

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA PEREIRA RAMBOR

**NANOCATALISADORES DE OURO PREPARADOS
POR *MAGNETRON SPUTTERING* E SUA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO TERPINENO**

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA PEREIRA RAMBOR

**NANOCATALISADORES DE OURO PREPARADOS
POR *MAGNETRON SPUTTERING* E SUA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO TERPINENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Orientador

Porto Alegre, 2015

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Rita e José Marcelo, por todo o amor e por terem sempre acreditado em mim e me incentivando a seguir em frente. Pelo apoio incondicional e por compreenderem as minhas ausências - é graças ao esforço, empenho e auxílio de vocês que concluo esta etapa.

A toda a minha família por torcerem pelo meu sucesso.

Ao Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten, por ter aceito o convite de ser meu orientador, pela atenção e pela confiança depositada em mim.

Aos professores José Eduardo Damas Martins e Edilson Benvenuti por terem aceito o convite de participar como membros da banca examinadora deste trabalho.

Ao MSc. Leandro Luza, meu coorientador não oficial, pelas muitas horas de discussão e pela paciência infindável ao transmitir todo o conhecimento necessário para a realização deste trabalho. Agradeço ainda o total apoio desde o início da bolsa de iniciação científica, e por acreditar, até mais do que eu, na minha capacidade de vencer mais esta etapa.

Aos colegas do LAMOCA, Janine, Cristina, Nathália, Marci, Gustavo, Gabriel, pela amizade e pelos momentos descontraídos passados na copa.

À Mônica, pela amizade de mais de 10 anos. Por estar presente em todos os momentos importantes da minha vida e por me apoiar, me dar conselhos e dividir comigo alegrias e angústias.

À Bibi, por ser aquela que ouve, entende e apoia todas as minhas decisões, sempre com um sorriso no rosto e um ombro disponível.

À Mohana, por ser a amiga mais diferente de mim e ao mesmo tempo tão parecida, por dividir comigo a experiência mais difícil e mais gratificante da minha vida e por ser a pessoa em quem eu me espelho sempre, pra me tornar uma pessoa melhor.

Aos colegas e amigos que a Química me trouxe, Amanda, Nathalia, Maria, Joana, Rafaela, Claudia, Jaqueline, Jamili, Guilherme e Mauro, pela amizade, pelas risadas, pelo companheirismo e por compartilharam comigo as aflições e alegrias nesse longo período de UFRGS.

E especialmente ao meu avô, José Arlindo, a quem dedico este trabalho, por ser o maior incentivador da minha escolha de cursar Química e por se sentir tão orgulhoso da neta cientista.

RESUMO

Neste trabalho é proposta a preparação de nanocatalisadores de ouro suportados em aluminas funcionalizadas com líquidos iônicos pelo método físico de deposição por *magnetron sputtering* e a consequente avaliação do seu desempenho catalítico.

Para tanto, os suportes foram caracterizados por RMN-¹³C e ²⁹Si no estado sólido, isotermas de adsorção e dessorção de N₂, análise elementar de CHN e espectroscopia no infravermelho. Em particular, pelas isotermas de adsorção e dessorção de N₂ verificou-se características de mesoporosidade e que a estrutura do suporte se manteve inalterada após a funcionalização. Após a deposição de Au, o material obtido foi caracterizado por TEM, XRF e análise de RBS. Foram obtidas concentrações similares de metal nas deposições e as nanopartículas obtidas apresentaram um diâmetro médio de 6,5 nm, encontrando-se bem distribuídas sobre o suporte. A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada pela hidrogenação seletiva do terpineno. As reações de hidrogenação resultaram em boas seletividades, sendo o catalisador contendo o ânion Cl⁻ o mais seletivo (95%).

Palavras-chaves: nanocatalisadores, ouro, *magnetron sputtering*, SILP.

LISTA DE ABREVIACÕES

Au-NPs – Nanopartículas de Ouro

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

CG – Cromatografia Gasosa

FID – Detector de Ionização de Chama

IV – Espectroscopia de Infravermelho

LI – Líquido Iônico

M-NPs – Nanopartículas Metálicas

NPs – Nanopartículas

RBS – Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SILP – *Supported Ionic Liquid Phase*

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TOF – *Turnover Frequency*

XRF – Fluorescência de Raios X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da deposição de Au-NPs pela técnica de <i>magnetron sputtering</i>	4
Figura 2. Ilustração da estabilização de NPs de Au(0) em Al ₂ O ₃ na reação de hidrogenação. 5	
Figura 3. Número de publicações encontrados nos últimos vinte anos usando a palavra-chave “ <i>magnetron sputtering</i> ” associada ao tópico química.	8
Figura 4. Número de publicações encontrados nos últimos vinte anos usando as palavras-chave “ <i>gold cataly*</i> ”.	8
Figura 5. Número de publicações encontrados nos últimos vinte anos usando as palavras-chave “ <i>magnetron sputtering</i> ” e “ <i>gold</i> ”.	9
Figura 6. RMN- ¹³ C no estado sólido dos suportes a) A0 , b) B1 , c) B2	16
Figura 7. Possíveis modos de ligação entre o LI e o suporte.	17
Figura 8. Espectros de RMN- ²⁹ Si em estado sólido dos suportes (a) B1 e (b) B2	17
Figura 9. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos suportes A0 , B1 e B2	18
Figura 10. Distribuição de diâmetro dos poros nos suportes A0 , B1 e B2	18
Figura 11. Espectros de IV dos suportes (a) A0 , (b) B1 e (c) B2	20
Figura 12. Imagens de TEM e histogramas dos catalisadores: (a) Au/ A0 , (b) Au/ B1 e (c) Au/ B2	22
Figura 13. Perfil de profundidade das Au-NPs nos catalisadores Au/ A0 , Au/ B1 e Au/ B2	23
Figura 14. Projeto de câmara de <i>sputtering</i> . ⁵⁰	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de adsorção e dessorção de N ₂ nos suportes A0 , B1 e B2	19
Tabela 2. Conteúdo orgânico nos suportes A0 , B1 e B2	19
Tabela 3. Hidrogenação seletiva do terpineno (1) pelos catalisadores Au/ A0 , Au/ B1 e Au/ B2	24
Tabela 4. Relação de reagentes e custos para síntese do LI (B).	25
Tabela 5. Relação de reagentes e custos para a funcionalização das aluminas e troca aniônica.	26
Tabela 6. Relação de reagentes e custos para a reação de hidrogenação.	26
Tabela 7. Relação de matérias primas e custos para a deposição de Au.	27

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO.....	1
2. ESTADO DA ARTE	2
2.1. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	2
2.2. <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	3
2.3. <i>SUPPORTED IONIC LIQUID PHASE</i> (SILP).....	4
2.4. OURO	6
3. SITUAÇÃO ATUAL.....	8
4. OBJETIVO	10
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	11
6. METODOLOGIA	11
6.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	12
6.2. FUNCIONALIZAÇÃO DA ALUMINA	12
6.3. TROCA DO ÂNION Cl^- PARA NTf_2^- NA ALUMINA B1	13
6.4. DEPOSIÇÃO DE Au(0) POR <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	13
6.5. HIDROGENAÇÃO DO TERPINENO.....	14
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
7.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES MODIFICADOS COM LI.....	15
7.1.1. RMN- ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO.....	15
7.1.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO	17
7.1.3. ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN.....	19
7.1.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	19
7.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	20
7.2.1. DEPOSIÇÃO DE Au(0) POR <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	20
7.2.2. ANÁLISE DE TEM	21
7.2.3. ANÁLISE DE RBS.....	22
7.3. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO	23
8. AVALIAÇÃO DE CUSTOS.....	25
8.1. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS PARA SÍNTESE DO LI (B)	25

