvido na superfície ativada do metal. Testes preliminares com nanopartículas de rutênio isoladas do líquido iônico mostraram que as mesmas apresentam seletividade para diesel na reação de FT.

ABSTRACT

The *in situ* thermal decomposition of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dispersed in the IL 1-*n*-decyl-3-methylimidazolium *N*-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DMI.NTf₂) at 150 °C over 1 h affords cobalt nanoparticles of cubic shape together with spheroidal nanoparticles. These particles show a bimodal size distribution with a mean diameter of 79 ± 17 nm for the larger particles (cubic shape) and $11 \pm 3,0$ nm for the smaller particles (spheroidal shape). Moreover, XRD measurements of the nanoparticles embedded in the ionic liquid indicate ϵ -cobalt (distorted cubic structure) for the cobalt nanoparticles as well as the absence of cobalt oxide, suggesting that the IL protects the metal particles, preventing its oxidation. The carbon monoxide adsorption experiment using isolated nanoparticles shows the typical carbonyl bands of carbon monoxide adsorbed on an activated metal surface. These isolated ϵ -cobalt nanoparticles demonstrate selectivity for the formation of diesel-like products in the FT reaction.

In addition, a synthesis under mild conditions (reduction with 4 atm of hydrogen gas at 50 °C of the ruthenium complex $[\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-methylallyl})_2]$ (COD = 1,5-cyclooctadiene)) of catalytically active ruthenium nanoparticles in various imidazolium ionic liquids is presented. TEM analyses of the particles dispersed in the ionic liquids show the presence of ruthenium nanoparticles of 2,1-3,5 nm in diameter. The ruthenium nanoparticles in the ionic liquid media were used for biphasic hydrogenation of arenes under mild reaction conditions (75 °C and 4 atm). The catalyst ionic liquid phase can be reused several times without a significant loss in catalytic activity. The carbon monoxide adsorption experiment using isolated nanoparticles shows the typical carbonyl bands of carbon monoxide adsorbed on an activated metal surface. Incipient tests with the isolated ruthenium nanoparticles demonstrate selectivity for the formation of diesel-like products in the FT reaction.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, mais de 85% dos processos industriais que envolvem alguma transformação química são catalíticos.¹ Industrialmente, processos catalíticos que utilizam metais como catalisadores geralmente são heterogêneos, nos quais o metal em questão pode estar suportado em diferentes materiais, inertes ou não. Isso permite uma maior dispersão da fase metálica e conseqüentemente um aumento da atividade do sistema, além de facilitar a recuperação do catalisador.

Além disso, algumas reações catalíticas aparentemente ocorrem apenas em superfície, seja ela de um *bulk* metálico ou de um metal suportado,² possivelmente pois a reação se proceda através da ligação simultânea dos substratos aos centros metálicos.

Apesar das diversas vantagens supracitadas, a catálise heterogênea clássica também apresenta desvantagens, como menor seletividade e atividade por massa utilizada de metal quando comparada à catálise homogênea, problemas difusionais inerentes a esse tipo de sistema, além da falta de compreensão mecanística, fundamental para a otimização de parâmetros reacionais. Dessa forma, o sistema catalítico “ideal” seria alguma espécie de catalisador heterogêneo que apresentasse elevada seletividade, atividade e íntimo contato com o substrato.

Nanoclusters ou nanopartículas metálicas têm sido considerados uma alternativa capaz de unir as vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos. Esses materiais possuem uma elevada área superficial e características intermediárias às do *bulk* metálico e às de uma espécie isolada,³ sendo muitas vezes considerados como catalisadores heterogêneos solúveis, com maior atividade, seletividade e até mesmo tempo de vida.⁴

Materiais nanométricos podem ser sintetizados através de várias maneiras. Em particular para *nanoclusters* de metais de transição a literatura reporta métodos como redução de sais metálicos, decomposição térmica ou fotoquímica, redução do ligante de um organometálico, síntese a partir do vapor do metal e síntese eletroquímica.³

Contudo, a formação de nanopartículas é apenas cineticamente favorável, uma vez que a tendência termodinâmica é a de sua agregação em partículas maiores e formação do *bulk* metálico. Uma maneira de se viabilizar a formação desses materiais em solução é através do emprego de agentes estabilizantes. Esses agentes formam uma camada protetora em torno das nanopartículas, o que dificulta que as mesmas se aproximem umas das outras e se aglomerem.

Dentre os materiais mais utilizados com esse fim destacam-se polímeros, sais de amônio quaternários e polioxoânions.⁵ Em geral esses materiais impedem a aglomeração através da indução de forças de repulsão eletrostáticas e/ou estéricas, quando adsorvidos na superfície dos *nanoclusters*.

No âmbito dos compostos estabilizantes, líquidos iônicos,⁶ em particular aqueles derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio, constituem um conjunto cada vez mais estudado de meio reacional para a síntese de nanomateriais.^{7,8} O diferencial desses líquidos é o fato dos mesmos possuírem estruturas que podem se adaptar a diversas espécies, uma vez que eles apresentam regiões hidrofóbicas e hidrofílicas.^{6,9} Além disso, a organização das nanopartículas é altamente dependente da organização do líquido iônico, que é variável com a temperatura reacional,¹⁰ tamanho do ânion^{11,12} e com a cadeia alquílica do cátion.¹³

A estabilização de nanopartículas de metais de transição em líquidos iônicos imidazólio provavelmente dá-se através de camadas protetoras supramoleculares representadas como espécies $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}_n$ (onde DAI é o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X o ânion). Acredita-se que essas espécies se liguem fracamente à superfície do nanomaterial através das suas regiões aniônicas e/ou carbenos *N*-heterocíclicos, juntamente com uma camada de óxido (quando presente),¹⁴ o que resulta na fácil substituição dessas espécies protetoras por outras substâncias eventualmente presentes no meio reacional. Em parte, a atividade catalítica dos nanomateriais advém desse fato.

Portanto, apesar de todos os estudos que até hoje foram e têm sido realizados a respeito da síntese de nanocatalisadores em líquidos iônicos bem como de sua utilização, esses sistemas ainda apresentam características que não são plenamente compreendidas. Sendo assim, o desenvolvimento de nanocatalisadores ainda representa um grande desafio a fim de que futuramente se possa modular racionalmente propriedades como tamanho e forma desses materiais, o que conseqüentemente levará à otimização das reações catalíticas.

A presente dissertação tem como objetivo sintetizar nanocatalisadores de cobalto e de rutênio em líquidos iônicos imidazólio. A fim de atingir esse objetivo, diferentes líquidos iônicos (combinações dos cátions 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI) e 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI) com os ânions tetrafluoroborato (BF₄) e bis(trifluorometanossulfonil)imidato (NTf₂)) foram preparados, nos quais complexos organometálicos foram decompostos/reduzidos e os nanocatalisadores obtidos. A caracterização morfológica e estrutural dos mesmos foi realizada

através das técnicas de difração de raios-X de pó e microscopia eletrônica de transmissão. O desempenho catalítico das diferentes nanopartículas foi avaliado através de reações de hidrogenação de compostos aromáticos e/ou de Fischer-Tropsch.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. NANOCATALISADORES

O desenvolvimento de nanopartículas metálicas para a utilização na catálise tem sido o foco de considerável esforço da comunidade científica e vários grupos de pesquisa têm contribuído significativamente para esse campo da nanociência.¹⁵

Nanocatalisadores metálicos podem ser obtidos de diferentes formas, de acordo com a natureza do precursor (Figura 1). A escolha das condições reacionais muitas vezes proporciona algum grau de controle de tamanho e composição da partícula, aspectos importantes na maximização da atividade e da seletividade das reações catalíticas.

Esses nanomateriais têm sido aplicados nas mais diversas reações catalíticas. Nesta revisão tratar-se-á de nanopartículas de cobalto e de rutênio. Serão abordados aspectos relacionados à síntese, caracterização e aplicação catalítica das mesmas em reações de hidrogenação de arenos e/ou de Fischer-Tropsch.

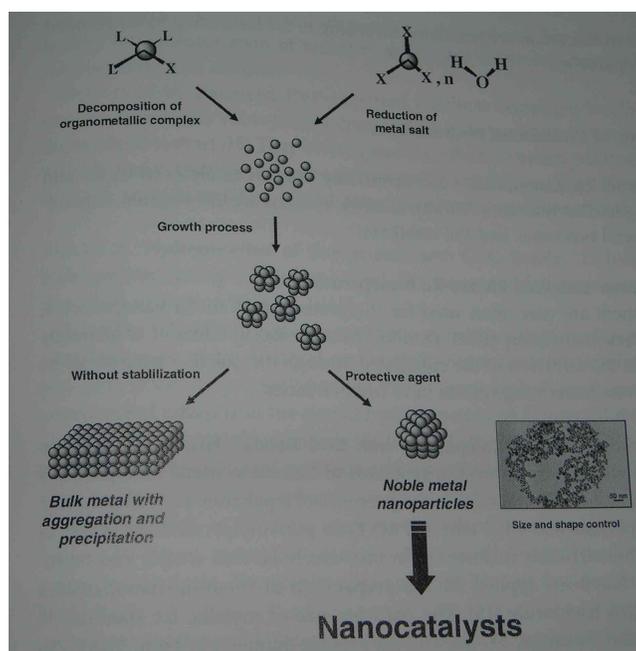


Figura 1. Métodos usuais para a síntese de nanocatalisadores (Figura extraída da literatura¹⁵).

2.1.1. Nanopartículas de Cobalto – Síntese e Aplicação Catalítica

Nanopartículas de cobalto apresentam uma riqueza de propriedades magnéticas, eletrônicas e catalíticas,¹⁶ dependentes do tamanho, forma e estrutura do material. Dessa forma, mesmo sem estarem diretamente objetivando a síntese de nanocatalisadores de cobalto, diversos grupos de pesquisa dedicam-se há vários anos ao aperfeiçoamento de métodos de síntese de nanopartículas desse metal.

Há quase meio século atrás, Thomas¹⁷ preparou “pequenas partículas de cobalto” através da decomposição térmica do precursor dicobalto octacarbonila ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) dissolvido em tolueno contendo o terpolímero poli(metilmetacrilato-etilacrilato-vinilpirrolidona) na proporção molar 33:66:1 e cerca de 3% de isobutil metil cetona. A mistura foi mantida sob refluxo até que todo o monóxido de carbono fosse liberado. As partículas obtidas apresentaram estrutura cristalina fcc, determinada por difração de raios-X, e tamanho uniforme de cerca de 20 nm, determinado por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2).

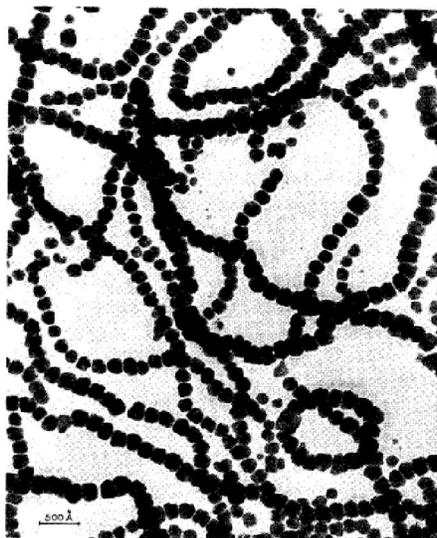


Figura 2. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Partículas com tamanho médio de 20 nm e estrutura cristalina fcc (Figura extraída da literatura¹⁷).

Vários anos mais tarde, Osuna e colaboradores¹⁸ apresentaram a síntese de nanopartículas de cobalto através da hidrogenação (3 atm de H_2) de soluções de THF do precursor organometálico $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ na presença de polivinilpirrolidona (PVP) em 3 diferentes temperaturas: 0, 20 e 60 °C. O material obtido era constituído de partículas não

aglomeradas, de tamanho regular e distribuição de tamanho muito estreita (Figura 3). Além disso, observou-se que o tamanho médio das partículas preparadas a 20 e a 60 °C era superior (1,5 nm) ao tamanho das partículas preparadas a 0°C (1 nm). Apesar dos diferentes tamanhos, todas as temperaturas geraram partículas com estrutura cristalina fcc.

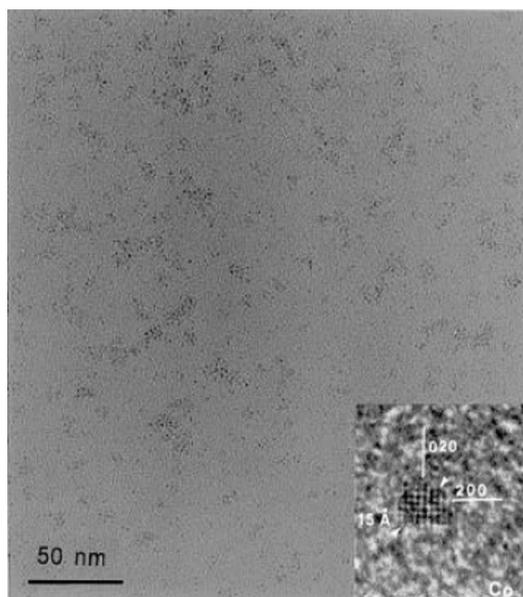


Figura 3. Nanopartículas de cobalto sintetizadas através da redução do complexo $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Partículas com tamanho médio de 1,5 nm e estrutura cristalina fcc (Figura extraída da literatura¹⁸).

Zhao e colaboradores¹⁹ preparam nanopartículas de cobalto através da redução de CoCl_2 com NaBH_4 em meio etanólico. Sob a fase etanólica havia uma fase de óleo mineral, e sob o recipiente reacional havia um ímã cujo papel era retirar do meio etanólico as nanopartículas de cobalto assim que formadas. Após isoladas e lavadas, as nanopartículas foram dispersas em acetona com uma pequena quantidade de ácido oléico.

Esse procedimento deu origem a nanopartículas de forma esférica, com tamanho de $4,7 \text{ nm} \pm 1,6 \text{ nm}$ (Figura 4) e estrutura cristalina fcc.

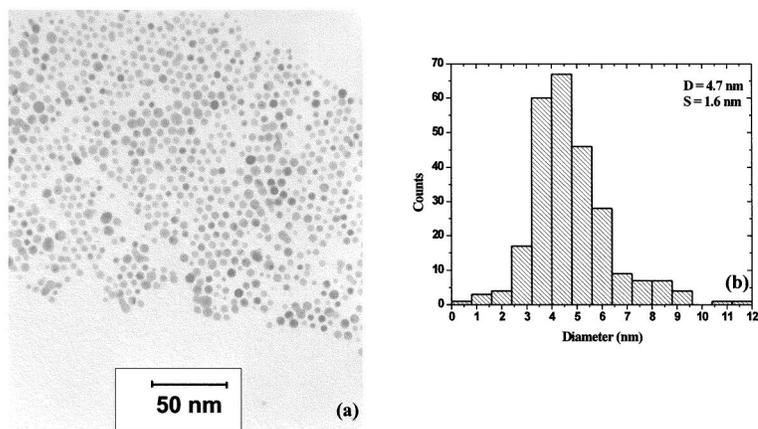


Figura 4. Nanopartículas preparadas através da redução de CoCl_2 com NaBH_4 em meio etanólico (Figura extraída da literatura¹⁹).

Dinega e colaboradores²⁰ prepararam nanopartículas de cobalto na presença de óxido de trioctilfosfina (TOPO). Desse sistema resultaram *nanoclusters* na forma de esferas irregulares, com cerca de 20 nm de tamanho médio. Foi verificado que um aumento da temperatura inicial da reação originava cristais poliedrais com tamanho de até 300 nm (Figura 5). A análise elementar dessas nanopartículas mostrou que a superfície das mesmas apresentava-se oxidada; a camada de óxido resultante aparentemente passivaria a superfície das partículas, reduzindo a posterior oxidação do restante do material. Além disso, a análise elementar também apontou ausência de fósforo, indicativo de que o estabilizante TOPO fora completamente removido durante a lavagem das partículas. A estrutura cristalina do material foi determinada por difração de raios-X e não correspondeu a nenhuma das duas estruturas até então conhecidas do cobalto. Assim, nesse artigo foi apresentada uma nova estrutura cristalina para o cobalto: estrutura ϵ (Figura 6). A sua célula unitária contém 20 átomos de cobalto, que são divididos em 2 tipos: 12 átomos do Tipo I e 8 átomos do Tipo II (Figura 7). Esses dois tipos de átomos diferem quanto aos seus números de coordenação. Diferentemente de uma estrutura de empacotamento compacto ideal, que apresenta número de coordenação 12, cobalto ϵ possui número de coordenação 3 para átomos do Tipo I e 2 para os átomos do Tipo II (Figura 7). Isso implica que o cobalto apresentando estrutura ϵ é menos denso do que ambas as estruturas hcp e fcc. A densidade calculada do cobalto- ϵ é $8,635 \text{ g.cm}^{-3}$, comparada a $8,788 \text{ g.cm}^{-3}$ e $8,836 \text{ g.cm}^{-3}$ para as estruturas fcc e hcp, respectivamente.

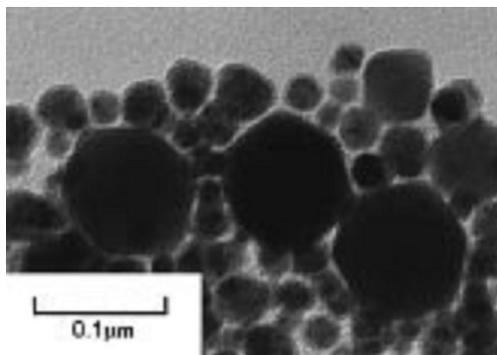


Figura 5. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na presença de TOPO. Partículas podem atingir um tamanho de 300 nm e apresentam estrutura cristalina ϵ (Figura extraída da literatura²⁰).

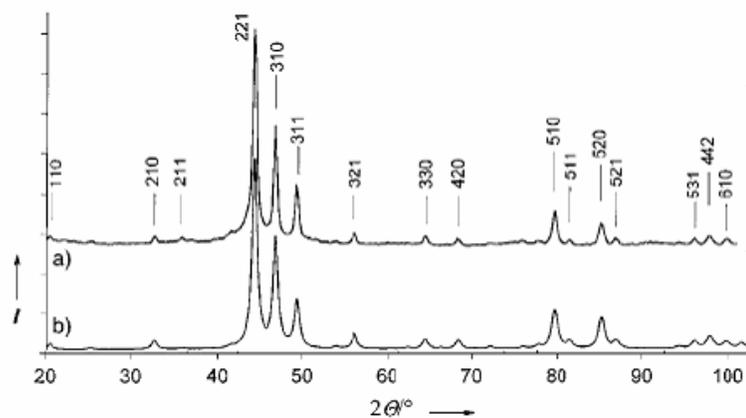


Figura 6. Padrão de difração de raios-X da estrutura ϵ do cobalto: a) experimental e b) calculado (Figura adaptada da literatura²⁰).

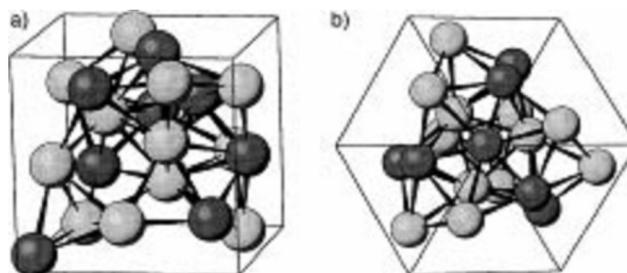


Figura 7. Célula unitária do cobalto ϵ : a) célula unitária com 8 átomos do Tipo I (esferas escuras) e 12 átomos do Tipo II (esferas claras) e b) vista da mesma célula unitária ao longo da diagonal do cubo (Figura extraída da literatura²⁰).

Puntes e colaboradores^{16,21} mostraram como preparar nanocristais de cobalto com controle de tamanho e forma. Um dos diversos procedimentos descritos pelos mesmos consiste em adicionar uma solução do precursor dicobalto octacarbonila em *o*-diclorobenzeno a uma solução de ácido oléico e TOPO, também em *o*-diclorobenzeno, sob temperatura de refluxo (182 °C). Parando-se a reação após 5 ou 10 segundos da adição da solução de precursor, nanodiscos de cobalto com estrutura cristalina hcp são obtidos. Observou-se que com o passar do tempo, os nanodiscos hcp desapareciam às custas da formação de nanoesferas monodispersas com estrutura cristalina ϵ (Figura 8). Também foi verificado que para uma quantidade fixa de ácido oléico e TOPO, um aumento da concentração de precursor de cobalto na solução inicial gerava partículas maiores. Nos experimentos em que alquilaminas também foram utilizadas como estabilizante, aquelas apresentando cadeia alquílica contendo entre 12 e 18 carbonos geraram menos nanopartículas de cobalto na forma de disco quando comparado a aminas com cadeia alquílica menor. Caso extremo aconteceu utilizando-se trioctilamina e tributilamina, em que não se observou a formação de nanodiscos, o que leva a crer que o grupo $-NH_2$ das aminas primárias seria o responsável pela formação de nanodiscos de cobalto. Ainda quanto à forma, também foi constatado que a presença de TOPO diminuiria a faixa de distribuição de tamanho de partícula mas que não apresentaria papel algum na formação das nanopartículas com forma de disco.

Complementando as investigações de Puntes, Shukla e colaboradores²² avaliaram o efeito de diferentes estabilizantes na forma de nanopartículas de cobalto, obtidas através da decomposição térmica do precursor dicobalto octacarbonila. Independentemente da sua forma, as nanopartículas apresentaram estrutura cristalina ϵ . As mais diferentes formas foram observadas: esférica, triangular, bastão e hexagonal. A Tabela 1 resume o que foi observado no estudo.

Gräf e colaboradores,²³ utilizando a metodologia de Puntes, sintetizaram nanopartículas de cobalto com forma aproximadamente cúbica (Figura 9) utilizando como estabilizante uma mistura de TOPO, ácido octanóico e O,O'-bis(2-aminopropil) polipropilenoglicol (Figura 10). O tempo de duração da reação foi de 3 minutos, seguido de resfriamento imediato com nitrogênio líquido. As partículas obtidas apresentaram aresta medindo entre 50-60 nm e uma mistura das estruturas cristalinas ϵ e hcp. Além disso, análises de magnetização e de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução indicaram a presença de uma camada de cerca de 4 nm de óxido de cobalto sobre a superfície das nanopartículas (Figura 11).

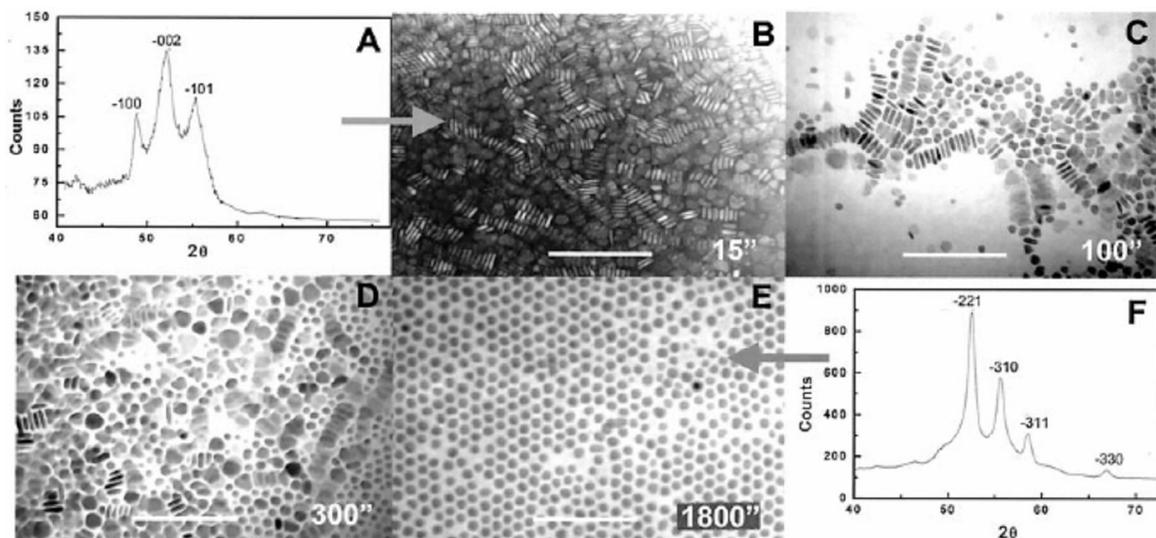


Figura 8. Evolução da estrutura cristalina, tamanho e forma com o tempo após a adição de uma solução de 0.6 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em 3 ml de *o*-diclorobenzeno em outra de 0.1 ml de ácido oléico e 0.2 g de TOPO em 12 ml de *o*-diclorobenzeno a 182 °C. (A) Difratoograma a 15 s de reação, correspondente à estrutura cristalina hcp. (B) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da solução em 15 s, (C) 100 s, (D) 300 s e (E) 1800 s. (F) Difratoograma em 1800 s de reação, correspondente à estrutura cristalina ϵ . As barras das imagens de microscopia correspondem a 100 nm (Figura extraída da literatura¹⁶).

Tabela 1. Resumo do efeito dos estabilizantes na forma das nanopartículas de cobalto (Tabela extraída da literatura²²).

	Surfactant 1	Surfactant 2	Shapes	Sizes
1	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ (ODA)	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$ (TOPO)	Spheres	10 nm
2	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ (ODA)	$(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{N}$ (TDDA)	Hexagonal platelets	Poly.
3	$(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{NH}$ (DDA)	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$ (TOPO)	Faceted spheres	10
4	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ (AMDAc)	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$ (TOPO)	Triangles, faceted spheres, hexagons	10–40

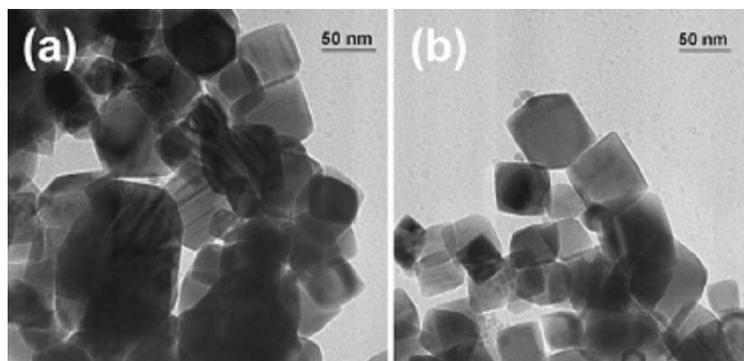


Figura 9. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Partículas com forma aproximadamente cúbica e aresta medindo na faixa de 50-60 nm. A estrutura cristalina é uma mistura de ϵ com hcp (Figura extraída da literatura²³).

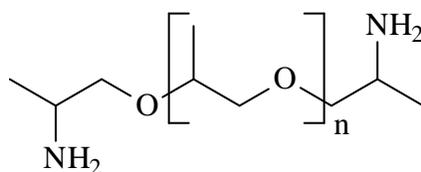


Figura 10. Estrutura do polímero O,O'-bis(2-aminopropil) polipropilenoglicol.

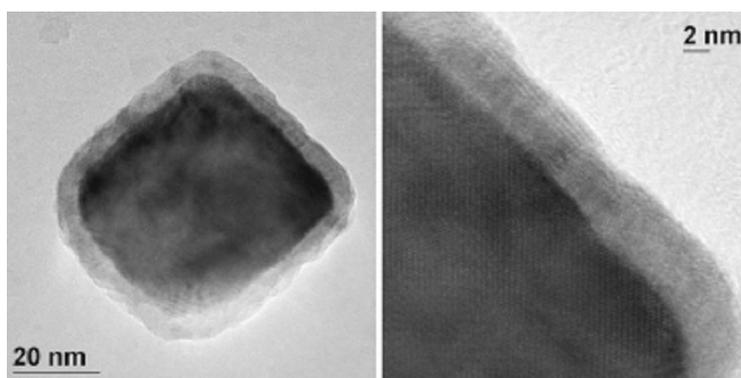


Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocubos, onde é possível se observar a camada de óxido superficial (Figura extraída da literatura²³).

Utilizando líquidos iônicos como meio reacional (solvente/estabilizante), Silva e colaboradores²⁴ sintetizaram nanopartículas de cobalto e as utilizaram como catalisador na reação de Fischer-Tropsch, processo descoberto na década de 1920 no qual combustíveis líquidos são produzidos a partir da hidrogenação de monóxido de carbono.²⁵ Apesar de ter sido descoberta há vários anos e de ter passado outros vários relativamente esquecida, existe uma recente retomada pelo interesse nessa reação, dentre os quais se podem citar a dificuldade de utilização de gás natural (o mesmo apresenta maior valor agregado se convertido em hidrocarbonetos mais pesados), o interesse em se diversificar as fontes de combustíveis fósseis (carvão é uma das matérias-primas para a reação de Fischer-Tropsch), preocupações ambientais (combustíveis líquidos sintéticos geralmente possuem uma baixa quantidade de enxofre e compostos aromáticos quando comparados à gasolina ou ao diesel oriundos do petróleo), dentre outros.²⁶ A reação pode ser equacionada como segue:



Silva e colaboradores²⁴ utilizaram o método de decomposição térmica do precursor dicobalto octacarbonila em diferentes líquidos iônicos. Os nanocatalisadores apresentaram forma esferóide, comum para nanopartículas preparadas em líquidos iônicos.^{7,8} O tamanho de partícula, contudo, foi variável com o líquido iônico utilizado (Figura 12).

A influência do tamanho de nanopartículas de cobalto na reação de Fischer-Tropsch foi estudada por Bezemer e colaboradores.²⁷ Partículas na faixa de 2,6 - 27 nm, suportadas em fibra de carbono (suporte inerte), foram avaliadas (Figura 13). Foi verificado que o desempenho catalítico das partículas na reação de Fischer-Tropsch foi independente do tamanho de partícula para tamanhos maiores do que 6 nm (1 atm de pressão de gás de síntese) e 8 nm (35 atm de pressão de gás de síntese), mas em ambos os casos a atividade e a seletividade foram fortemente afetadas para nanocatalisadores apresentando menor tamanho de partícula. Uma diminuição do tamanho de partícula de 16 para 2,6 nm resultou, tanto para altas como para baixas pressões, em uma atividade 16 vezes menor enquanto que a seletividade para produtos com cadeia carbônica com mais de 5 carbonos (C_{5+}) diminuiu de 85 para 51% em massa. Nesse trabalho, foi proposto

que um tamanho mínimo de partícula se faz necessário para estabilizar os domínios que contém os sítios ativos para a síntese de Fischer-Tropsch. Suspeita-se que em partículas muito pequenas os domínios que conteriam os diferentes sítios ativos necessários para a reação não sejam estáveis.

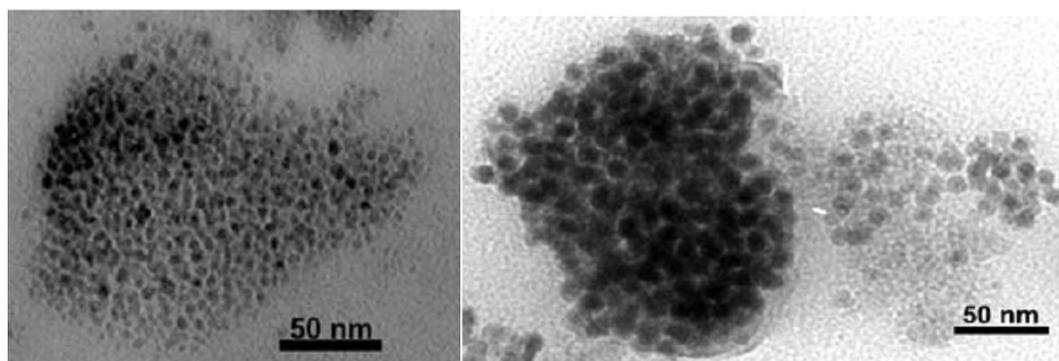


Figura 12. Nanopartículas de cobalto sintetizadas pela decomposição térmica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nos líquidos iônicos DMI. BF_4 (esquerda) e BMI.NTf $_2$ (direita). O diâmetro médio de cada nanocatalisador, determinado por TEM, foi de 4,5 e de 7,7 nm, respectivamente (Figura extraída da literatura²⁴).

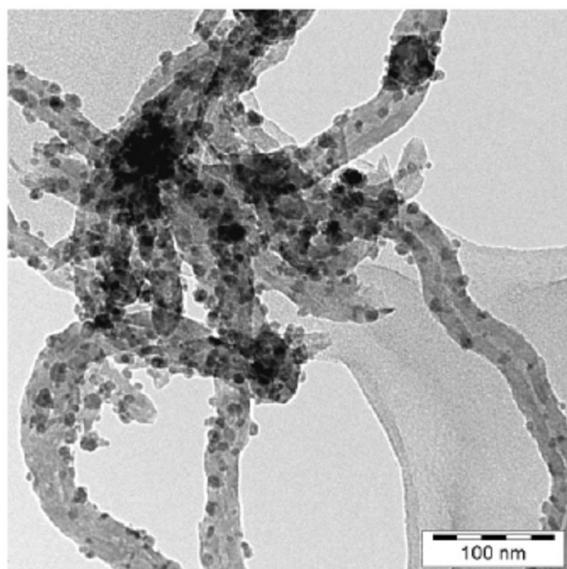


Figura 13. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando partículas de cobalto com tamanho em torno de 14 nm, suportadas em nanofibra de carbono (Figura extraída da literatura²⁷).

2.1.2. Nanopartículas de Rutênio – Síntese e Aplicação Catalítica

Diferentemente das nanopartículas de cobalto, nanopartículas de rutênio encontram-se entre as mais estudadas na área da nanocatálise.¹⁵ Logo, diversas rotas sintéticas têm sido utilizadas na tentativa de se obter nanopartículas de rutênio de uma maneira controlável e reprodutível, o que é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos catalíticos bem como para a otimização da atividade e seletividade do catalisador.

Dentre as diversas reações que podem ser catalisadas por nanocatalisadores de rutênio uma que merece grande destaque é a hidrogenação de arenos monocíclicos (ordem de reatividade: Rh > Ru > Pt > Ni > Pd). A hidrogenação de benzeno a cicloexano é uma reação industrialmente muito importante, uma vez que o cicloexano é utilizado na produção de ácido adípico, o precursor do nylon. Além disso, a hidrogenação parcial de arenos a cicloexenos (Figura 14) também tem sido alvo de muita pesquisa, sendo industrialmente praticada, por exemplo, pela indústria japonesa Asahi Chemical Industry, utilizando um catalisador heterogêneo de rutênio.²

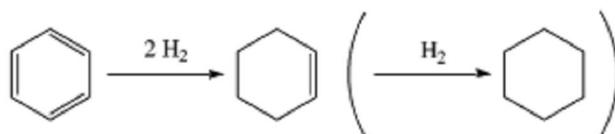


Figura 14. Hidrogenação parcial de benzeno a cicloexeno (Figura extraída da literatura²).

A hidrogenação de arenos também tem atraído grande interesse devido à crescente demanda por diesel menos poluente, com um baixo teor de aromáticos, uma vez que há evidências de que a emissão de particulados oriundos da queima de diesel estaria diretamente relacionada com o teor de aromáticos desse combustível. A introdução de leis cada vez mais severas no que tange a limite de aromáticos em óleo diesel requer o contínuo desenvolvimento de novos catalisadores e processos visando à saturação dos aromáticos do mesmo. Além disso, um alto teor de aromáticos também está associado a uma baixa qualidade do combustível, o que implica um baixo número de cetano no mesmo.²⁸

Entre os diversos métodos de preparo de nanocatalisadores de rutênio a redução de sais desse metal (como por exemplo cloreto de rutênio, RuCl₃), utilizando-se os mais diversos agentes

redutores (álcoois, gás hidrogênio, boroidretos, dentre outros¹⁵), é o mais comum.² A redução de sais de rutênio proporciona um certo grau de controle sobre o tamanho de partícula, produzindo materiais com propriedades catalíticas reproduzíveis. Contudo, nesse tipo de procedimento existe a desvantagem de que subprodutos normalmente permanecem em contato com a superfície das partículas passivando-as ou formando hidróxidos, ou seja, modificando a reatividade do nanocatalisador.¹⁵

Seguindo a metodologia de redução de sal de rutênio, Wang e colaboradores²⁹ prepararam nanopartículas de rutênio aquecendo por 3 h uma solução de $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH em etilenoglicol, sob fluxo de argônio. Uma solução coloidal transparente e sem precipitados de *nanoclusters* de rutênio foi obtida, mantendo-se dessa forma por vários meses. A Figura 15 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão e a distribuição de tamanhos das nanopartículas, que apresentaram tamanho médio de 1,1 nm.

Yan e colaboradores³⁰ utilizaram diferentes polióis (etilenoglicol (EG), dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG)) como meio reacional para preparar nanopartículas de rutênio através do simples aquecimento ou refluxo de soluções de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e PVP (polivinilpirrolidona) nesses polióis. Foi verificado, através de acompanhamento reacional por UV-VIS, que o diâmetro médio das nanopartículas de rutênio é fortemente influenciado pela velocidade de redução dos íons Ru^{3+} , onde se tem que quanto mais baixa for a velocidade de redução (menor a temperatura), maior será o tamanho de partícula. A Figura 16 mostra as partículas resultantes de alguns dos sistemas reacionais utilizados e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula.

Também através da redução de cloreto de rutênio na presença de PVP, Xiao e colaboradores³¹ prepararam nanocatalisadores de rutênio (Figura 17). Diferentes solventes (água, líquido iônico BMI.BF₄, etanol, dioxano e ciclohexano) e agentes redutores (H_2 , NaBH_4) foram utilizados. Todos os sistemas foram testados com êxito diretamente (sem isolar as nanopartículas) em reações de Fischer-Tropsch. As atividades variaram de 0,18 a 6,9 $\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, onde a maior atividade corresponde ao nanocatalisador preparado utilizando-se água como solvente e gás hidrogênio como agente redutor. A condição reacional utilizada para as reações de Fischer-Tropsch foi de 30 atm de pressão de gás de síntese (razão molar $\text{H}_2/\text{CO} = 2$), 150 °C, $2,79 \cdot 10^{-4}$ mol de rutênio e 20 mL de solvente.