8.2. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS PARA FUNCIONALIZAÇÃO DA ALUMINA E TROCA ANIÔNICA	25
8.3. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS PARA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO	26
8.4. CUSTO DE DEPOSIÇÃO	26
8.5. CUSTO TOTAL.....	27
9. CONCLUSÕES	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

1. APRESENTAÇÃO

De forma geral, os processos químicos vêm sofrendo redefinições em resposta ao aumento de restrições impostas pela legislação ambiental. Como resultado, surge a demanda por desenvolvimento de alternativas mais limpas para a obtenção de produtos. Essa “química verde” que começa a se estabelecer atinge a área da catálise visto que esta é de extrema importância e está presente na maioria dos processos industriais.

Logo, o que se busca é atingir a seletividade máxima de produtos para que haja otimização do consumo de reagentes e se minimizem as operações de separação e descarte de produtos indesejáveis.

Com o desenvolvimento da catálise heterogênea, mais usada devido a fácil remoção do catalisador do meio reacional, o uso de sistemas envolvendo nanopartículas metálicas (M-NPs) depositadas em suportes inorgânicos funcionalizados com líquidos iônicos (LIs) que agem como agentes estabilizantes (sistema *Supported Ionic Liquid Phase* - SILP) é um meio alternativo de melhorar a aplicabilidade em processos catalíticos industriais. Os metais mais amplamente usados nestes processos são de alto custo (Pt e Pd, por exemplo), e por esse motivo examinamos, neste trabalho, a possibilidade de usar Au visto que há na literatura evidências da sua atividade catalítica quando em escala nanométrica, contrariando a imagem de que seria um metal não próprio para este fim.

Em procedimentos padrão, a síntese de Au-NPs se dá por metodologias químicas ou físicas. O método químico clássico emprega redução do precursor de ouro (ácido tetracloroáurico - HAuCl_4) com citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), e este método é muito versátil em termos de controle de tamanho de NPs mas, apesar disso, gera subprodutos indesejáveis, os quais podem se tornar impurezas na superfície das M-NPs.

Já os métodos físicos apresentam técnicas muito limpas para a produção de nanopartículas e a pureza do material produzido é igual a do material inicial. Dentre essas técnicas, encontra-se o *magnetron sputtering* que deposita o metal no suporte muito rapidamente e não faz uso de qualquer agente químico durante o processo, o que o torna muito capacitado para a síntese rápida de NPs livres de impurezas. Desta maneira, espera-se que o material obtido apresente um comportamento catalítico superior quando comparado com aqueles preparados via métodos químicos de redução.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As catálises homogênea e heterogênea têm alguns obstáculos a serem contornados: a primeira sofre com a dificuldade de separar o catalisador do meio reacional e a segunda com as baixas seletividades. Estas limitações, juntamente com a busca de catalisadores menos nocivos à natureza, fizeram com que durante muitos anos o estudo desta área da ciência buscasse alternativas viáveis frente aos catalisadores tradicionais, dando origem às nanopartículas de metais de transição (M-NPs).¹

Estes materiais chamam atenção por possuir diâmetros pequenos, estreita distribuição de tamanhos e propriedades únicas. As M-NPs diferem dos colóides principalmente na estabilidade em solução e tamanho (NPs tem entre 1-10 nm de diâmetro enquanto os colóides chegam aos 400 nm).²

Outra característica interessante das M-NPs é a maior proporção de átomos metálicos superficiais com relação aos catalisadores clássicos. Este aspecto é importante uma vez que a reação química ocorre somente na superfície do metal, fazendo com que átomos no interior do catalisador sejam inacessíveis - ocasionando maior aproveitamento do metal e diminuição dos custos visto que metais nobres são extremamente caros.³

No entanto, esta grande quantidade de espécies na superfície apresenta grande energia e torna-se termodinamicamente instável, fazendo com que as NPs tenham tendência a se aglomerar e formar *bulk* metálico. Para prevenir este efeito se faz uso de agentes estabilizantes, tais como polímeros, surfactantes, sais de amônio quaternário e espécies iônicas.^{4, 5, 6}

Ao contrário dos sais que são usados como estabilizantes e que apresentam estrutura ordenada de acordo com a carga, os líquidos iônicos possuem estrutura organizada e direcionada devido às ligações de hidrogênio, e neste contexto surgem como uma classe importante de estabilizantes de M- NPs.^{7, 8} Esta estrutura pode ser usada para formar redes em escala nano bem definidas e prolongadas, fazendo com que o LI aja não somente como solvente mas também como um agente direcionador de estrutura.²

Na maioria dos casos, as M-NPs estabilizadas por LI são obtidas quimicamente (*bottom-up*) pela redução ou decomposição de compostos metálicos empregando um agente redutor e solvente; processo que apesar de fornecer NPs de tamanhos e formas definidas pode

ser classificado como danoso para o meio ambiente por produzir resíduos químicos e impurezas provenientes do precursor metálico.^{9, 10}

Já os processos físicos (*top-down*) eliminam as etapas de geração de resíduo e de contaminação e são baseados na transformação física da matéria, sem mudar a composição química inicial, passando de *bulk* para materiais em escala nanométrica via pulverização mecânica ou interação com fótons e calor. Algumas técnicas físicas de formação de NPs amplamente aplicadas são ablação a laser, deposição por laser pulsante, fragmentação induzida por laser, evaporação e recristalização e deposição por *sputtering*.¹¹

2.2. MAGNETRON SPUTTERING

No processo de *magnetron sputtering* um alvo metálico é bombardeado por íons gerados por um plasma, o qual cria colisões elásticas e inelásticas que levam à ejeção de átomos ou clusters de átomos – que vão se depositar no substrato – e elétrons que tem papel de sustentar o plasma. A deposição metálica por *magnetron sputtering* é usada basicamente com foco na síntese de filmes finos em substratos sólidos. Contudo, esta técnica começou a ser usada em substratos líquidos para obtenção de filmes flexíveis.