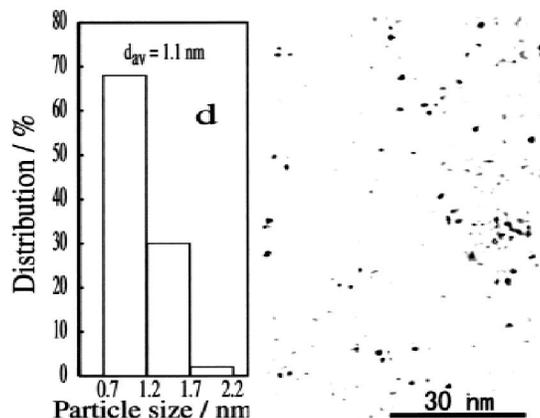


Figura 15. Nanopartículas de rutênio preparadas através da redução do sal $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução básica de etilenoglicol. Partículas com tamanho médio de 1,1 nm (Figura extraída da literatura²⁹).

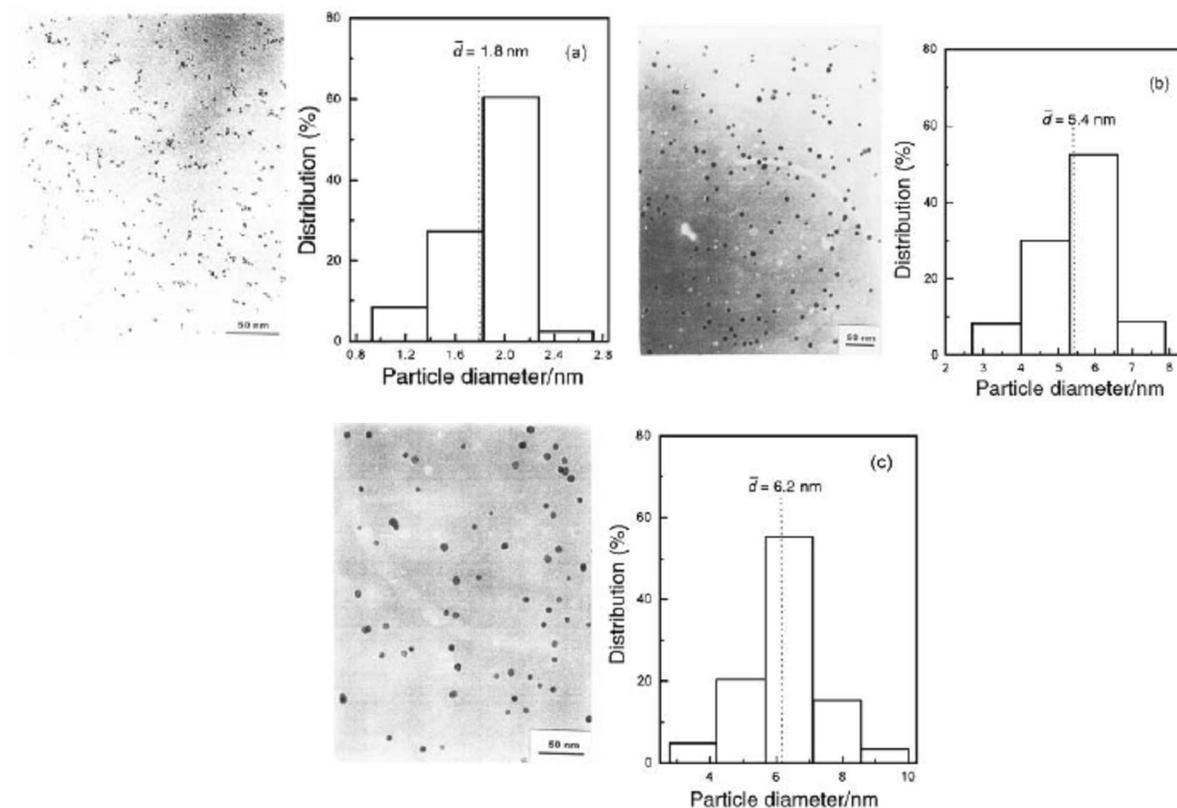


Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de rutênio preparadas em diferentes glicóis e PVP e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula onde (a) corresponde a partículas com diâmetro médio de 1,8 nm, preparadas em TEG sob refluxo a 285 °C, (b) corresponde a partículas com diâmetro médio de 5,4 nm, preparadas em EG sob refluxo a 198 °C e (c) corresponde a partículas com diâmetro médio de 6,2 nm, preparadas em EG sob temperatura de 180 °C (Figura extraída da literatura³⁰).

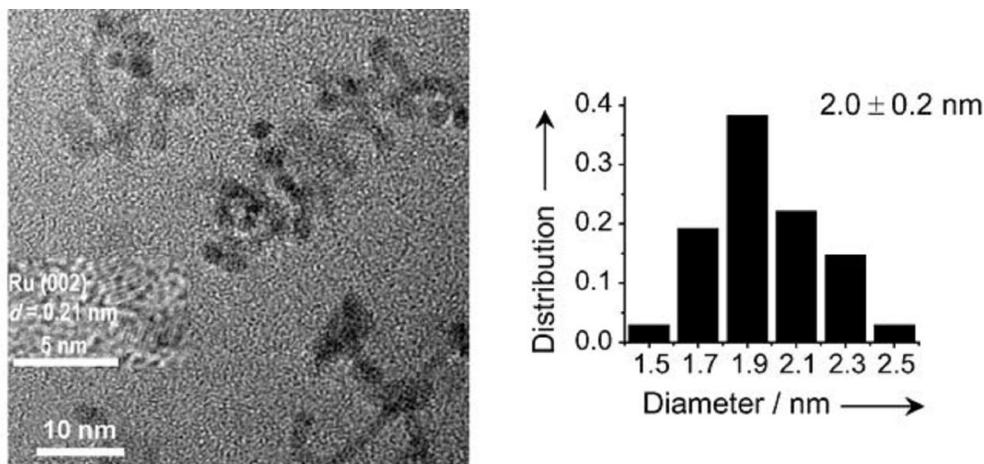


Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de tamanho do nanocatalisador de rutênio preparado em água, através da redução de cloreto de rutênio com gás hidrogênio na presença de PVP (Figura adaptada da literatura³¹).

Rossi e colaboradores³² utilizaram dióxido de rutênio hidratado como precursor para a síntese de nanocatalisadores de rutênio. A síntese consistiu na redução do precursor, previamente disperso em diferentes líquidos iônicos (combinações do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI) com os ânions hexafluorofosfato (PF₆), tetrafluoroborato (BF₄) e trifluorometanossulfonato (SO₃CF₃)), com gás hidrogênio. O nanomaterial foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 18) e por difração de raios-X, que mostrou que, mesmo após isoladas, as nanopartículas preparadas em líquido iônico eram mais resistentes a oxidação do que as preparadas sem a utilização do mesmo.

As nanopartículas de Rossi e colaboradores mostraram-se eficientes catalisadores para a hidrogenação, sob condições brandas (4 atm de H₂ e 75 °C), de olefinas heterogeneamente (nanocatalisador isolado, em pó) ou em meio bifásico (nanocatalisador no líquido iônico). Apesar da catálise heterogênea apresentar maior velocidade reacional, a solução catalítica constituída por líquido iônico + nanocatalisador pôde ser reutilizada diversas vezes sem perda significativa da sua atividade catalítica, diferentemente do que foi observado para a catálise heterogênea.

O grupo de pesquisa de Vidoni³³ fez uso de um complexo organometálico a fim de obter nanopartículas de rutênio. Essa abordagem tinha como objetivo possibilitar a utilização de condições reacionais brandas de síntese, além de não deixar espécies “poluentes” no meio reacional, uma vez que ao utilizar um complexo de rutênio apenas com ligantes olefínicos os

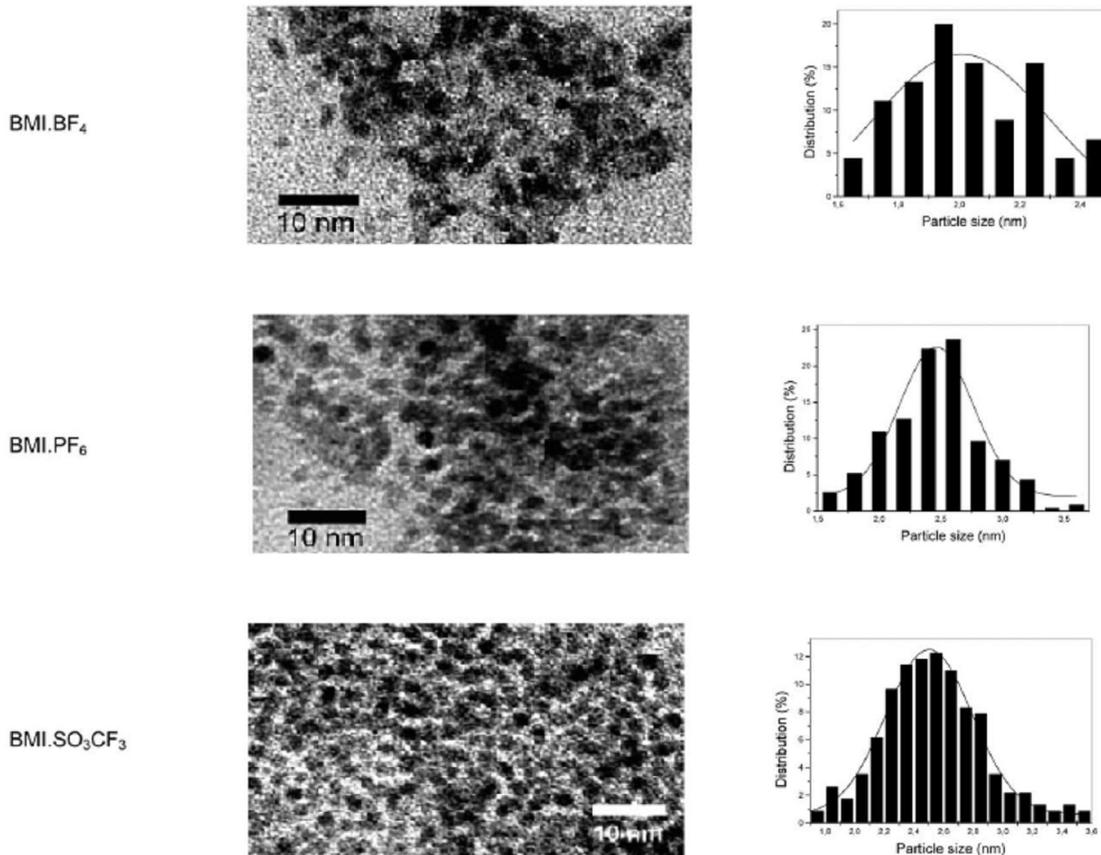


Figura 18. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de rutênio nos diferentes líquidos iônicos e os histogramas ilustrando a distribuição de tamanho de partícula (diâmetro médio de $2,5 \pm 0,4$ nm para as nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ e BMI.SO₃CF₃ e $2,0 \pm 0,2$ nm para as preparadas em BMI.BF₄) (Figura extraída da literatura³²).

mesmos acabariam na forma de alcanos, espécies facilmente retiradas do meio reacional sob atmosfera reduzida. Dessa forma, foi escolhido como precursor o complexo [Ru(COD)(COT)] (COD = 1,5-ciclooctadieno, COT = 1,3,5-ciclooctatrieno) e as reações foram realizadas em diversas proporções de THF (tetraidrofurano) e metanol, na temperatura padrão de 21°C, sob 3 atm de pressão de gás hidrogênio e tiveram duração de 45 min. Foi observado que o tamanho das nanopartículas é dependente da proporção THF/metanol (Figura 19) bem como da temperatura reacional, concentração de precursor e da presença de um excesso de ciclooctano. Além disso, as partículas isoladas mostraram-se muito sensíveis ao ar, entrando em combustão espontaneamente.

Contudo, uma camada de óxido (passivação) era formada ao redor das partículas borbulhando-se alguns poucos mililitros de ar através da mistura reacional, possibilitando o manuseio e a análise das partículas. Assim, medidas de difração de raios-X com as partículas passivadas mostraram que as mesmas apresentavam uma estrutura cristalina hcp. Testes catalíticos de hidrogenação de benzeno foram realizados, onde se observou 100 % de conversão para cicloexano e a formação de um precipitado preto ao término da reação, que pôde ser redissolvido e cujas micrografias foram essencialmente iguais antes e após a reação.

Silveira e colaboradores³⁴ também utilizaram o precursor organometálico [Ru(COD)(COT)] no preparo de nanocatalisadores de rutênio. O tratamento com 4 atm de gás hidrogênio, a 75 °C, por 18 horas de suspensões desse precursor nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.SO₃CF₃ e BMI.BF₄ originou os nanocatalisadores de rutênio. O material apresentou estrutura cristalina hcp e uma camada de óxido na sua superfície. Também, observou-se a formação de superestruturas esféricas com um tamanho regular de 57 ± 8 nm, nas quais o diâmetro médio das nanopartículas foi estimado em $2,6 \pm 0,4$ nm (Figura 20).

Os nanocatalisadores foram testados em reações de hidrogenação com e sem líquido iônico, mostrando-se eficientes em reações de hidrogenação de 1-hexeno, cicloexeno e 2,3-dimetil-2-buteno sob condições reacionais brandas (4 atm de H₂ e 75 °C). Para o caso do substrato 1-hexeno, a solução catalítica de líquido iônico pôde ser reutilizada por pelo menos 8 vezes sem perda significativa da atividade. Além disso, análise de microscopia eletrônica de transmissão das partículas no líquido iônico após a reação de benzeno mostrou que o tamanho médio das nanopartículas mantém-se em $2,6 \pm 0,4$ nm (Figura 21).

A atividade catalítica em reações de hidrogenação de benzeno foi muito superior àquela observada para nanocatalisadores de rutênio preparados em misturas álcoois/THF, independentemente da reação ter sido realizada na presença ou não de líquido iônico.

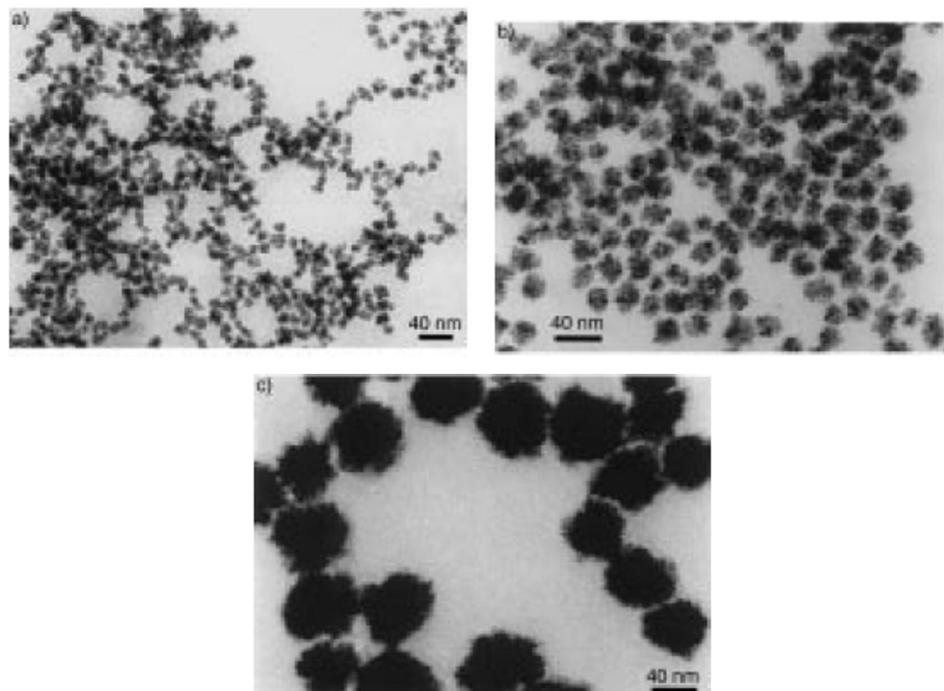


Figura 19. Micrografias de nanopartículas de rutênio preparadas na temperatura de 21 °C em diferentes misturas metanol/THF: a) 10/90, b) 5/95, c) 1/99 (Figura extraída da literatura³³).

Gutel e colaboradores¹⁰ objetivaram abordar a influência da organização dos líquidos iônicos no tamanho de nanopartículas de rutênio. Foi utilizado o procedimento já conhecido de decomposição do complexo $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$ sob atmosfera de gás hidrogênio, nesse caso previamente dissolvido no líquido iônico bis(trifluorometanossulfonil)imidato (NTf_2) de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI). Diferentemente do que outrora fora verificado para nanopartículas de rutênio em líquidos iônicos, foi impossível isolá-las do líquido iônico BMI. NTf_2 através de centrifugação e/ou adição de diferentes solventes. Adicionalmente, foi constatado que quando a reação era realizada sob agitação a 25 °C as nanopartículas de rutênio apresentavam-se homogeneamente dispersas, com tamanho médio de $2,4 \pm 0,3$ nm, enquanto que a 0 °C as partículas apresentavam diâmetro médio de $0,9 \pm 0,4$ nm e estavam aglomeradas em um grande *cluster* de 2-3 nm. Já na ausência de agitação e realizando-se novamente a reação a 0 °C, o diâmetro médio das partículas foi de $1,1 \pm 0,2$ nm e interessantemente não estavam aglomeradas e apresentavam um faixa muito estreita de distribuição de tamanho (Figura 22 e Figura 23).

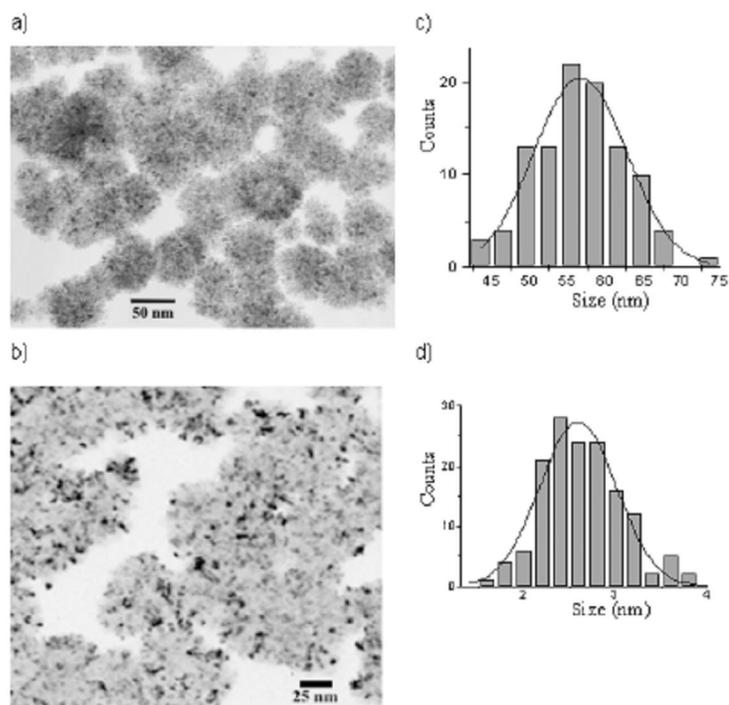


Figura 20. Micrografias do nanocatalisador de rutênio preparado em BMI.PF₆ que mostra a) superestruturas b) interior das superestruturas esféricas e c) histogramas de distribuição de tamanho correspondentes (Figura extraída da literatura³⁴).

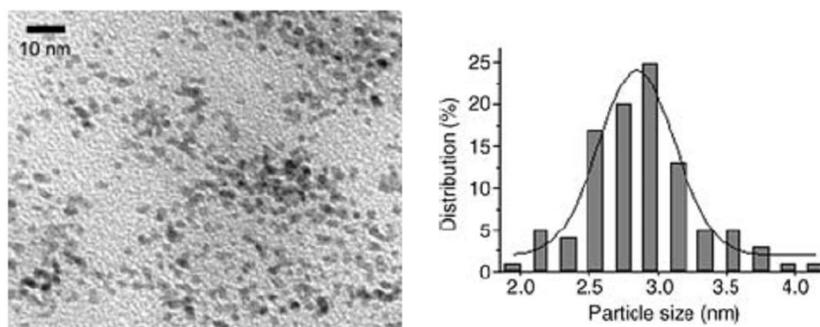


Figura 21. Micrografia do nanocatalisador de rutênio no líquido iônico BMI.BF₄ após a hidrogenação de benzeno sob condições bifásicas e o respectivo histograma de distribuição de tamanho de partícula (Figura extraída da literatura³⁴).

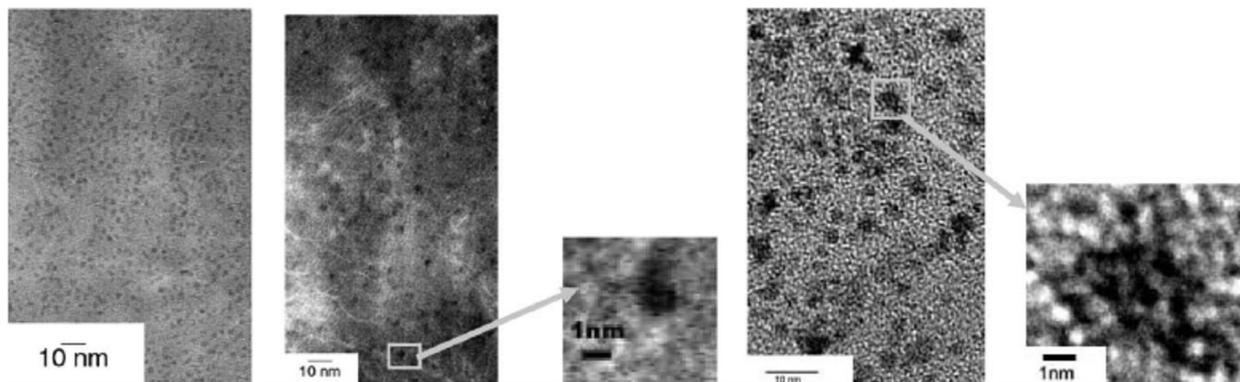


Figura 22. Micrografias das nanopartículas de rutênio em BMI.NTf₂, preparadas a 25 °C sob agitação (esquerda), a 0 °C sem agitação (central) e a 0 °C com agitação (direita) (Figura extraída da literatura¹⁰).

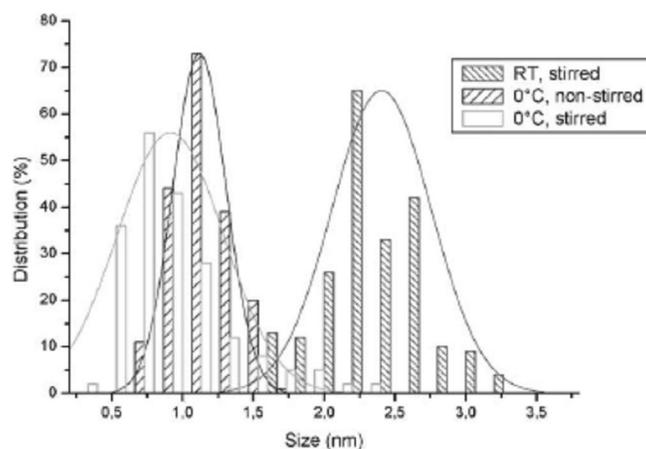


Figura 23. Histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de rutênio em BMI.NTf₂ sob diferentes condições (Figura extraída da literatura¹⁰).

Dadas essas observações, os autores desse trabalho acreditam que a organização do líquido iônico é melhor mantida em temperaturas baixas, fazendo com que o confinamento dos pontos de nucleação seja mais eficiente e dê origem a partículas menores. Além disso, a presença de agitação perturbaria a organização tridimensional do líquido iônico e levaria à aglomeração parcial das partículas menores em agregados maiores.

Em publicação recente, Kramer e colaboradores³⁵ sintetizaram nanopartículas de rutênio a partir da decomposição térmica ou fotolítica do precursor Ru₃(CO)₁₂ dissolvido no líquido iônico BMI.BF₄ (Figura 24). As nanopartículas apresentaram tamanho médio variando entre 1,5 – 2,5

nm e puderam ser isoladas do líquido iônico por centrifugação e redispersas em diversos solventes polares como *n*-butilimidazol, acetona, metanol, etanol e diclorometano.

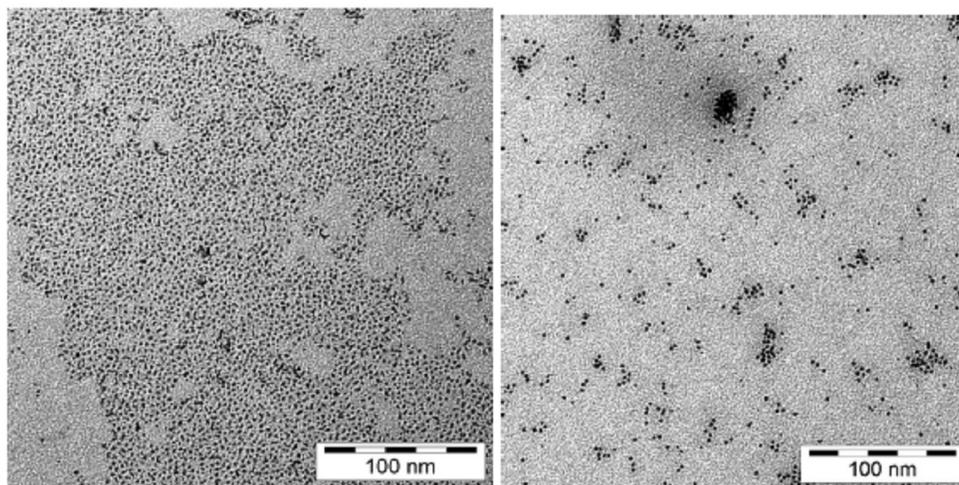


Figura 24. Nanopartículas de rutênio obtidas a partir do precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ em BMI.BF_4 por decomposição térmica (esquerda) ou fotolítica (direita) (Figura adaptada da literatura³⁵).

2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos são geralmente definidos como sais orgânicos que apresentam ponto de fusão inferior a 100°C .³⁶ Apesar de interações entre cátions e ânions normalmente serem fortes o suficiente para tornarem as substâncias sólidas, os íons formadores dos líquidos iônicos apresentam sua carga suficientemente deslocalizada para impedir a formação de um retículo cristalino estável.

Esses sais apresentam baixa pressão de vapor, não são inflamáveis, possuem alta estabilidade térmica e eletroquímica, etc. Além disso, diversas propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos variam marcadamente em função da combinação de cátion e ânion. Dessa forma, líquidos iônicos com diferentes pontos de fusão, viscosidade, densidade, hidrofília, entre outras características, podem ser sintetizados para aplicações específicas.³⁷ A hidrofília, por exemplo, é majoritariamente controlada pelo ânion (Figura 25).

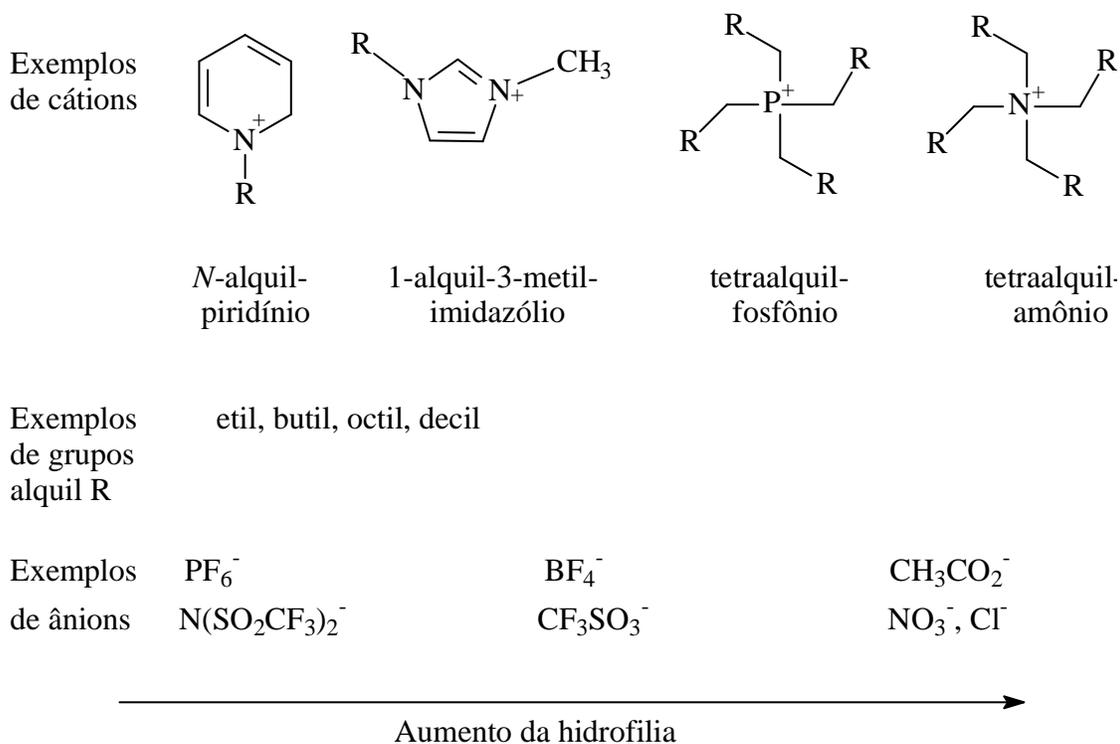


Figura 25. Exemplos de cátions e de ânions presentes em líquidos iônicos (Figura adaptada da literatura³⁷).

As características ímpares dos líquidos iônicos os tornam uma excelente alternativa aos solventes tradicionais. Também, a sua grande versatilidade faz com que, apesar de serem substâncias consideradas relativamente novas, já exista uma vasta gama de aplicações para os mesmos, dentre as quais podem ser citadas a sua utilização como eletrólito de bateria, lubrificante, solvente e/ou catalisador em sínteses, meio para o preparo de nanomateriais, agentes absorvedores de gás, etc.³⁷

2.2.1. Líquidos Iônicos Imidazólio e seu Papel na Estabilização de Nanopartículas

Líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio têm recebido cada vez mais destaque. Em parte, esse destaque é devido à sua crescente utilização como solvente para a síntese bem como agente estabilizante de nanopartículas de diversos metais de transição.^{7,8,13,38} Esses líquidos iônicos apresentam propriedades incomuns, diferindo em vários aspectos de sais de amônio quaternário clássicos e de solventes orgânicos tradicionais.

As características estruturais apresentadas pelos líquidos iônicos imidazólio são únicas. Esses compostos apresentam uma notável auto-organização na fase sólida, líquida e até mesmo na fase gasosa.⁹

Estudos revelaram que sais de 1,3-dialquilimidazólio têm uma tendência a formar redes de cátions e de ânions, conectadas através de pontes de hidrogênio. A unidade monomérica é sempre formada por um cátion imidazólio rodeado por pelo menos três ânions e da mesma forma, cada ânion é rodeado por pelo menos três cátions imidazólio. O arranjo tridimensional desses líquidos iônicos é geralmente formado através de cadeias de anéis imidazólio⁹ (Figura 26). Ou seja, líquidos iônicos imidazólio formam sistemas altamente estruturados, sendo portanto chamados de “fluidos supramoleculares” e descritos como estruturas poliméricas do tipo $[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+} [(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}$ onde DAI é o cátion 1,3 dialquilimidazólio e X o ânion.⁶

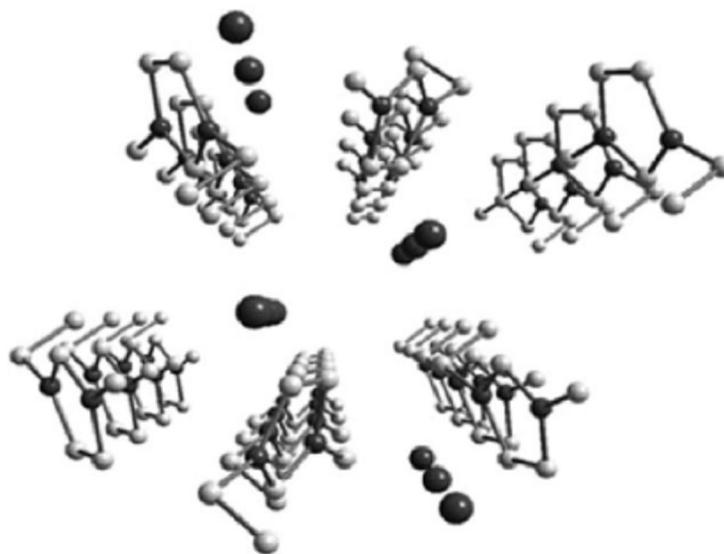


Figura 26. Esquema simplificado mostrando os canais formados pelos cátions 1,3-dialquilimidazólio, nos quais os ânions “esféricos” acomodam-se (Figura extraída da literatura⁹).

A introdução de outras espécies no seio do líquido iônico altera a rede de ligações de hidrogênio ocasionando, em alguns casos, o surgimento de nanoestruturas com regiões polares e apolares, nas quais compostos de inclusão podem se formar. A estabilização desses compostos de inclusão, dentre os quais estão os *nanoclusters* de metais de transição, se dá em grande parte devido a efeitos estereoeletrônicos causados pelas nanoestruturas do tipo $[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}$

$[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$ (Figura 27).³⁹ Adicionalmente, há evidências de que a estabilização de nanopartículas metálicas dar-se-ia também através da ligação de carbenos *N*-heterocíclicos (imidazolidenos) à superfície das mesmas (Figura 28).^{36,40}

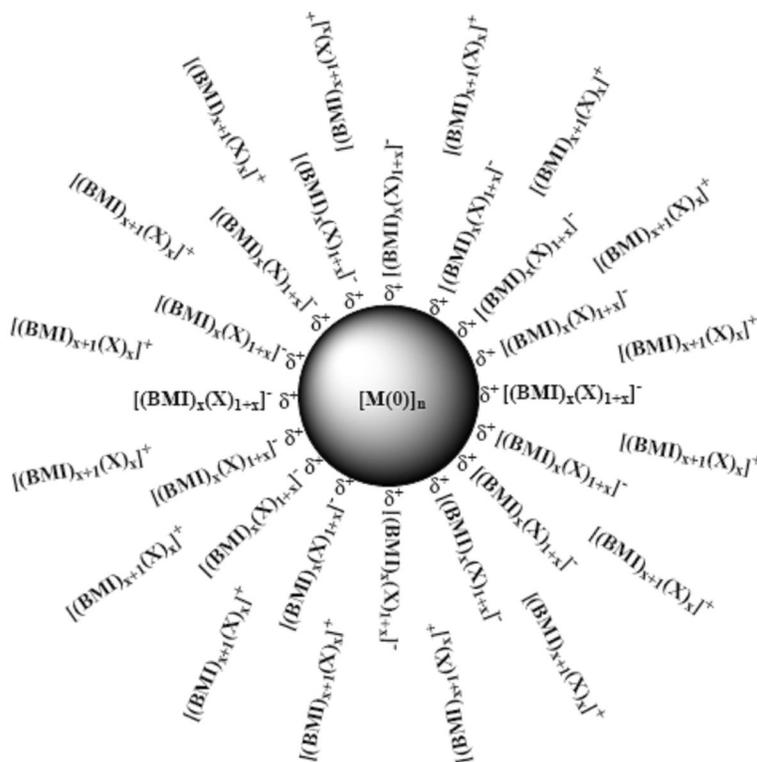


Figura 27. Esquema elucidativo do modelo proposto para a estabilização de nanopartículas metálicas por líquidos iônicos imidazólio, onde $[M(0)]_n$ representa uma nanopartícula metálica e $[(BMD)_x(X)_{1+x}]^-$ e $[(BMD)_{x+1}(X)_x]^+$ representam os agregados imidazólio aniônico e catiônico, respectivamente, sendo BMI o cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e X o ânion (Figura adaptada da literatura³⁹).

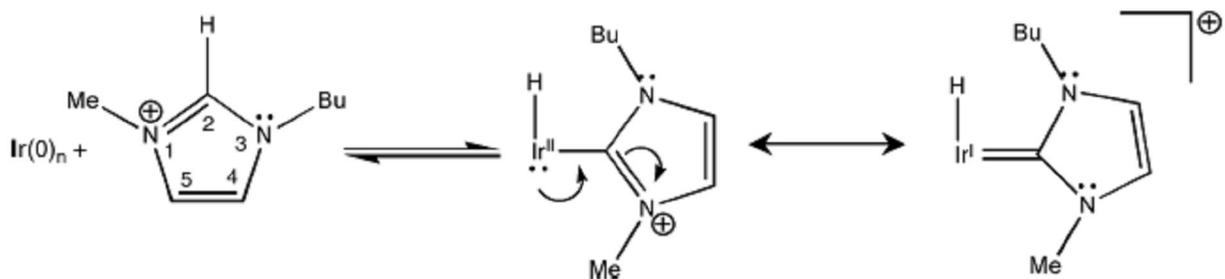


Figura 28. Mecanismo proposto para a formação de carbenos *N*-heterocíclicos na presença de *nanoclusters* metálicos (Figura extraída da referência⁴⁰).