O progresso alcançado na deposição metálica em líquidos tornou a técnica de *magnetron sputtering* versátil para a preparação de NPs estabilizadas em LIs, as quais possuem elevado interesse nas áreas de ótica, magnetismo e catálise.^{12, 13} As M-NPs dispersas e estabilizadas no LI são obtidas sem qualquer contaminação por agentes redutores, solventes ou precursores metálicos.^{14, 15}

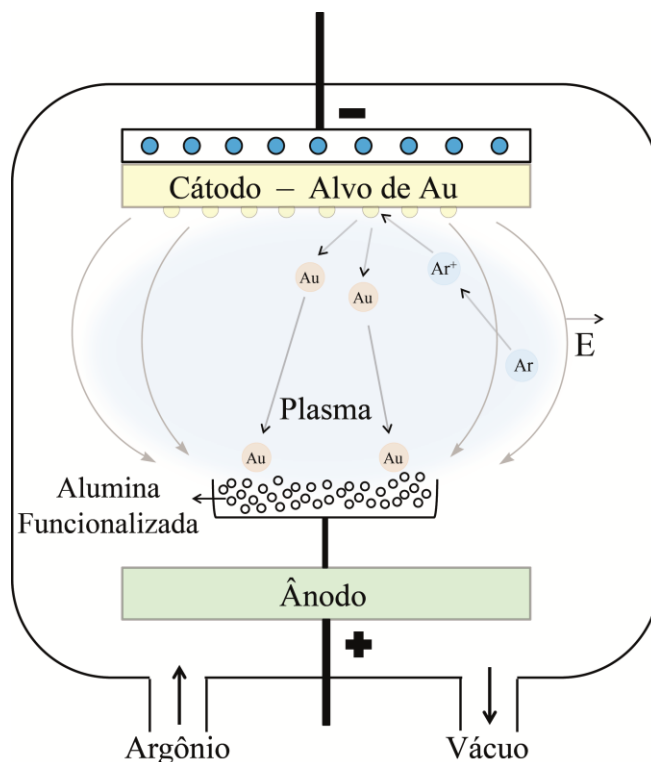


Figura 1. Ilustração da deposição de Au-NPs pela técnica de *magnetron sputtering*.

Uma alternativa interessante do ponto de vista da catálise é o emprego da técnica de *magnetron sputtering* para a deposição de M-NPs sobre suportes em pó, como os frequentemente usados Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 . Entretanto, para esta proposta existe a dificuldade de garantir a homogeneidade da distribuição das partículas metálicas. Alguns trabalhos relatam a obtenção de catalisadores suportados que apresentam NPs com estreita faixa de tamanho e distribuição homogênea sobre o suporte fazendo uso de um sistema de agitação contínua durante todo o processo de deposição.^{16, 17}

2.3. SUPPORTED IONIC LIQUID PHASE (SILP)

O princípio do SILP (*Supported Ionic Liquid Phase*) envolve a dissolução do catalisador em um filme de LI que é imobilizado em um sólido poroso de elevada área específica, o qual acaba gerando um catalisador final sólido que apresenta a espécie ativa atuando como um catalisador homogêneo. De fato, o sistema SILP engloba as melhores características da catálise homogênea – como altas atividades e seletividades – e da catálise heterogênea – como a grande área interfacial e a facilidade de separação dos produtos – e traz

ainda o benefício de empregar uma quantidade menor de LI, melhorando a viabilidade econômica e os aspectos ambientais do processo.^{18, 19}

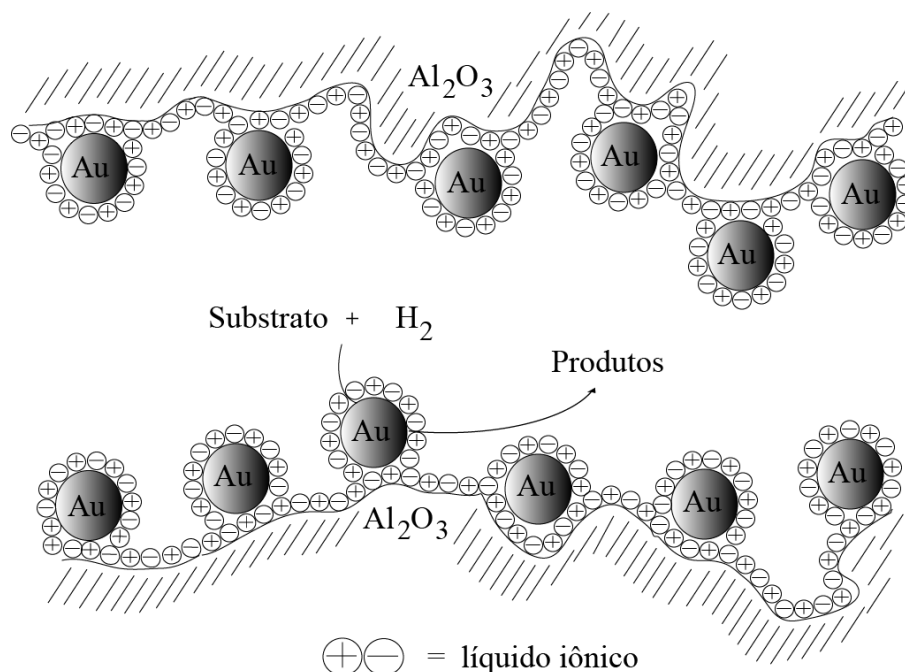


Figura 2. Ilustração da estabilização de NPs de Au(0) em Al₂O₃ na reação de hidrogenação.

Inicialmente este sistema catalítico foi projetado para a utilização em reações em fase gasosa, mas a técnica se expandiu também para reações em fase líquida devido à vasta gama de aplicações destes sistemas e também pelos efeitos modificadores que os LIs exercem, tornando o suporte mais atraente do ponto de vista industrial. Óxidos como SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂ funcionalizados com LI são amplamente utilizados em vários tipos de reação, tais como hidroformilação, acoplamento C-C e hidrogenação, catalisadas por complexos de metais de transição.^{20, 21}

Sistemas SILP fazendo uso de M-NPs como espécie catalítica ainda são pouco utilizados, mas já existem na literatura alguns estudos que utilizam essa novidade em determinadas reações.^{22, 23}

2.4. OURO

O ouro, como metal, fascina a espécie humana desde o início da civilização e é um componente importante de algumas das maiores peças de arte já produzidas - isso se deve ao fato de ter aspecto brilhante e permanecer imutável ao longo do tempo. Apesar disso, quimicamente o ouro em forma de *bulk* metálico é muito estável e considerado não reativo, o que fez com que por muito tempo fosse considerado como um metal desinteressante.²⁴

Foram importantes considerações feitas no final da década de 80 que fizeram com que a comunidade química abrisse os olhos para o ouro voltado para as aplicações catalíticas. Os relatos mais importantes incluíam altas atividades de ouro para: reação de oxidação de CO em temperatura subambiente,^{25, 26} reações de hidrogenação²⁷ e hidroclorinação do acetileno.²⁸

O que todos os estudos tinham em comum era o fato de mostrar que o ouro quando em tamanho até 10 nm, principalmente suportado em óxidos, podia ser um catalisador muito efetivo, indicando que as propriedades de um material podem ser influenciadas pelo tamanho das partículas. Começou então, através do conhecimento dessa condição, a busca pela explicação desse efeito e a procura por reações que pudessem ser catalisadas por Au.

Com a diminuição do tamanho da partícula há um aumento na atividade catalítica, o que é devido à deficiência eletrônica dos átomos presentes na superfície, ou seja, menor densidade eletrônica comparada ao *bulk* metálico.²⁹ Investigações mais recentes mostraram que as Au-NPs dispersas em óxidos são eficientes para vários tipos de reações: oxidação de CO, epoxidação de propileno, reação de water-gas-shift, hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados,³⁰ oxidação seletiva,³¹ hidrogenação seletiva,³² entre outras.