Análises de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) de nanopartículas isoladas do líquido iônico complementam as informações que se tem até hoje sobre a estabilização de nanopartículas metálicas ao mostrar que uma camada de óxido, quando presente, também ajuda na estabilização das mesmas. Além disso, resíduos de ânions encontrados sobre a superfície das nanopartículas indicam que a interação nanopartícula/líquido iônico ocorre através do flúor para os ânions BF_4^- e PF_6^- e do oxigênio para o ânion CF_3SO_3^- .⁸

Quanto à influência do ânion no tamanho de nanopartículas metálicas, a literatura traz informações bastante diversificadas. Há artigos que trazem que, no caso de nanopartículas de irídio, a utilização do ânion pouco coordenante BF_4^- levaria à formação de nanopartículas um pouco maiores (3 nm) quando comparadas às obtidas utilizando-se um líquido iônico com um ânion mais coordenante como o PF_6^- (2 nm).⁸ Também há estudos que correlacionam o tamanho da nanopartícula com o volume do ânion do líquido iônico. Em particular para nanopartículas de prata e de tungstênio, a literatura reporta que o tamanho das mesmas aumentaria linearmente com o aumento do volume molecular do ânion do líquido iônico.^{11,12}

Recentemente também foi realizado estudo a fim de investigar a influência do tamanho da cadeia alquílica do cátion imidazólio do líquido iônico sobre o tamanho e a forma de nanopartículas de níquel. Nesse estudo foram avaliados cinco diferentes líquidos iônicos (Figura 29). Morfologicamente não foi observada nenhuma mudança nas nanopartículas de níquel preparadas nos 5 diferentes líquidos iônicos (da análise de microscopia eletrônica de transmissão, todas se mostraram esferóides). Contudo, verificou-se uma pequena diminuição do tamanho de partícula bem como da faixa de distribuição de tamanho das mesmas com o aumento do número de carbonos da cadeia alquílica até 14 carbonos (de $5,9 \pm 1,4$ nm para a cadeia lateral com 4 carbonos para $4,9 \pm 0,9$ nm para a cadeia lateral com 14 carbonos). Essas observações, em conjunto com dados de SAXS (Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo), sugerem a existência da tendência de líquidos iônicos com maior organização induzirem a formação de nanopartículas menores e com uma faixa mais estreita de distribuição de tamanho. O fato do líquido iônico com cadeia alquílica lateral com 16 carbonos não obedecer à tendência observada para os demais líquidos iônicos é atribuída à sua menor organização, imputada às suas longas cadeias carbônicas de 16 carbonos, que se dobrariam sobre si mesmas e tornariam difícil o alinhamento entre cadeias.¹³

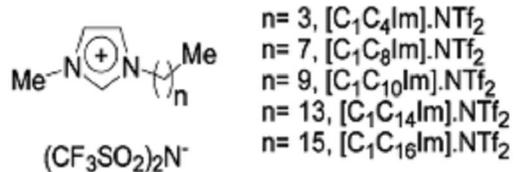


Figura 29. Líquidos iônicos bis(trifluorometanossulfonil)imidato de 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio empregados no preparo das nanopartículas de níquel (Figura extraída da literatura¹³).

Finalmente, outra grande vantagem em se utilizar os líquidos iônicos 1,3 dialquilimidazólio é que eles possuem baixíssima pressão de vapor, o que possibilita realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de metais de transição *in situ*, ou seja, sem tratamento prévio da amostra para a eliminação de solventes, que podem estar envolvidos na estabilização dos nanomateriais.^{9,15}

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. GERAL

A manipulação dos complexos organometálicos de cobalto e rutênio foi realizada sob atmosfera de argônio utilizando-se tubos Schlenk ou câmara de luvas. O complexo [Ru(COD)(2-metilalil)₂] (COD = η^4 - 1,5 - ciclooctadieno) foi adquirido da Sigma-Aldrich enquanto o complexo [Co₂(CO)₈] foi adquirido da Strem Chemicals. Os líquidos iônicos (BMI.NTf₂, DMI.NTf₂, BMI.BF₄, DMI.BF₄) foram preparados de acordo com procedimento descrito na literatura⁴¹ e a pureza dos mesmos foi verificada através da análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN H¹), utilizando-se os satélites do C¹³ do grupo *N*-metil como padrão interno. Os demais solventes e substratos, quando necessário, foram desgasificados e armazenados sob atmosfera de argônio. As análises de RMN H¹ foram realizadas em um espectrômetro Varian VNMRs 300 MHz. Os espectros de massa foram obtidos através de um equipamento GC/MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70 eV). As análises de Cromatografia Gasosa (CG) foram realizadas em um cromatógrafo Hewlett-Packard-5890 com um detector de ionização em chama e uma coluna capilar de 30 m com fase estacionária de dimetilpolisiloxano. As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio EM 208S-Philips operando a 100 kV e em um JEOL - JEM 2010 operando a 200kV. A análise qualitativa do nanocatalisador de cobalto foi realizada por um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) acoplado ao microscópio JEOL - JEM 2010 operando a 200kV. Para as análises de difração de raios-X utilizou-se um difratômetro D-5000 Siemens-Bruker-AXS (40 kV, 25 mA, CuK α radiations). O *background* foi removido com o aplicativo DiffracPlus® Siemens-Bruker-AXS.

3.2. NANOCATALISADOR DE COBALTO

3.2.1. Síntese do Nanocatalisador de Cobalto

O nanocatalisador de cobalto foi preparado pela adição de uma solução do precursor cobalto carbonila [Co₂(CO)₈] (0,2 mmol em cerca de 25 mL de hexano desaerado) a 1 mL de

líquido iônico (BMI.NTf₂ ou DMI.NTf₂ ou BMI.BF₄ ou DMI.BF₄) aquecido a 150 °C, sob agitação mecânica (250 rpm) e fluxo de argônio. Após a adição e total evaporação do hexano, a agitação e o aquecimento foram mantidos por 1 hora. Para isolar o nanocatalisador, a suspensão de nanopartículas em líquido iônico foi lavada com diclorometano desaerado (5 x 5 mL). Ao final de cada lavagem, a suspensão foi centrifugada por 3 min a 2500 rpm e o pó escuro magnético foi isolado e seco sob vácuo. Essa metodologia foi baseada na literatura.²⁴

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras analisadas por MET foram retiradas diretamente do meio reacional. A suspensão do nanocatalisador no líquido iônico foi dispersa em isopropanol e um filme dessa dispersão foi colocado sob uma tela de cobre (200 mesh) recoberta com carbono. O histograma de distribuição de tamanho das partículas sintetizadas em 1 hora de reação foi obtido pela contagem de aproximadamente 400 partículas (800 contagens). O diâmetro das partículas nas micrografias foi medido usando o aplicativo Sigma Scan Pro 5.

3.2.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Visto que o espectrômetro de energia dispersiva utilizado estava acoplado a um dos microscópios eletrônicos de transmissão utilizados, o procedimento de preparação da amostra é idêntico ao descrito para MET.

3.2.4. Difração de Raios-X (DRX)

Devido à fácil oxidação do nanocatalisador de cobalto, as análises de DRX foram realizadas sem isolar o mesmo do líquido iônico.

3.2.5. Adsorção de Monóxido de Carbono

A fim de monitorar a adsorção de CO na superfície do nanocatalisador de cobalto preparado em DMI.NTf₂ o mesmo foi isolado do líquido iônico e manipulado sob atmosfera de

argônio. O monitoramento foi realizado por infravermelho, em um espectrômetro Bomem FTLA 2000 com uma resolução de 8 cm^{-1} , em uma célula de DRIFT (*Dynamic Reaction Infrared Fourier Transform*), mostrada na Figura 30, célula reacional de alta temperatura da *Harrick*, na qual cerca de 25 mg do nanocatalisador de cobalto ficaram sob 20 atm de CO, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 20 horas.



Figura 30. Célula de DRIFT, utilizada em todos os experimentos de adsorção de monóxido bem como nas reações de FT.

3.2.6. Reação de Fischer-Tropsch (FT)

As reações de FT foram realizadas em uma célula de DRIFT (a mesma na qual foi realizada a adsorção de monóxido de carbono), sob 20 atm de gás de síntese ($\text{H}_2:\text{CO}$, 2:1) a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ com cerca de 25 mg de nanocatalisador isolado do líquido iônico (pó). O monitoramento da reação foi realizado por infravermelho e pelo consumo de gás de síntese, medido através de um transdutor de pressão ligado a um sistema de aquisição de dados. Depois de transcorridas 20 horas de reação, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e o interior do DRIFT foi lavado com diclorometano para extrair os produtos formados. Os produtos foram comparados com padrões de *n*-parafinas e analisados por GC/MS.

3.3. NANOCATALISADOR DE RUTÊNIO

3.3.1. Síntese do Nanocatalisador de Rutênio

Em um reator Fischer-Porter modificado foi adicionado $[\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalil})_2]$ (15 mg, 0,047 mmol) e 1 mL de líquido iônico. A mistura foi submetida à agitação magnética vigorosa por 1 hora, a temperatura ambiente, resultando em uma dispersão acinzentada ou solução incolor (dependendo do líquido iônico utilizado). O reator, sob argônio e contendo a solução/dispersão do precursor no líquido iônico, foi imerso em um banho de silicone a 50 °C e hidrogênio molecular (4 atm) foi admitido no sistema. Após 18 horas de reação, sempre sob agitação magnética, uma suspensão escura foi obtida. O sistema reacional foi então mantido sob vácuo a fim de retirar o ciclooctano e o isobutano formados. O nanocatalisador de rutênio nos diferentes líquidos iônicos foi então analisado por MET e utilizado em reações de hidrogenação. Apenas quando o líquido iônico utilizado foi BMI.BF₄ o nanocatalisador pôde ser isolado, através de sucessivas lavagens (5 x 5 mL) da suspensão do nanocatalisador com diclorometano. Ao final de cada lavagem, a suspensão foi centrifugada por 3 min a 3500 rpm e o pó escuro foi isolado e seco sob vácuo. O nanocatalisador isolado foi analisado por DRX, foi submetido a ensaios de adsorção de monóxido de carbono e teve sua atividade catalítica testada para a reação de Fischer-Tropsch.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Procedimento tal qual o realizado para o nanocatalisador de cobalto, descrito no item 3.2.2. Os histogramas de distribuição de tamanho foram obtidos pela contagem de aproximadamente 200 partículas (400 contagens).

3.3.3. Difração de Raios-X (DRX)

O nanocatalisador de rutênio preparado em BMI.BF₄ foi isolado do líquido iônico e colocado, na forma de um pó, diretamente sobre o suporte de vidro para análise.

3.3.4. Adsorção de Monóxido de Carbono

A fim de monitorar a adsorção de CO na superfície do nanocatalisador de rutênio preparado em BMI.BF₄ o mesmo foi isolado do líquido iônico. O monitoramento foi realizado por infravermelho, em um espectrômetro Bomem FTLA 2000 com uma resolução de 8 cm⁻¹, em uma célula de DRIFT (*Dynamic Reaction Infrared Fourier Transform*), célula reacional de alta temperatura da *Harrick*, na qual cerca de 25 mg do nanocatalisador de rutênio ficaram sob 20 atm de CO, a 25°C, por 20 horas.

3.3.5. Reação de Hidrogenação de Aromáticos

O areno (e.g. 1 mL de tolueno; 9,45 mmol) foi adicionado à suspensão catalítica obtida como descrito no item 3.3.1 e hidrogênio molecular (4 atm) foi admitido no sistema, na temperatura de 75 °C. A mistura reacional, que dependendo do líquido iônico e do areno a ser hidrogenado apresentava-se na forma de uma ou duas fases, sempre se apresentou na forma de duas fases ao término da reação, na qual a fase inferior continha o nanocatalisador de rutênio suspenso no líquido iônico e a fase superior era orgânica. A fase orgânica foi separada quantitativamente aquecendo-se (70°C) a mistura reacional por 30-60 minutos sob vácuo e os compostos voláteis foram condensados em um *trap* resfriado com nitrogênio líquido. Uma alíquota do material orgânico condensado foi analisada por GC/MS.

3.3.6. Reação de Fischer-Tropsch (FT)

Experimentos preliminares foram realizados a fim de verificar a atividade do nanocatalisador de rutênio, preparado em BMI.BF₄, em reações FT. A reação de FT foi realizada em uma célula de DRIFT (a mesma na qual foi realizada a adsorção de monóxido de carbono), sob 20 atm de gás de síntese (H₂:CO, 2:1) a 210°C com cerca de 25 mg de nanocatalisador. O monitoramento da reação foi realizado por infravermelho e pelo consumo de gás de síntese, medido através de um transdutor de pressão ligado a um sistema de aquisição de dados. Depois de transcorridas as 20 horas de reação, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e o interior

do DRIFT foi lavado com diclorometano para extrair os produtos formados. Os produtos foram comparados com padrões de *n*-parafinas e analisados por GC/MS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. COBALTO

A decomposição térmica do complexo organometálico dicobalto octacarbonila $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ em diferentes líquidos iônicos (Figura 31) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e sob pressão de 1 atm gás inerte, por 1 hora, produziu o nanocatalisador de cobalto (Figura 32).²⁴ Contudo, ao dar início à caracterização dos nanocatalisadores obtidos em líquidos iônicos diferentes dos que haviam sido previamente utilizados, verificou-se algo diferente com as partículas do nanocatalisador de cobalto preparadas no líquido iônico DMI.NTf₂. Diferentemente de todos os nanocatalisadores de cobalto obtidos até hoje em nosso grupo, o nanocatalisador preparado em DMI.NTf₂ apresentou duas populações diferentes de partículas, sendo uma de pequenas partículas esféricas e outra de partículas maiores, com forma cúbica (Figura 33 e Figura 34).

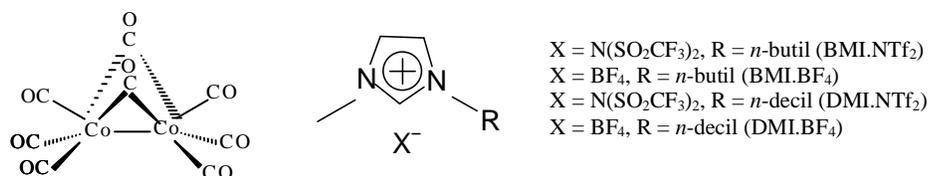


Figura 31. Precursor organometálico dicobalto octacarbonila e os líquidos iônicos nos quais a síntese do nanocatalisador foi realizada.

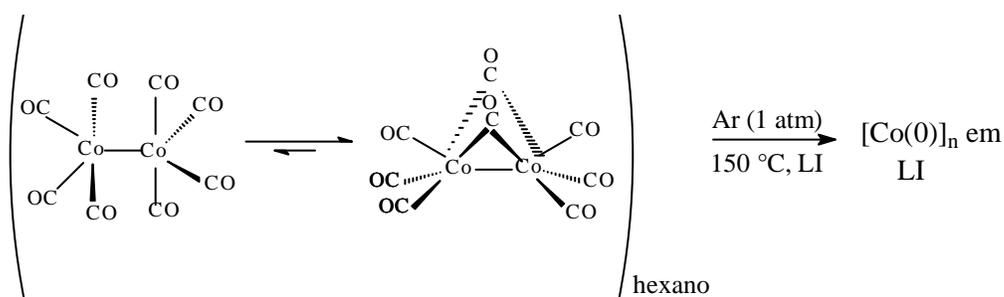


Figura 32. Representação esquemática da decomposição térmica do precursor dicobalto octacarbonila em diferentes líquidos iônicos.

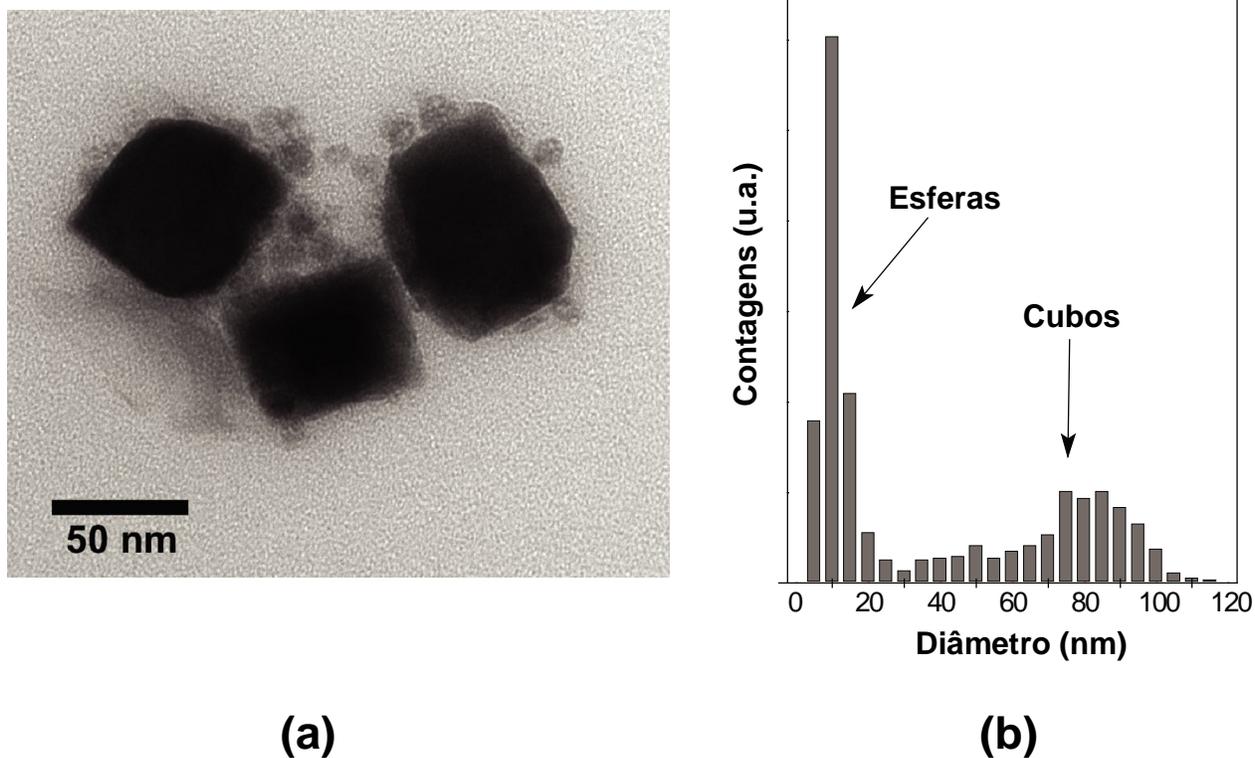


Figura 33. a) Imagem de MET do nanocatalisador de cobalto preparado através da decomposição térmica do precursor $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ disperso em DMI.NTf_2 a $150\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h e b) histograma mostrando a distribuição de tamanho das partículas.

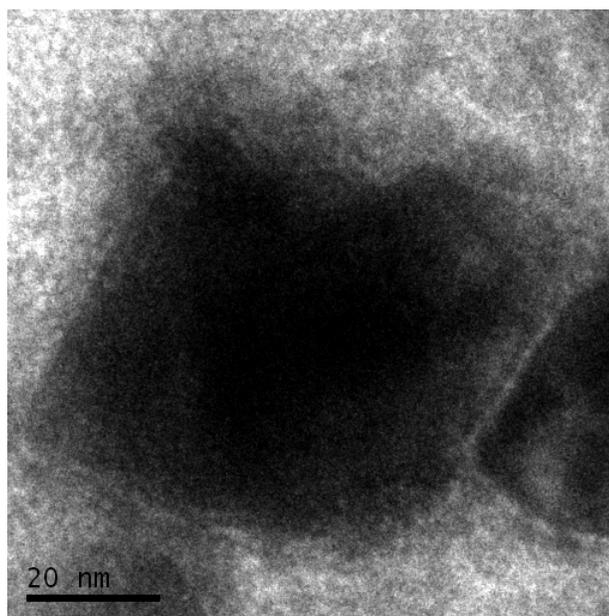


Figura 34. Imagem de MET de alta resolução de um nanocubo de cobalto.

Em outras palavras, esse nanocatalisador apresentou uma distribuição de tamanho bimodal, na qual as partículas maiores (forma cúbica) apresentaram um diâmetro médio (diagonal da face do cubo) de 79 ± 17 nm enquanto as menores (em grande parte esferas) apresentaram um diâmetro médio de $11 \pm 3,0$ nm. É importante ressaltar que os nanocatalisadores preparados nos outros três LIs (BMI.NTf₂, BMI.BF₄ e DMI.BF₄) apresentaram apenas a forma esferóide.

Dada a peculiaridade observada com o catalisador sintetizado em DMI.NTf₂, o mesmo também foi analisado por EDS, que confirmou a natureza do nanocatalisador. Os picos de cobre se devem ao porta-amostra, que é feito desse metal (Figura 35).

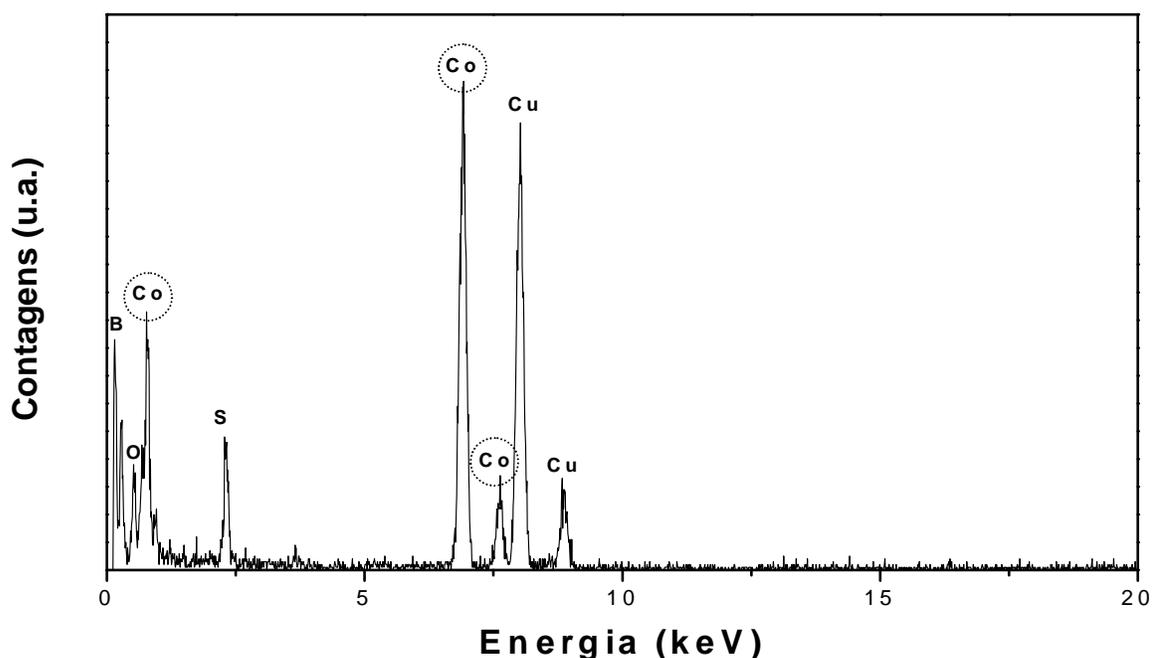


Figura 35. Espectro de EDS confirmando a natureza do nanocatalisador de cobalto preparado em DMI.NTf₂.

A fim de investigar o mecanismo de formação do nanocatalisador preparado em DMI.NTf₂, a reação foi acompanhada por MET através da remoção de alíquotas da mistura reacional em diferentes tempos (2, 5, 15, 40, 60 e 300 min). Exceto pela alíquota coletada após 2 minutos de reação, na qual aparentemente não ocorreram a formação de nanopartículas de cobalto, grandes partículas cúbicas e pequenas esféricas coexistiram em todos os demais tempos de reação. As imagens de MET (Figura 36) mostram que o diâmetro médio das partículas maiores (cubos) diminuiu com o aumento do tempo reacional (de ~ 88 nm em 15 min para ~ 61 nm em 5h).

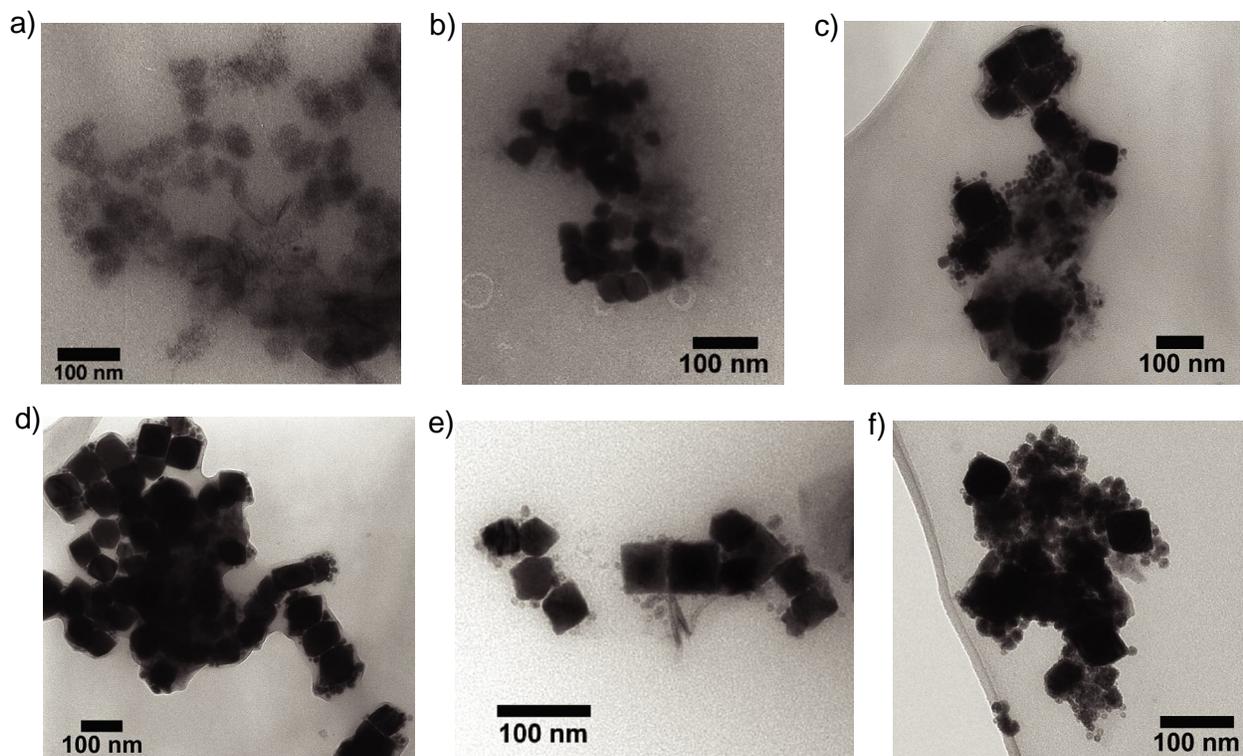


Figura 36. Imagens de MET do nanocatalisador de cobalto preparado em DMI.NTf₂ a 150 °C, obtidas de alíquotas coletadas em diferentes tempos de reação: a) 2 min, b) 5 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 49 nm e ~ 14 nm para as nanoesferas), c) 15 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 88 nm e ~ 14 nm para as nanoesferas), d) 40 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 86 nm e ~ 14 nm para as nanoesferas), e) 60 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 80 nm e ~ 10 nm para as nanoesferas) e f) 300 min (nanocubos com diâmetro médio de ~ 61 nm e ~ 11 nm para as nanoesferas).

A reação também foi acompanhada por DRX, através da retirada de alíquotas da mistura reacional em diferentes tempos (2, 5, 15, 40, 60 e 300 min) (Figura 37). Apenas picos correspondentes ao cobalto metálico foram observados, juntamente com os do líquido iônico (picos largos em $2\theta = 7^\circ$ e 19°). A ausência de picos de óxido de cobalto é um indicativo de que o líquido iônico deve formar uma camada protetora ao redor da superfície metálica, protegendo-a da oxidação uma vez que as amostras foram expostas ao ar para a análise. É importante salientar que nanopartículas de cobalto preparadas em líquidos iônicos e analisadas por DRX na forma de pó (isoladas do líquido iônico) apresentam picos de óxido de cobalto em seu difratograma.²⁴

O padrão cristalográfico encontrado para o nanocatalisador de cobalto preparado no líquido iônico DMI.NTf₂ não corresponde às estruturas mais conhecidas do cobalto (hcp e fcc). A fase encontrada é indexada como cúbica com grupo espacial P4₁32 e é conhecida como cobalto ϵ .

As reflexões de Bragg do nanocatalisador de cobalto cristalino foram observadas em $2\theta = 44,57^\circ$, $47,12^\circ$ e $49,55^\circ$, que correspondem aos planos indexados dos cristais de cobalto ϵ : (2 2 1), (3 1 0) e (3 1 1) respectivamente, com parâmetros de célula unitária: $a = 6,091 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Os parâmetros de rede são semelhantes aos obtidos por Bawendi et al.²⁰

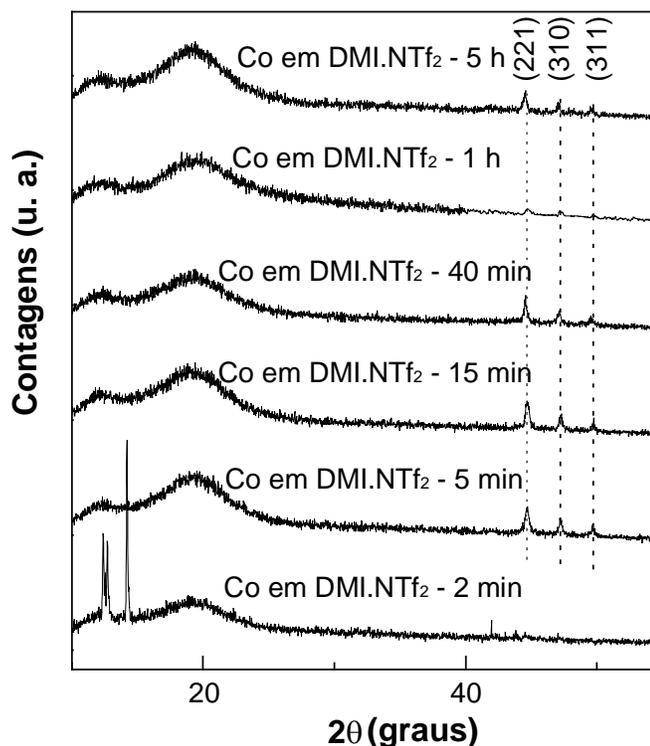


Figura 37. Difratogramas do nanocatalisador de cobalto preparado através da decomposição do precursor $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ disperso no LI DMI.NTf₂, em diferentes tempos de reação.

Notavelmente, independentemente do tempo de reação, a fase ϵ foi sempre observada (Figura 37). Contudo, em 2 min de reação reflexões de Bragg em $2\theta = 12,37^\circ$, $12,75^\circ$ e $14,28^\circ$ foram verificadas, que correspondem ao composto intermediário $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, indicando que a decomposição do precursor de cobalto ainda não se procedera por completo.^{42,43}

Com o objetivo de tentar avaliar melhor as propriedades da superfície do metal, realizaram-se ensaios de adsorção de monóxido de carbono sobre o nanocatalisador de cobalto isolado (pó), preparado em DMI.NTf₂, conforme descrito no item 3.2.5. O espectro resultante desse ensaio é apresentado na Figura 38. Bandas típicas resultantes da adsorção de CO na superfície ativada do nanocatalisador de cobalto foram observadas em torno de $2210\text{-}2050 \text{ cm}^{-1}$

(estiramento CO terminal)⁴⁴, em 1732 cm^{-1} (estiramento CO em ponte),⁴⁵ em 1367 cm^{-1} , 1213 cm^{-1} e em 750 cm^{-1} (carbonato bidentado e monodentado).⁴⁶ Esse experimento resultou em uma adsorção de 3,3 atm de monóxido de carbono.

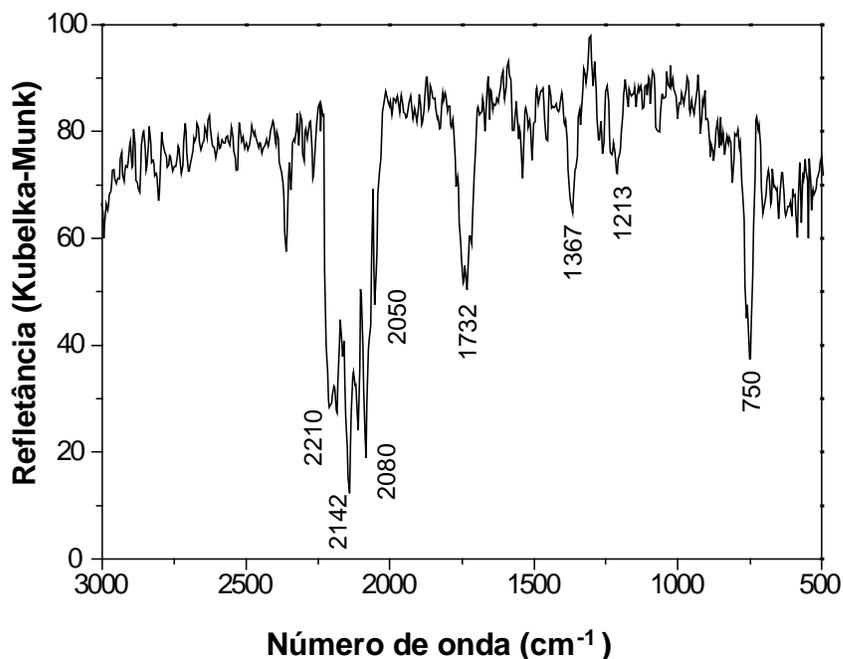


Figura 38. Espectro de infravermelho do nanocatalisador de cobalto isolado do LI (preparado em DMI.NTf₂) e submetido a 20 atm de CO, na temperatura de 25 °C, por 20 h.

O nanocatalisador de cobalto sintetizado em DMI.NTf₂ foi testado como catalisador na reação de Fischer-Tropsch (FT) de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.6. É importante salientar que o mesmo foi utilizado na forma de pó, ou seja, isolado do líquido iônico, por uma limitação do sistema reacional utilizado. A síntese resultou em hidrocarbonetos na fase líquida (8 - 26 carbonos) (Figura 39). A probabilidade de crescimento de cadeia foi estimada através da equação de Anderson-Shulz-Flory (ASF),⁴⁷ obtendo-se um fator de crescimento (α) de cerca de 0,75, que se encontra dentro da faixa de valores encontrados para catalisadores de cobalto suportados²⁶ (Figura 40).

A atividade calculada para o nanocatalisador foi de $1,3 \times 10^{-5}\text{ mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Esse valor de atividade é semelhante ao observado para nanocatalisadores de cobalto preparados em BMI.NTf₂.⁴⁸ Optou-se por não estimar nenhum valor de TOF para não incorrer em erro, uma vez que esse parâmetro leva em consideração o número de átomos da superfície do nanocatalisador,

algo difícil de estimar nesse caso devido à coexistência de duas populações de nanopartículas e a falta da informação de qual é o percentual de partículas cúbicas e qual o de esferóides. A conversão de CO em 20 horas de reação foi de aproximadamente 34 %, a mesma obtida para o nanocatalisador de cobalto preparado no líquido iônico BMI.NTf₂.²⁴ Interessantemente, os produtos da reação apresentaram um perfil de seletividade monomodal centrada em C₁₁ (Figura 39), diferente do perfil bimodal (centrado em C₁₁ e C₂₁) obtido com o nanocatalisador de cobalto preparado em BMI.NTf₂.²⁴ Acredita-se que isso possa estar relacionado não apenas às diferentes distribuições de tamanho de partícula mas também à existência de diferentes sítios ativos, uma vez que a estrutura cristalina do nanocatalisador de cobalto preparado em BMI.NTf₂ é fcc e a do preparado em DMI.NTf₂ é ϵ (Figura 41).

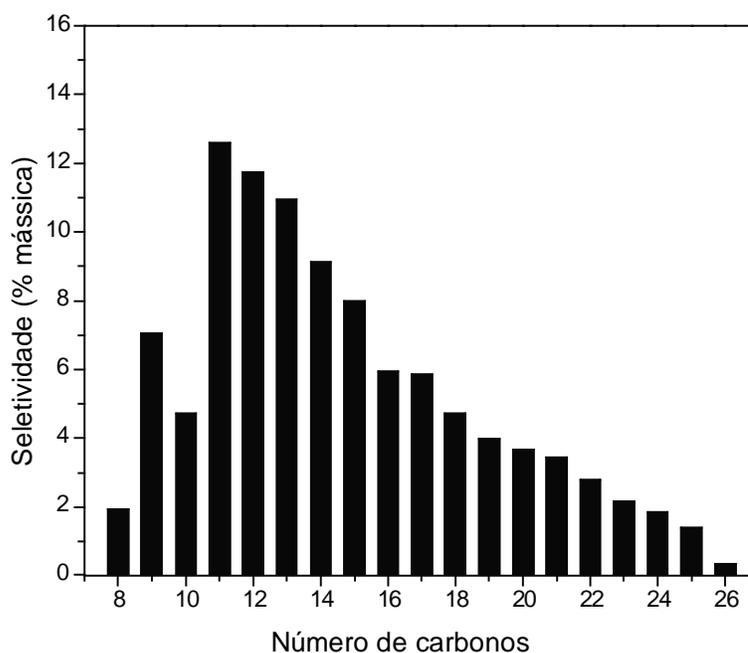


Figura 39. Seletividade do nanocatalisador de cobalto sintetizado no líquido iônico DMI.NTf₂ na reação de FT.