No setor industrial, algumas vantagens que o Au oferece com relação aos demais metais nobres é o menor custo, a estabilidade do preço e a maior abundância. Essas facilidades fazem com que a gama de aplicações para as NPs cresça rapidamente. Alguns mercados onde as Au-NPs são empregadas:

- (a) Eletrônica: como os eletrônicos são cada vez menores, a nanotecnologia se tornou importante aliada na fabricação de componentes. Ouro em nanoescala é usado para conectar resistores, condutores e outros elementos eletrônicos aos chips.³³
- (b) Terapia Fotodinâmica: Au-NPs que absorvem radiação no Infravermelho próximo produzem calor quando excitadas a um $700 < \lambda < 800$ nm – o que permite que essas nanopartículas erradiquem tumores.³⁴

- (c) Drug Delivery: agentes terapêuticos podem revestir as NPs. Como a área de superfície é grande, muitas moléculas terapêuticas podem ser adicionadas.^{35, 36, 37}
- (d) Sensores: esta estratégia pode ser usada para detecção de proteínas, poluentes e outras moléculas. Pode ainda identificar se alimentos são adequados para consumo ou para permitir a medição de energia vibracional de ligações química.^{38, 39, 40}
- (e) Sondas: como há dispersão da luz pelas NPs, pode se produzir cor sob microscopia de campo escuro e, além disso, como são densas podem ser usadas como sondas para microscopia eletrônica de transmissão.
- (f) Diagnóstico: detecção de biomarcadores para diagnóstico de doenças de coração, câncer e agentes infecciosos.^{41, 42, 43}
- (g) Catálise: usadas em diversas reações. Estão sendo usadas para desenvolver células de combustível. O Conselho Mundial do Ouro tem identificado "catálise" como uma área de crescimento prioritária na aplicação tecnológica de ouro.⁴⁴

3. SITUAÇÃO ATUAL

A seguir, nas Figuras 3-5 são apresentados os números de trabalhos publicados em periódicos nos últimos 20 anos. Estes dados foram compilados utilizando a base de dados *Web of Science*TM.

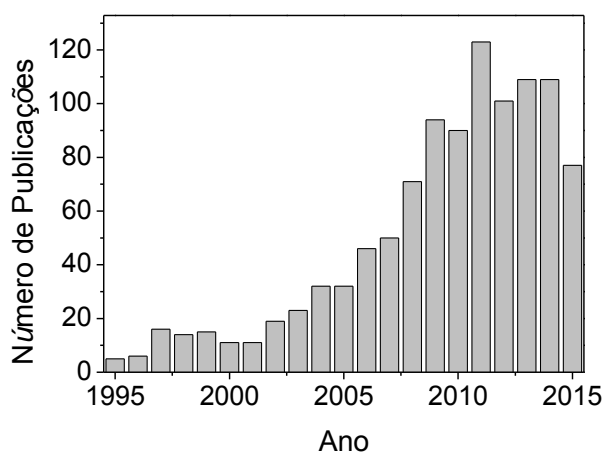


Figura 3. Número de publicações encontrados nos últimos vinte anos usando a palavra-chave “*magnetron sputtering*” associada ao tópico química.

Como pode ser observado na Figura 3, já existem registros de publicações em 1995 com o termo “*magnetron sputtering*” associados à química. Basicamente, a técnica é usada para a formação de filmes, mas percebe-se no gráfico um significativo aumento no número de publicações a partir de 2005, quando é publicado o primeiro artigo usando este método de deposição em suportes sólidos, aumentando o espectro de possibilidades de uso desta técnica.

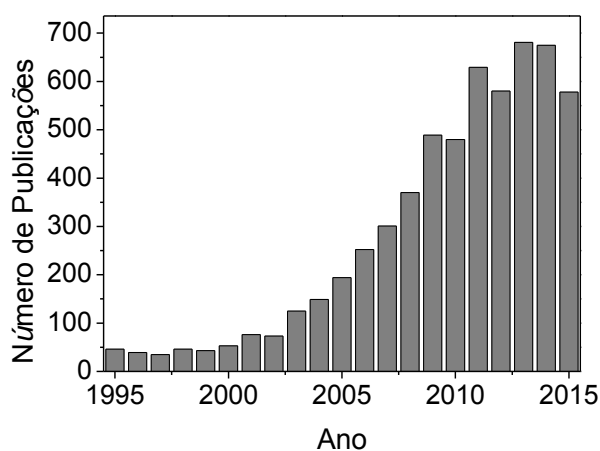


Figura 4. Número de publicações encontrados nos últimos vinte anos usando as palavras-chave “*gold cataly**”.

Por outro lado, para a expressão “*gold cataly**” - usada no intuito de abranger as palavras *catalyst* e *catalysis* - como representado na Figura 4, apresenta um bom número de publicações até mais ou menos 2002 - a grande maioria delas utilizando compostos de ouro para formação do catalisador aplicado a diferentes reações. Percebe-se uma tendência de aumento de publicações a partir daí, quando as pesquisas começam a focar em diferentes formas de síntese, caracterização dessas partículas de Au por diversas análises, estudo sobre a morfologia dessas partículas, o termo “nano” começa a aparecer, bem como a aplicação em diversas reações.

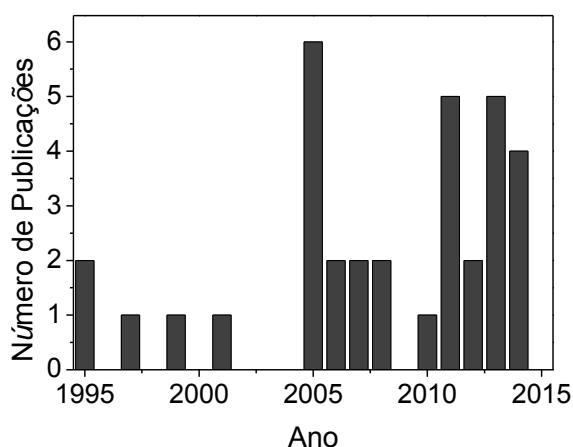


Figura 5. Número de publicações encontrados nos últimos vinte anos usando as palavras-chave “*magnetron sputtering*” e “*gold*”.

Quando são utilizadas as palavras “*magnetron sputtering*” e “*gold*” (Figura 5), o número de resultados diminui significativamente, com apenas 34 referências nos últimos 20 anos, demonstrando assim, o fator inovador deste tema. Praticamente todos os artigos são referentes à deposição de Au-NPs em óxidos variados.

4. OBJETIVO

Em virtude da crescente utilização do Au no ramo da catálise, este trabalho tem por objetivo geral avaliar a potencialidade do uso de nanocatalisadores deste metal suportados em alumina funcionalizada por LI através da técnica de deposição *magnetron sputtering* para aplicação em reações de hidrogenação seletiva do terpineno.

Além disso, o intuito deste estudo é buscar cada vez mais processos de transformação que agridam menos o meio ambiente e, também, fazer uso de técnicas que alcancem bons resultados em termos catalíticos.

Uma análise da viabilidade técnica-econômica dos processos e material proposto será feita para uma possível aplicação comercial.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Uma das vantagens da catálise heterogênea sobre a homogênea é o fato de o catalisador estar em uma fase diferente ao meio reacional, pois faz com que o processo de separação e recuperação do catalisador seja muito mais simples e barato.⁴⁵ Esse benefício faz com que a catálise heterogênea seja amplamente utilizada em diversas reações no setor industrial.