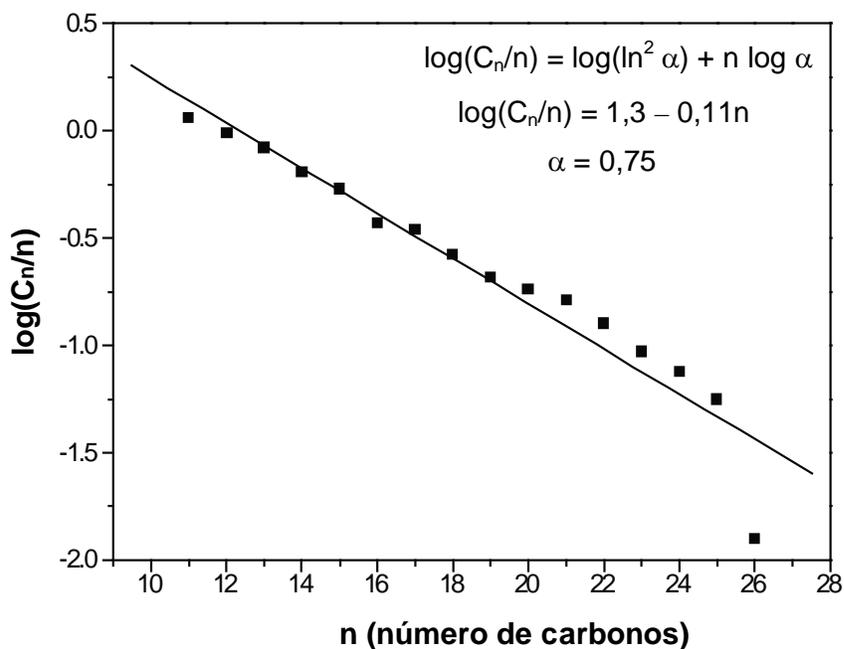


Figura 40. Determinação do parâmetro ASF para produtos C₁₁-C₂₆, formados na reação catalisada pelo nanocatalisador de cobalto sintetizado no líquido iônico DMI.NTf₂.

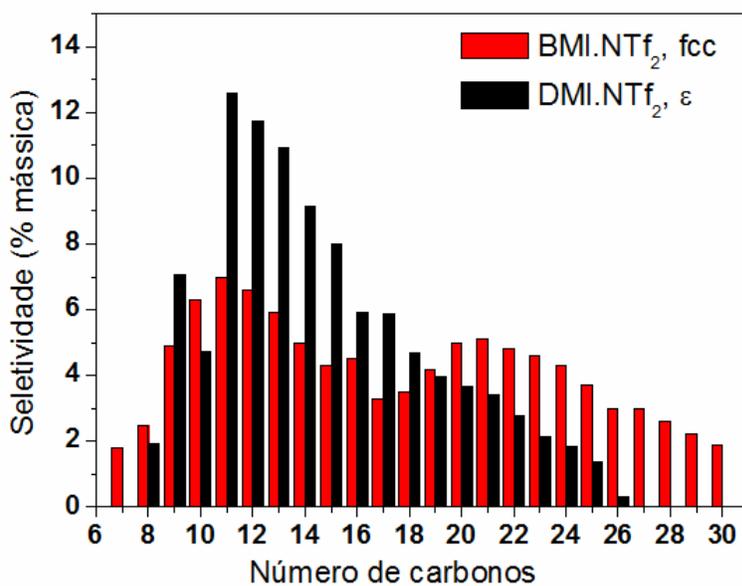


Figura 41. Comparação das seletividades de nanocatalisadores de cobalto preparados em diferentes líquidos iônicos.

4.2. RUTÊNIO

A redução do complexo organometálico $[\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalil})_2]$, dissolvido ou disperso em líquidos iônicos imidazólio (Figura 42), sob 4 atm de hidrogênio molecular e a 50 °C produziu o nanocatalisador de rutênio (Figura 43).

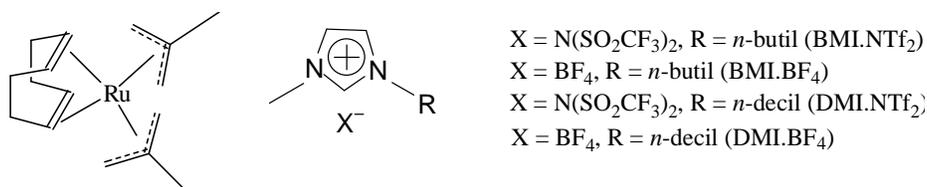


Figura 42. Precursor organometálico de rutênio e os líquidos iônicos nos quais a síntese do nanocatalisador foi realizada.

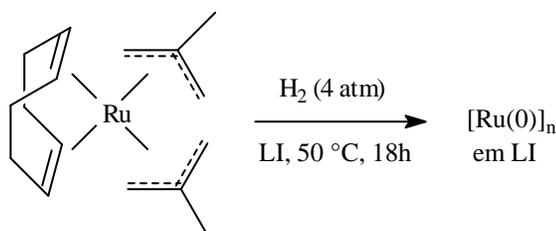


Figura 43. Redução do complexo organometálico em diferentes líquidos iônicos resultou em suspensões coloidais do nanocatalisador de rutênio.

A escolha da temperatura reacional foi embasada em dados da literatura, que traz que o tamanho de nanopartículas de rutênio sintetizadas em líquidos iônicos varia significativamente entre 0 °C e 25 °C, sendo que partículas menores (cerca de 1 nm) são obtidas em temperaturas mais baixas enquanto que temperaturas mais elevadas (25-75 °C) originam nanopartículas maiores (2-3 nm).¹⁰ Não obstante, decidiu-se tentar, inicialmente, realizar a síntese do nanocatalisador a 50 °C, temperatura relativamente alta, pois também sabe-se que a 0 °C nanopartículas aglomeram-se com mais facilidade, pelo menos parcialmente.¹⁰ Além disso, sabe-se que a viscosidade dos líquidos iônicos é bastante dependente da temperatura,³⁶ propriedade que quando muito aumentada (temperaturas baixas) pode dificultar processos de transferência de massa e, conseqüentemente, a redução do precursor organometálico que levará à formação do nanocatalisador.

A suspensão inicial do precursor organometálico em líquido iônico tornou-se escura dentro de 15 minutos nos casos em que os líquidos iônicos eram BMI.NTf₂ (bis(trifluorometanossulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) e BMI.BF₄ (tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio). Já para os líquidos iônicos DMI.NTf₂ (bis(trifluorometanossulfonil)imidato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio) e DMI.BF₄ (tetrafluoroborato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio), um tempo maior de reação (cerca de 40 min) foi necessário para que se observasse o escurecimento da mistura reacional. Além disso, o complexo mostrou-se completamente solúvel em DMI.NTf₂, contrastando com o observado para os demais líquidos iônicos utilizados. Após 18 horas de reação tentou-se isolar o nanocatalisador de rutênio do líquido iônico através do procedimento tradicional de adição de solvente e centrifugação, mas isso só foi possível para o sistema cujo líquido iônico era BMI.BF₄. Essas observações para as suspensões coloidais do nanocatalisador de rutênio nos líquidos iônicos com o cátion BMI (nanocatalisador inseparável no caso do ânion NTf₂ e separável no caso do ânion BF₄) estão de acordo com o que reporta a literatura para nanopartículas de rutênio obtidas a partir da decomposição do complexo [Ru(COD)(COT)] (COT = 1,3,5-ciclooctatrieno) em líquidos iônicos^{10, 34}. As suspensões coloidais do nanocatalisador de rutênio nos líquidos iônicos BMI.NTf₂, DMI.NTf₂, DMI.BF₄ mostraram-se estáveis por semanas enquanto que no líquido iônico BMI.BF₄ o catalisador separou-se do líquido iônico entre 3-7 dias após cessar-se a agitação do sistema. Isso indica que o ânion menos coordenante NTf₂³⁶ impede mais eficientemente a separação das partículas de rutênio do que o ânion BF₄, efeito compensado pelo cátion DMI no líquido DMI.BF₄, que apesar de conter o ânion BF₄ gera uma suspensão coloidal estável do nanocatalisador.

As propriedades catalíticas do sistema de nanocatalisador de rutênio no líquido iônico BMI.NTf₂ foram verificadas em reações de hidrogenação de diferentes arenos (Figura 44). O consumo de hidrogênio foi utilizado como forma de monitoramento dessas reações. Além disso, os outros três sistemas de nanocatalisador de rutênio nos líquidos iônicos BMI.BF₄, DMI.BF₄ e DMI.NTf₂ também tiveram seu desempenho avaliado utilizando-se tolueno como substrato de referência. Em todas as reações a razão molar substrato/nanocatalisador foi de 200, a pressão de H₂ foi de 4 atm e a temperatura de 75 °C. Todos os sistemas puderam ser reutilizados diversas vezes (foram realizados 8 ciclos) sem perda significativa da atividade catalítica.

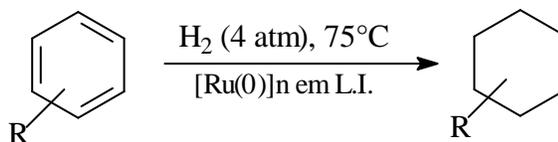


Figura 44. Hidrogenação de arenos com as suspensões coloidais do nanocatalisador de rutênio.

A hidrogenação de tolueno para o sistema 1 (Tabela 2) resultou em uma conversão de 85% para metilcicloexano. Aromáticos mais substituídos apresentaram uma significativa menor conversão (Tabela 2, sistemas 2-4). Os sistemas 2 e 4 foram igualmente hidrogenados (34 e 31% respectivamente), enquanto que o sistema 3 apresentou uma conversão ainda menor (21%). Notavelmente o sistema 5, cujo substrato é monossustituído com o grupo volumoso *tBu*, foi hidrogenado na mesma extensão que o sistema 3, dissustituído e com grupos metila em meta. Essas observações inicialmente podem parecer indicativos de que a hidrogenação de aromáticos por nanocatalisadores de rutênio em líquidos iônicos é bastante sensível a efeitos estereoeletrônicos causados por grupos alquila do anel aromático. Contudo, ao prestar atenção no número de fases que cada sistema inicialmente apresenta (Tabela 2, última coluna), o real motivo das diferentes conversões torna-se evidente. Não que grupos alquila não tenham influência alguma na reação, mas não se pode ignorar que em um sistema bifásico a disponibilidade de substrato é bastante inferior quando comparada a um sistema monofásico, ou seja, a transferência de massa é o processo limitante.

A variação dos cátions imidazólio (BMI - DMI) e dos ânions correspondentes ($NTf_2 - BF_4$) demonstrou valores de conversão na mesma faixa de valores em quase todos os sistemas (Tabela 2, sistemas 1, 7 e 8). O sistema com o líquido iônico BMI. BF_4 , por outro lado, apresentou apenas 40% de conversão sob condições reacionais idênticas, o que acorda com trabalho anteriormente realizado com nanopartículas de rutênio utilizando-se um precursor organometálico diferente, no qual obteve-se conversão semelhante.³⁴ Adicionalmente também é importante observar que a questão previamente levantada sobre transferência de massa também aplica-se nesse caso, uma vez que a conversão do sistema bifásico (Tabela 2, sistema 6) foi cerca da metade dos demais (Tabela 2, sistemas 1, 7 e 8).

Tabela 2. Hidrogenação de compostos aromáticos com o sistema catalítico de nanopartículas de rutênio em líquidos iônicos.

Sistema	LI	Substrato	Produto	Tempo (h)	Conversão (%)	Fases
1	BMI.NTf ₂	tolueno	metilcicloexano	3 e 18	37 e 85	1
2	BMI.NTf ₂	<i>o</i> -xileno	1,2 - dimetilcicloexano	18	32	2
3	BMI.NTf ₂	<i>m</i> -xileno	1,3 - dimetilcicloexano	18	21	2
4	BMI.NTf ₂	<i>p</i> -xileno	1,4 - dimetilcicloexano	18	31	2
5	BMI.NTf ₂	<i>tBu</i> -benzeno	<i>tBu</i> -cicloexano	18	20	2
6	BMI.BF ₄	tolueno	metilcicloexano	18	40	2
7	DMI.BF ₄	tolueno	metilcicloexano	18	76	1
8	DMI.NTf ₂	tolueno	metilcicloexano	3 e 18	51 e 90	1

A caracterização por MET dos nanocatalisadores foi realizada nos correspondentes líquidos iônicos antes e após terem participado de reações de hidrogenação de tolueno. As imagens de MET obtidas antes e após a catálise (Figura 45 e Figura 46) mostram, independentemente do meio reacional, uma faixa estreita de distribuição de tamanho de partícula e pouca aglomeração. Na maioria dos casos (BMI.NTf₂, BMI.BF₄ e DMI.BF₄) o tamanho médio das partículas (2,1 – 2,9 nm, Tabela 3) permaneceu praticamente inalterado, tendo em vista que o desvio-padrão das medidas está na faixa de 0,5 nm. Contudo, o nanocatalisador sintetizado em DMI.NTf₂ apresentou uma variação de tamanho de partícula um pouco maior antes (2,1 ± 0,5 nm) e após a catálise (3,5 ± 0,5 nm).

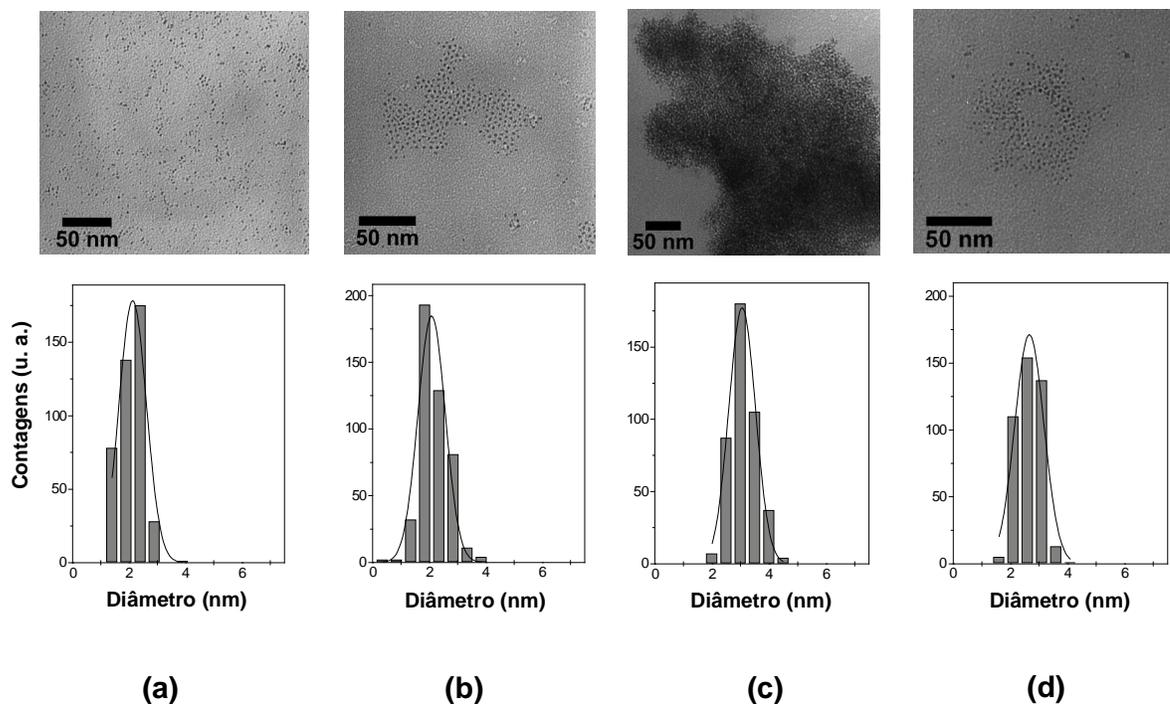


Figura 45. Imagens de MET do nanocatalisador de rutênio em (a) BMI.NTf₂, (b) DMI.NTf₂, (c) BMI.BF₄ e (d) DMI.BF₄ antes da hidrogenação de tolueno.

Os tamanhos de partícula apresentados pelo nanocatalisador de rutênio (cerca de 2,5 nm) são semelhantes ao observado tanto para nanopartículas de rutênio preparadas a partir da decomposição de $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]^{10,34}$ como para as originárias da redução de óxido de rutênio disperso em líquidos iônicos imidazólio.^{32,49} A faixa estreita de distribuição de tamanhos e a pouca aglomeração das partículas de rutênio sugerem que esses líquidos iônicos são um meio adequado para a síntese e estabilização dessas nanopartículas.

Além das análises de MET também se tentou caracterizar o nanocatalisador de rutênio disperso no líquido iônico BMI.NTf₂ por difração de raios-X. A tentativa todavia não teve êxito devido à alta absorção do feixe de raios-X pelo líquido iônico.

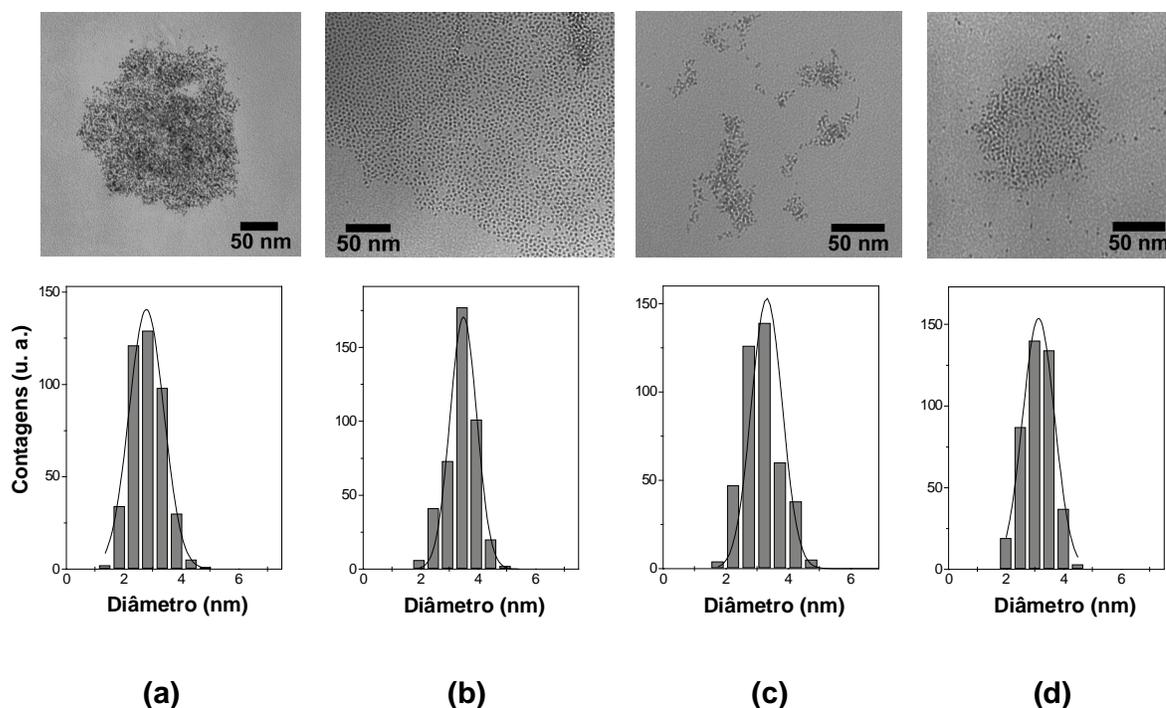


Figura 46. Imagens de MET do nanocatalisador de rutênio em (a) BMI.NTf₂, (b) DMI.NTf₂, (c) BMI.BF₄ e (d) DMI.BF₄ após a hidrogenação de tolueno.

Tabela 3. Tamanho de partícula, determinado por MET, do nanocatalisador de rutênio preparado nos diferentes líquidos iônicos.

Ru / LI	Tamanho da partícula (nm)	Tamanho da partícula (nm)
	antes da catálise	depois da catálise
Ru / BMI.NTf ₂	2,1 ± 0,5	2,8 ± 0,6
Ru / BMI.BF ₄	2,9 ± 0,5	3,3 ± 0,5
Ru / DMI.BF ₄	2,7 ± 0,5	3,1 ± 0,5
Ru / DMI.NTf ₂	2,1 ± 0,5	3,5 ± 0,5

Como já foi previamente mencionado, o único nanocatalisador de rutênio isolável do líquido iônico foi o sintetizado em BMI.BF₄. Dessa forma, de posse do nanocatalisador em pó, o mesmo foi analisado por DRX, testado na reação de Fischer-Tropsch (FT) e submetido a ensaios de adsorção de monóxido de carbono. Também é importante mencionar que, diferentemente do cobalto, o nanocatalisador de rutênio, após isolado, foi manipulado ao ar.

Na Figura 47, através da comparação das reflexões de Bragg com padrões de difração do banco de dados PCPDF (ficha n° 06-0663), confirma-se a natureza do nanocatalisador. O difratograma traz que nanocatalisador de rutênio pertence ao sistema cristalino hexagonal (hcp),

com parâmetros de rede $a = b = 2,705$, $c = 4,281$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. As reflexões de Bragg em $2\theta = 38,45^\circ$; $43,37^\circ$; $58,09^\circ$; $69,11^\circ$; $78,04^\circ$ e $84,82^\circ$ correspondem, respectivamente, às indexações dos planos cristalinos (100), (101), (102), (110), (110), (103) e (112) do rutênio. O diâmetro médio das nanopartículas, obtido através da equação de Scherrer,⁵⁰ foi de $2,3 \pm 0,3$ nm.

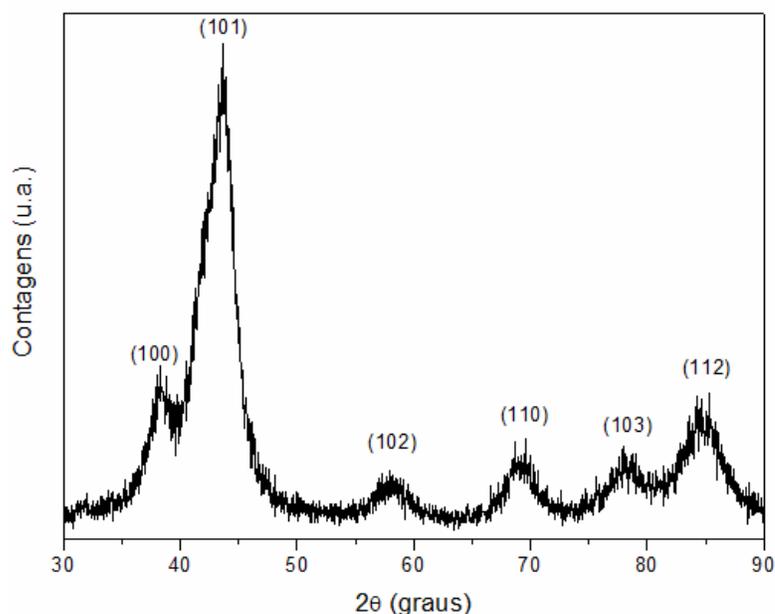


Figura 47. Difratograma de raios-X do nanocatalisador de rutênio preparado em BMI.BF₄.

A Figura 48 mostra o espectro de infravermelho, após 20 horas sob 20 atm de pressão e 25 °C, do ensaio de adsorção de monóxido de carbono sobre a superfície do nanocatalisador de rutênio (pó, isolado do líquido iônico). Bandas típicas de adsorção de CO sobre a superfície ativada do rutênio foram observadas em cerca de 2231-2032 cm⁻¹ (banda correspondente ao CO terminal e ao CO livre no interior do DRIFT coalescem, originando a banda larga observada),⁴⁴ 1739 cm⁻¹ (estiramento CO em ponte),⁴⁴ 1438-1214 cm⁻¹ (carbonato unidentado e bidentado).^{46,51} As bandas em 2363 e 2328 cm⁻¹ correspondem as estiramentos assimétrico e simétrico da molécula de CO₂, presente no caminho ótico do feixe de infravermelho.⁵² Esse experimento resultou em uma adsorção de 2,5 atm de monóxido de carbono, quantidade inferior à adsorvida pelo nanocatalisador de cobalto, uma vez que o rutênio é mais resistente à oxidação quando comparado ao cobalto.

Os testes preliminares do nanocatalisador de rutênio (pó, isolado do líquido iônico devido a uma limitação do sistema reacional) na reação de FT foram muito satisfatórios, pois a reação não apenas funcionou como apresentou uma conversão de CO de 52 %, superior à conversão obtida com o nanocatalisador de cobalto (

Tabela 4).

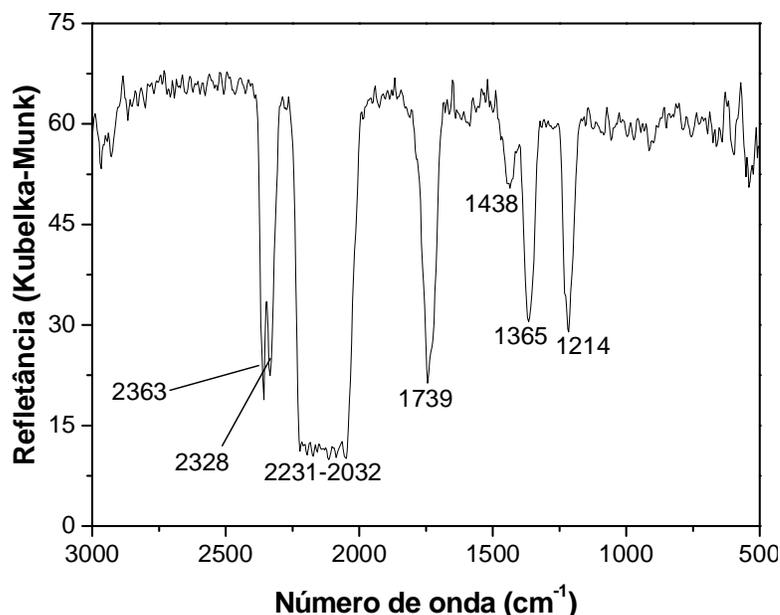


Figura 48. Espectro de infravermelho do nanocatalisador de Ru isolado do LI (preparado em BMI.BF₄) e submetido a 20 atm de CO, na temperatura de 25 °C, por 20h.

Os produtos da reação foram comparados com padrões de *n*-parafinas e analisados por GC/MS. A Figura 49 mostra que os produtos apresentam uma distribuição monomodal, centrada na região C₁₀-C₁₁.

O parâmetro de ASF encontrado para reação foi de $\alpha = 0,82$ (produtos de C₁₀ a C₂₈) (Figura 50 e

Tabela 4). O parâmetro foi calculado pelo mesmo método utilizado para as nanopartículas de cobalto. Quanto maior o valor de α , maior será o comprimento médio das cadeias carbônicas formadas. Além disso, teoricamente, quanto mais eficiente for o metal em reações de hidrogenação, menor deveria ser o valor de α , fato que não foi observado.

A atividade calculada para o nanocatalisador na reação de FT foi de $4,7 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valor que está na mesma ordem de grandeza do obtido para diversos sistemas que também utilizam nanocatalisadores de rutênio.³¹ O valor de TOF, o qual admite que os átomos que efetivamente participam da reação são os da superfície do nanocatalisador, foi estimado em $1,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ baseando-se na estrutura de uma bipirâmide hexagonal truncada.³¹ O número total de átomos de metal (N_T) foi determinado pela equação:

$$N_T = [d/(1,105 \times 0,270)]^3$$

onde d é o diâmetro obtido por MET (nm). Sabendo disso, a fração de átomos da superfície da nanopartícula foi obtida utilizando-se as curvas Van Hardeveld e Hartog.^{53,54} Dessa forma, o TOF foi obtido dividindo-se a atividade pela fração de átomos superficiais.

Tabela 4. Comparação da conversão de CO e dos valores de α para diferentes sistemas catalíticos (20h de reação).

Líquido Iônico	Metal	Tamanho de partícula (nm) ^[a]	Conversão (%)	α
BMI.NTf ₂	Co	$7,7 \pm 1,2$	34 ²⁴	0,90
DMI.NTf ₂	Co	$11 \pm 3,0$ e 79 ± 17	34	0,75
BMI.BF ₄	Ru	$2,9 \pm 0,5$	52	0,82

[a] Valores obtidos por MET.

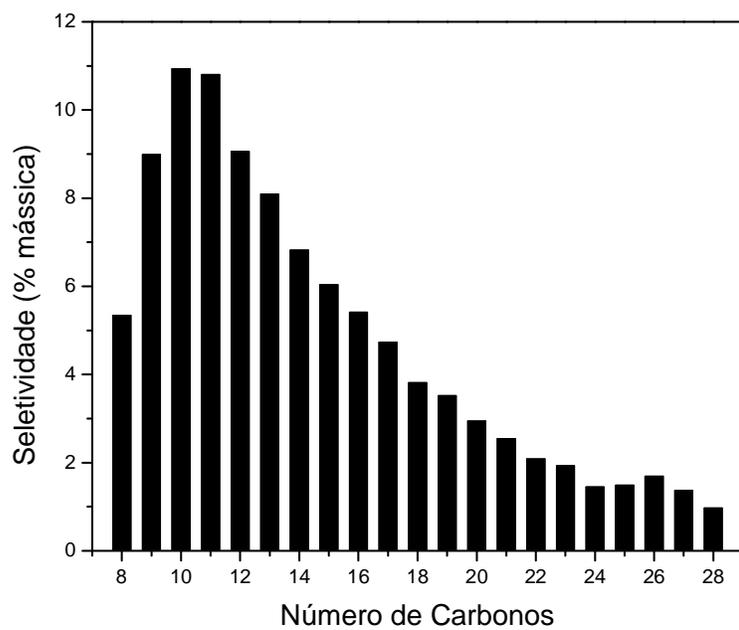


Figura 49. Seletividade da reação de FT com o nanocatalisador de rutênio sintetizado no líquido iônico BMI.BF₄.

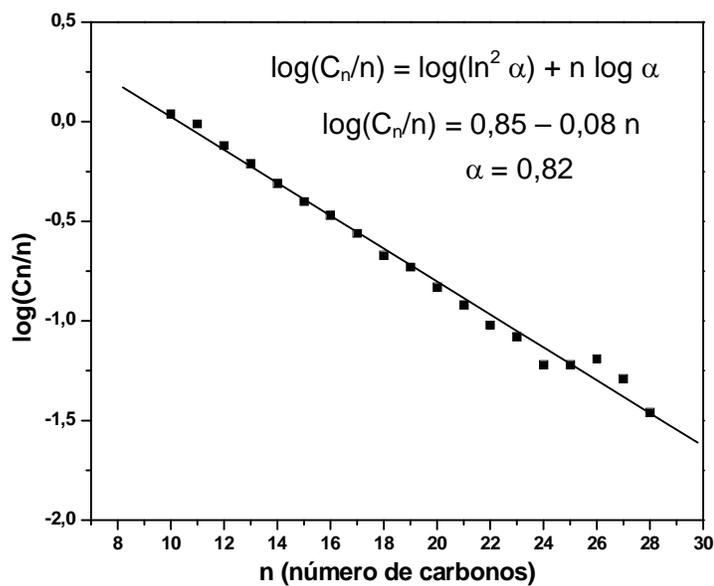


Figura 50. Determinação do parâmetro ASF para produtos C₁₀-C₂₈, formados na reação que utilizou o nanocatalisador de rutênio sintetizado no líquido iônico BMI.BF₄.

5. CONCLUSÕES

A decomposição térmica do precursor $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ no líquido iônico DMI.NTf₂, a 150 °C e sob 1 atm de pressão de gás inerte, dá origem a nanopartículas de cobalto com duas diferentes formas: esférica e cúbica.

A obtenção dos nanocubos de cobalto foi realizada sem a adição de qualquer ligante ao meio reacional. Aparentemente, o único responsável pela geração dos nanocubos é o líquido iônico utilizado.

O diâmetro médio dos cubos foi estimado em 79 ± 17 nm e das esferas em $11 \pm 3,0$ nm por MET. Quanto a sua estrutura cristalográfica, a análise de DRX mostrou que o material apresenta estrutura cristalina ϵ (estrutura cúbica distorcida), além de não ter constatado a presença de óxido de cobalto, sugerindo que a presença do líquido iônico protegeria a superfície do nanocatalisador, impedindo a sua oxidação.

Ensaio de adsorção de monóxido de carbono sobre o nanocatalisador de cobalto mostraram bandas típicas de CO adsorvido sobre superfícies metálicas. O material mostrou seletividade para diesel na reação de Fischer-Tropsch.

O material obtido através da redução do complexo organometálico $[\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalil})_2]$ em diferentes líquidos iônicos apresentou atividade catalítica, mas diferentemente do nanocatalisador de cobalto e independentemente do líquido iônico utilizado, o nanocatalisador de rutênio nunca se apresentou na forma de cubos ou de qualquer outra forma diferente da tradicional forma esferoidal.

A análise de MET mostrou distribuições estreitas de tamanho (entre 2,1-2,9 nm) e pouca aglomeração das partículas de rutênio alojadas nos líquidos iônicos. Também se pôde constatar que partículas menores são formadas nos líquidos iônicos que contêm o ânion menos coordenante bis(trifluorometanossulfonil)imidato (NTf₂).

Com relação ao desempenho catalítico, o nanocatalisador de rutênio praticamente não aglomerou e apresentou uma variação relativamente pequena do tamanho de suas partículas mesmo após ter participado de várias reações de hidrogenação de compostos aromáticos. Esses sistemas, constituídos de LI e nanocatalisador, pôde ser reutilizado várias vezes sem perda significativa da atividade catalítica. Também, o material (na forma de pó, isolado do líquido iônico) mostrou atividade na reação de Fischer-Tropsch, com seletividade semelhante ao

nanocatalisador de cobalto preparado em DMI.NTf₂, mas com uma conversão de CO 75% superior para uma mesma massa de nanocatalisador utilizada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Dupont, J. *Quimica Nova* **2002**, *25*, 12-13.
- (2) Widegren, J. A.; Finke, R. G. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2003**, *191*, 187-207.
- (3) Aiken, J. D.; Finke, R. G. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **1999**, *145*, 1-44.
- (4) Widegren, J. A.; Finke, R. G. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2003**, *198*, 317-341.
- (5) Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *Journal Of The American Chemical Society* **2002**, *124*, 4228-4229.
- (6) Dupont, J. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 341-350.
- (7) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Texeira, S. R. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 4738-4742.
- (8) Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J. *Journal Of Colloid And Interface Science* **2006**, *301*, 193-204.
- (9) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 2441-2452.
- (10) Gutel, T.; Garcia - Antõn, J.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Chaudret, B.; Basset, J. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 3290-3292.
- (11) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Chemical Communications* **2008**, 1789-1791.
- (12) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 14-16.
- (13) Migowski, P.; Machado, G.; Texeira, S. R.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 4814-4821.
- (14) Migowski, P.; Dupont, J. *Chemistry-A European Journal* **2007**, *13*, 32-39.
- (15) Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- (16) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. *Science* **2001**, *291*, 2115-2117.
- (17) Thomas, J. R. *Journal Of Applied Physics* **1966**, *37*, 2914-&.
- (18) Osuna, J.; deCaro, D.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Snoeck, E.; Respaud, M.; Broto, J. M.; Fert, A. *Journal Of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 14571-14574.

- (19) Zhao, Y. W.; Zheng, R. K.; Zhang, X. X.; Xiao, J. Q. *Ieee Transactions On Magnetics* **2003**, *39*, 2764-2766.
- (20) Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 1788-1791.
- (21) Puentes, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. *Journal Of The American Chemical Society* **2002**, *124*, 12874-12880.
- (22) Shukla, N.; Svedberg, E. B.; Ell, J.; Roy, A. J. *Materials Letters* **2006**, *60*, 1950-1955.
- (23) Gräf, C. P.; Birringer, R.; Michels, A. *PHYSICAL REVIEW B* **2006**, *73*, 212401.
- (24) Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Gelesky, M. A.; Teixeira, S. R.; Dos Santos, A. C. B.; Souza-Aguiar, E. F.; Dupont, J. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 291-294.
- (25) Tavakoli, A.; Sohrabi, M.; Kargari, A. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *136*, 358-363.
- (26) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1692-1744.
- (27) Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X. D.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. *Journal Of The American Chemical Society* **2006**, *128*, 3956-3964.
- (28) Cooper, B. H.; Donnis, B. B. L. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *137*, 203-223.
- (29) Wang, Y.; Ren, J.; Deng, K.; Gui, L.; Tang, Y. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1622-1627.
- (30) Yan, X.; Liu, H.; Liew, K. Y. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 3387-3391.
- (31) Xiao, C.; Cai, Z.; Kou, Y.; Yan, N. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 746-749.
- (32) Rossi, L. M.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Catalysis Letters* **2004**, *92*, 149-155.
- (33) Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.; Bovin, J.; Senocq, F.; Casanove, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*.
- (34) Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. L. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. *Chemistry-A European Journal* **2004**, *10*, 3734-3740.
- (35) Kramer, J.; Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 1976-1978.

- (36) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- (37) Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortaçsu, Ö. *The Journal of Supercritical Fluids* **2007**, *43*, 150-180.
- (38) Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chemistry-A European Journal* **2003**, *9*, 3263-3269.
- (39) Machado, G.; Scholten, J. D.; de Vargas, T.; Teixeira, S. R.; Ronchi, L. H.; Dupont, J. *International Journal Of Nanotechnology* **2007**, *4*, 541-563.
- (40) Ott, L. S.; Finke, R. G. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 1075-1100.
- (41) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 243-248.
- (42) Tannenbaum, R. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *227*, 233-240.
- (43) Lagunas, A.; Jimeno, C.; Font, D.; Sola, L.; Pericas, M. A. *Langmuir* **2006**, *22*, 3823-3829.
- (44) Butler, I. S.; Harrod, J. F. *Inorganic Chemistry. Principles and Applications*; First ed.; The Benjamin / Cummings Publishing Company, Inc: California, 1989.
- (45) Kurhinen, M.; Pakkanen, T. A. *Langmuir* **1998**, *14*, 6907-6915.
- (46) Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K. *Journal Of Chemical Physics* **1962**, *36*, 339-&.
- (47) Hurlbut, R. S.; Puskas, I.; Schumacher, D. J. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 537-545.
- (48) Silva, D. O., UFRGS, 2008.
- (49) Rossi, L. M.; Dupont, J.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Radtke, C.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 904-910.
- (50) Schmid, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2004.
- (51) Weisel, M. D.; Robbins, J. L.; Hoffmann, F. M. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 9441-9450.
- (52) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy. A Guide for Students of Organic Chemistry* Second ed.; Saunders College Publishing: United States of America, 1996.
- (53) Van Hardeveld, R.; Hartog, F. *Surface Science* **1969**, *15*, 189-230.

- (54) Ragaini, V.; Carli, R.; Bianchi, C. L.; Lorenzetti, D.; Predieri, G.; Moggi, P. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *139*, 31-42.