As NPs de metais de transição surgiram como alternativa interessante aos colóides clássicos usados nas reações de catálise por apresentarem características distintas (tamanho, e quantidade de sítios ativos na superfície do suporte, por exemplo), no entanto elas precisam ser estabilizadas pois aglomeram-se muito facilmente. Nesse contexto, os LIs² e o sistema SILP⁴⁶ uniram-se às NPs para otimizar o uso destas em reações catalíticas para que se obtivesse maiores atividades e seletividades.

Para a síntese dessas M-NPs, faz-se uso de duas vias: química e física. A técnica de deposição física *magnetron sputtering* ganha visibilidade por não fazer uso de reagentes, não precisam de lavagem e secagem após a deposição e ainda eliminam a presença de subprodutos. A combinação do *sputtering* e do sistema SILP para a geração de pequenas partículas é um método elegante do ponto de vista da simplicidade de operação e geração de partículas com tamanho uniforme.⁴⁷ Em meio a tantos metais usados em catálise, o ouro não foi, durante muito tempo, uma opção interessante devido a sua baixa reatividade, até que estudos comprovaram que, quando utilizado em partículas muito pequenas (escala de nanômetros), sua atividade era elevada e, portanto, viável como catalisador.^{26, 27}

A proposta tecnológica deste trabalho é sintetizar um catalisador de Au seletivo empregando a técnicas de deposição física para a hidrogenação de terpineno (**1**), visto que não é comum ainda o uso do *magnetron sputtering* para produção de catalisadores com essa finalidade. Existe, ainda, uma preocupação por parte deste trabalho de encontrar técnicas e materiais que sejam menos agressivos ao meio ambiente e mais viáveis economicamente. Portanto, foi proposto o uso de Au como metal de transição visto o seu menor custo em relação a outros metais nobres; suportes inorgânicos que são normalmente materiais baratos e usar deposição via *magnetron sputtering* pelas vantagens já mencionadas.

6. METODOLOGIA

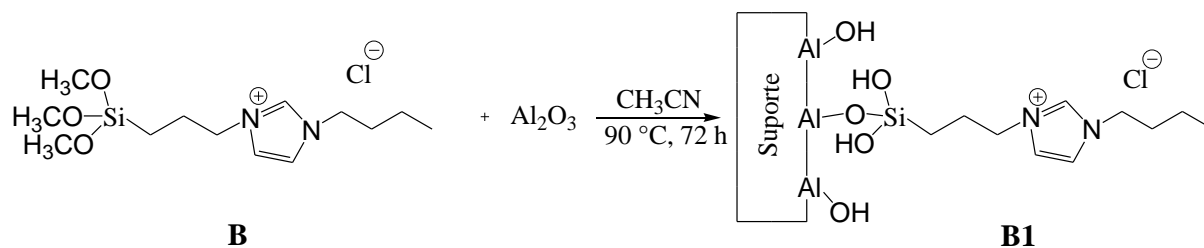
6.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

O LI 1-*n*-butil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio (**B**) foi preparado via procedimento descrito previamente na literatura.⁴⁸ Todos os reagentes usados no desenvolvimento deste trabalho não sofreram qualquer tipo de purificação. A Al₂O₃, definida no texto como **A0** foi fornecida pela PETROBRAS, instituição parceira desta linha de pesquisa.

Os espectros de RMN-¹³C e ²⁹Si no estado sólido foram obtidos de um espectrômetro Varian 500 MHz. O espectro de infravermelho foi obtido por um espectrômetro ABB FTLA 2000 com uma resolução de 4 cm⁻¹, com 128 *scans*. A análise elementar de CHN foi conduzida em um aparelho Perkin Elmer M CHNS/O Analyzer 2400. As isotermas de sorção N₂ do suporte, tratadas a 100 °C sob vácuo por 3 h, foram obtidas usando um aparelho Micrometrics Tristar 3020. As áreas específicas foram determinadas pelo método multiponto BET e o tamanho médio e volume de poros foram obtidos pelo método BJH. As análises de XRF foram realizadas utilizando o espectrômetro Shimadzu Sequencial XRF-1800. Análise de TEM foi realizada usando um microscópio JEOL-JEM 1200ExII operando a 120 kV. Os catalisadores foram preparados pela técnica de *magnetron sputtering* de um alvo metálico de Au (99,99 % de pureza). O perfil de profundidade das nanopartículas de Au foi determinado usando a técnica de RBS. As conversões e seletividades da hidrogenação do substrato terpineno (**1**) (1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno, Aldrich®) foram obtidas por CG em um aparelho Agilent Technologies GC System 6820 com detector de chama (FID) e coluna capilar HP-5. As reações de hidrogenação foram realizadas em um equipamento System Multireactor Parr 5000.

6.2. FUNCIONALIZAÇÃO DA ALUMINA

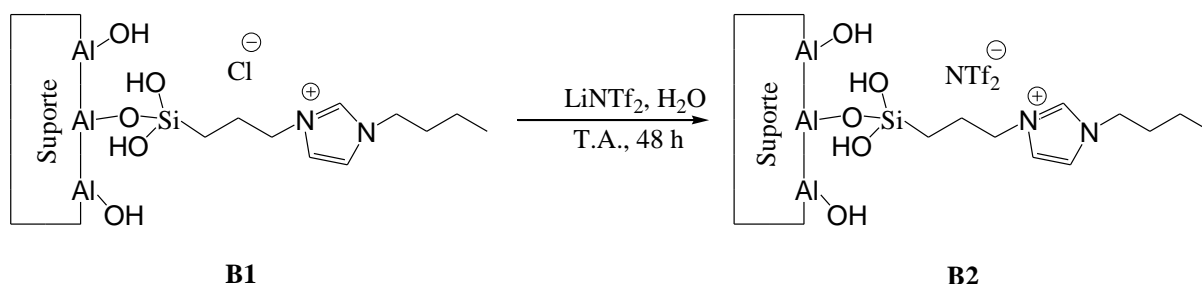
Como procedimento geral, adicionou-se a 5,0 g de Al₂O₃ seca o LI **B** (1,0 g; 3,1 mmol) dissolvido em CH₃CN seca (25 mL). A suspensão foi mantida a 90 °C sob atmosfera de Ar e agitação constante por 72 h, como ilustrado no Esquema 1. A alumina funcionalizada foi lavada, centrifugada e seca fornecendo o suporte **B1**.



Esquema 1. Funcionalização da Al₂O₃ com o líquido iônico **B**.

6.3. TROCA DO ÂNION Cl⁻ PARA NTf₂⁻ NA ALUMINA **B1**

Como procedimento geral, a 2,5 g da alumina funcionalizada **B1** foi adicionado um excesso de LiNTf₂ (1,2 x em mol, baseado na quantidade de **B** no suporte **B1**) dissolvido em 25 mL de H₂O deionizada para que houvesse a troca de ânions. O sistema permaneceu sob agitação constante durante 48 h a temperatura ambiente, como ilustrado no Esquema 2. A mistura foi lavada, centrifugada e seca fornecendo o suporte **B2**.



Esquema 2. Troca de ânions dos LIs suportados.

6.4. DEPOSIÇÃO DE Au(0) POR MAGNETRON SPUTTERING

Como procedimento geral, cada suporte separadamente (1,0 g de **A0**, **B1** e **B2**) foi colocado dentro do porta-amostras na câmara de *sputtering*. A câmara foi fechada e a pressão reduzida a 4 μbar, com os suportes sendo evacuados por 4 h. Após esse período, Ar foi introduzido ao sistema até que a pressão de trabalho fosse de 4 mbar. Os suportes foram continuamente homogeneizados pela vibração do porta-amostras em uma frequência de 24 Hz. A deposição foi realizada utilizando uma corrente de 35 mA durante 4,5 minutos para a obtenção dos catalisadores Au/**A0**, Au/**B1** e Au/**B2**.

6.5. HIDROGENAÇÃO DO TERPINENO

Como procedimento geral, 10 mL de uma solução do terpineno (0,1 mmol) dissolvido em hexano foram adicionados ao reator contendo a quantidade adequada do catalisador (0,5 $\mu\text{mol Au}$). A razão [terpineno]/[Au] foi mantida constante em 200 em todas as reações. O reator foi fechado e pressurizado com 50 bar de H_2 , mantido a pressão constante e aquecido a 100 °C durante 8 h.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados alcançados. Inicialmente serão abordados aspectos relativos à caracterização dos suportes e catalisadores e, posteriormente, o desempenho observado nas reações de hidrogenação.

7.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES MODIFICADOS COM LI

Os suportes foram caracterizados por RMN no estado sólido, adsorção-dessorção de N₂, análise elementar de CHN e espectroscopia no infravermelho.

7.1.1. RMN-¹³C E ²⁹Si NO ESTADO SÓLIDO

A técnica de RMN-¹³C foi utilizada a fim de esclarecer os sinais dos LIs imobilizados sobre o suporte. Os sinais são apresentados na Figura 6 e mostram que os carbonos (a) e (j) aparecem em 11 ppm. Os sinais em 19 e 32 ppm podem ser atribuídos aos carbonos (b) e (c) da cadeia substituinte do anel imidazólio (grupo butila), enquanto os sinais em 123 e 135 são relativos aos carbonos (e), (f) e (g) do cátion imidazólio. Os sinais do carbono (d) foram observados em 49 ppm. O sinal em 52 ppm pode ser atribuído ao carbono (h) enquanto o carbono central (i), que conecta o anel imidazólio ao Si foi observado em 23 ppm. Como não foi possível observar mais sinais relativos a C, entendeu-se que não houve quebra da ligação Si-C.

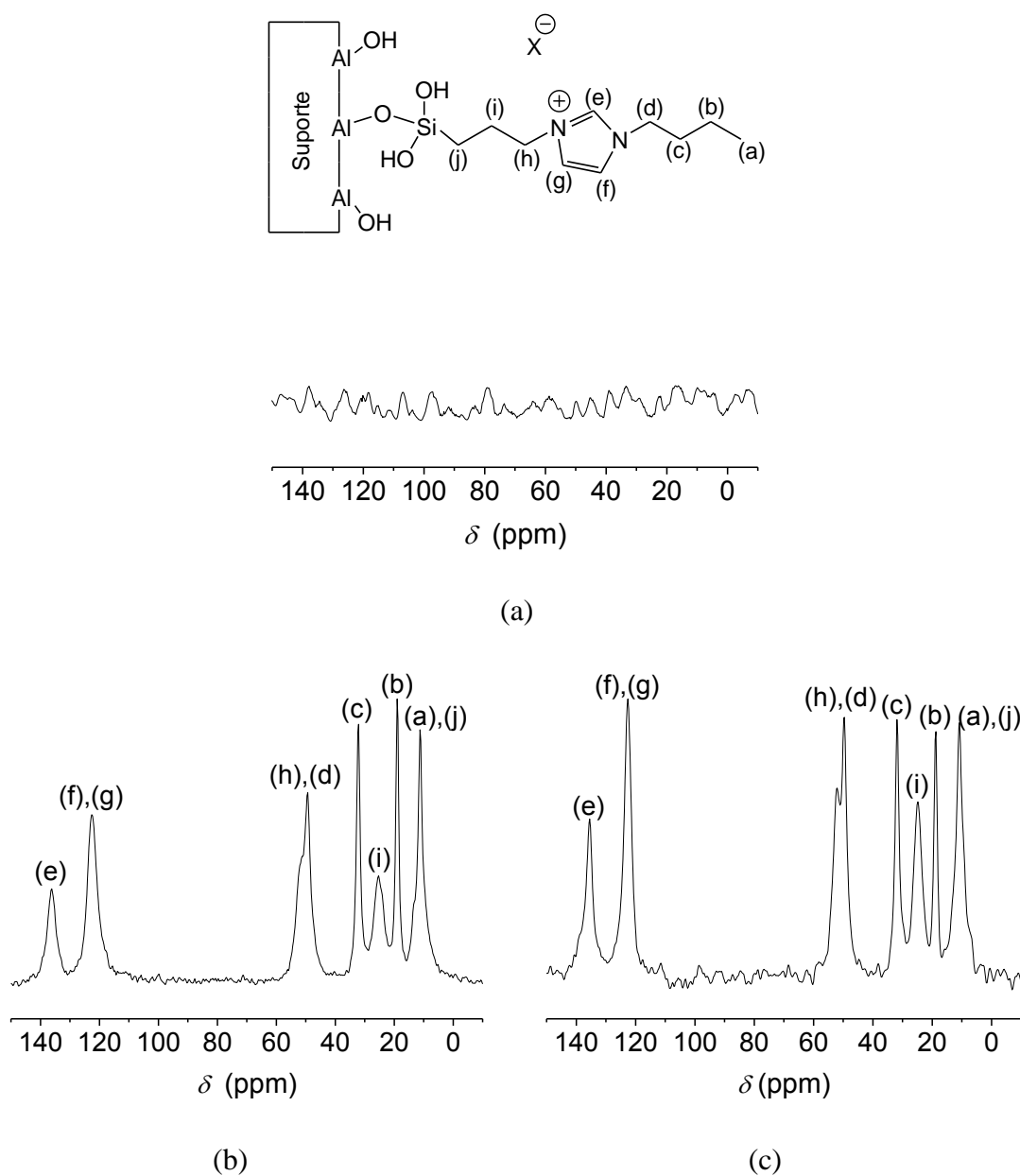


Figura 6. RMN- ^{13}C no estado sólido dos suportes a) **A0**, b) **B1**, c) **B2**.

Uma molécula de LI pode ligar-se covalentemente de três maneiras distintas ao suporte, como ilustrado na Figura 7. A molécula pode estar ligada somente à superfície da Al_2O_3 , dando origem a espécie definida como T^1 ($\text{RSi}(\text{OAl})(\text{OH})_2$); ela pode ainda condensar-se, a partir de seus grupos sinalóis hidrolisados, com uma ou duas outras moléculas de LI, também ligadas ao suporte, formando as espécies T^2 ($\text{RSi}(\text{OAl})(\text{OSi})(\text{OH})$) e T^3 ($\text{RSi}(\text{OAl})(\text{OSi})_2$), respectivamente.

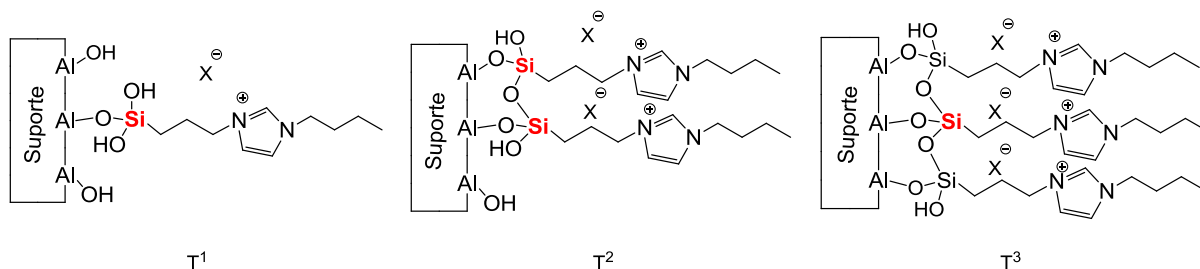


Figura 7. Possíveis modos de ligação entre o LI e o suporte.

A técnica de RMN-²⁹Si foi utilizada para esclarecer o modo de ligação das moléculas do LI sobre o suporte e também o efeito da troca do ânion. Os sinais são mostrados na Figura 8. Em -45 e -55 ppm no suporte **B1** foram atribuídos às espécies T¹ e T² com uma proporção de 40:60. Após a troca do ânion Cl⁻ para NTf₂⁻, o aparecimento de um sinal em -65 ppm, atribuído à espécie T³, indica a formação de novas ligações entre moléculas de LI na Al₂O₃ funcionalizada. A proporção obtida para as espécies T¹:T²:T³ foi de 40:50:10 para o suporte **B2**.

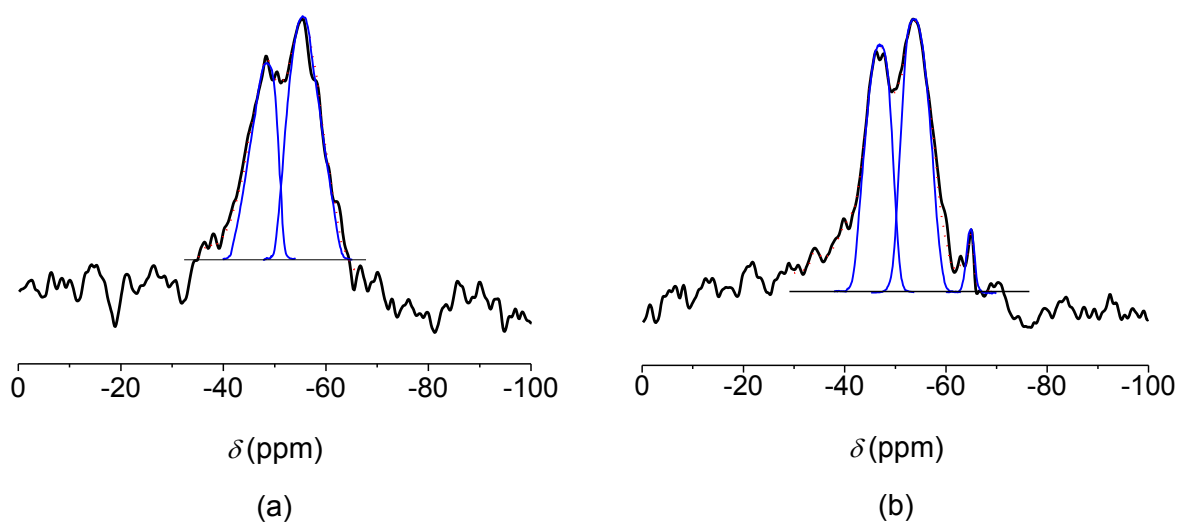


Figura 8. Espectros de RMN-²⁹Si em estado sólido dos suportes (a) **B1** e (b) **B2**.

7.1.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Na Figura 9 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os suportes **A0**, **B1** e **B2**. Observa-se que todas são isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, e apresentam histerese do tipo H1, indicando que a estrutura da Al₂O₃ foi mantida após a funcionalização.

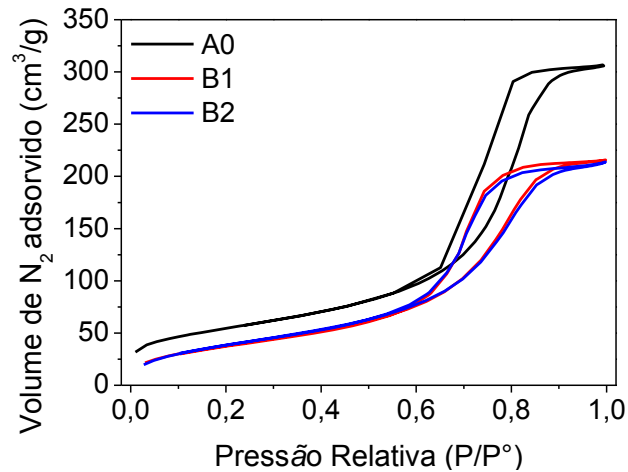


Figura 9. Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 dos suportes **A0**, **B1** e **B2**.

Pode-se perceber pela Figura 10 que tanto **A0**, **B1** e **B2** apresentam distribuição de diâmetros dos poros estreita com valores entre 6,2 e 7,0 nm.

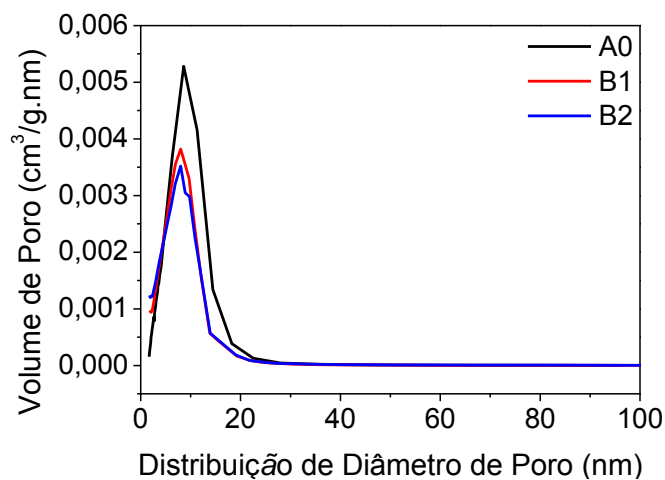


Figura 10. Distribuição de diâmetro dos poros nos suportes **A0**, **B1** e **B2**.

Os resultados da análise pelo método BET para determinação da área específica, volume e tamanho de poro dos suportes estão representados na Tabela 1. Nota-se que os valores dos parâmetros citados diminuem após a funcionalização da Al_2O_3 , o que era esperado, indicando que o LI altera a superfície do suporte, ocupando parte da estrutura interna depois da funcionalização.

Tabela 1. Dados de adsorção e dessorção de N₂ nos suportes **A0**, **B1** e **B2**.

Suporte	Área Específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
A0	194	0,48	7,0
B1	143	0,34	6,3
B2	141	0,33	6,2

7.1.3. ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN

A análise elementar de CHN foi realizada para que fosse possível determinar o conteúdo orgânico nos suportes. Os dados obtidos são encontrados na Tabela 2 e mostram que a quantidade de LI no suporte **B2** é menor que no suporte **B1**, indicando que parte deste conteúdo foi perdida, provavelmente pelas lavagens no processo de troca aniônica.

Tabela 2. Conteúdo orgânico nos suportes **A0**, **B1** e **B2**.

Suporte	Conteúdo Orgânico (mmol LI. g⁻¹)
A0	-
B1	0,38
B2	0,27

7.1.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Na Figura 11 é possível observar os espectros no infravermelho, na faixa entre 450 e 4000 cm⁻¹, obtidos para os suportes **A0**, **B1** e **B2**.

Considerando os espectros apresentados é possível observar a presença dos picos característicos dos LIs nas aluminas modificadas. Os picos em 1640 e 3460 cm⁻¹ representam as vibrações das moléculas de H₂O que são adsorvidas na Al₂O₃. Pode-se também observar o pico característico do estiramento C-H do anel imidazólio em 3150 cm⁻¹ e os picos do estiramento C-H dos grupos alquila (butila e propila) em 1465, 2880, 2940 e 2970 cm⁻¹. O pico em 1570 cm⁻¹ é referente ao estiramento das ligações C=N e C=C presentes no cátion do LI. A análise mostrou também os sinais referentes ao ânion NTf₂⁻, presentes em 1064 (S-N-

S), 1204 (CF_3), 1330 e 1352 cm^{-1} (SO_2). Os sinais em 1090 e 1170 cm^{-1} foram atribuídos às vibrações Si-O-Si tanto transversais quanto longitudinais das ligações entre o LI.

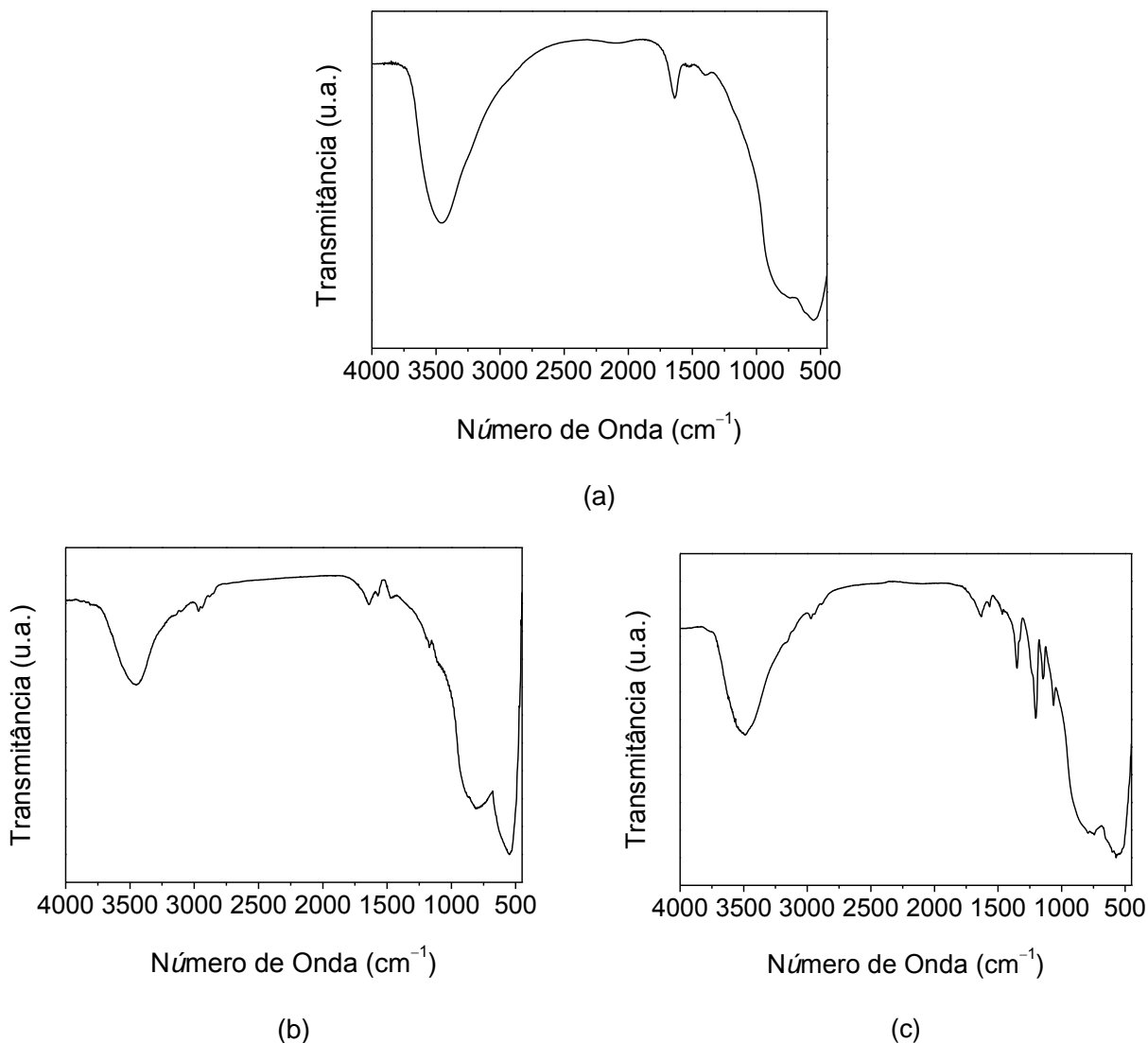


Figura 11. Espectros de IV dos suportes (a) **A0**, (b) **B1** e (c) **B2**.

7.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

7.2.1. DEPOSIÇÃO DE Au(0) POR MAGNETRON SPUTTERING

A deposição metálica foi realizada em um equipamento desenvolvido no laboratório L3FNano, do Instituto de Física da UFRGS. Como não existem experimentos anteriores relatados na literatura referentes ao uso de *sputtering* para deposição de Au, os parâmetros já citados no Capítulo 6 deste trabalho foram escolhidos fazendo-se uma relação com estudos prévios de Pd, levando em conta que as taxas de deposição de Au e Pd são semelhantes.

A concentração de Au nos catalisadores suportados Au/**A0**, Au/**B1** e Au/**B2** foi determinada por XRF fornecendo os seguintes resultados (em % mássico): $0,342 \pm 0,032\%$, $0,339 \pm 0,037\%$ e $0,312 \pm 0,040\%$, respectivamente. Como o mesmo tempo de deposição e corrente foram usados para todas as amostras, o valor absoluto de Au depositado foi semelhante para todos os catalisadores.

7.2.2. ANÁLISE DE TEM

Os catalisadores sintetizados foram submetidos à análise de TEM, que permitiu a determinação do diâmetro médio das NPs metálicas. As micrografias e os histogramas com distribuição de tamanhos das NPs são mostrados na Figura 12. A análise mostrou NPs uniformemente distribuídas pelos suportes com diâmetros de $6,5 \pm 1,7$ nm, $6,4 \pm 2,1$ nm e $6,6 \pm 1,8$ nm para os catalisadores Au/**A0**, Au/**B1** e Au/**B2**, respectivamente. Os tamanhos similares obtidos para todos os catalisadores são uma indicação de que as condições de deposição por *magnetron sputtering* controlam o tamanho nas NPs, demonstrando que o uso desta técnica pode ser uma alternativa interessante para a geração de M-NPs de tamanho uniforme e bem distribuídas em suportes sólidos.

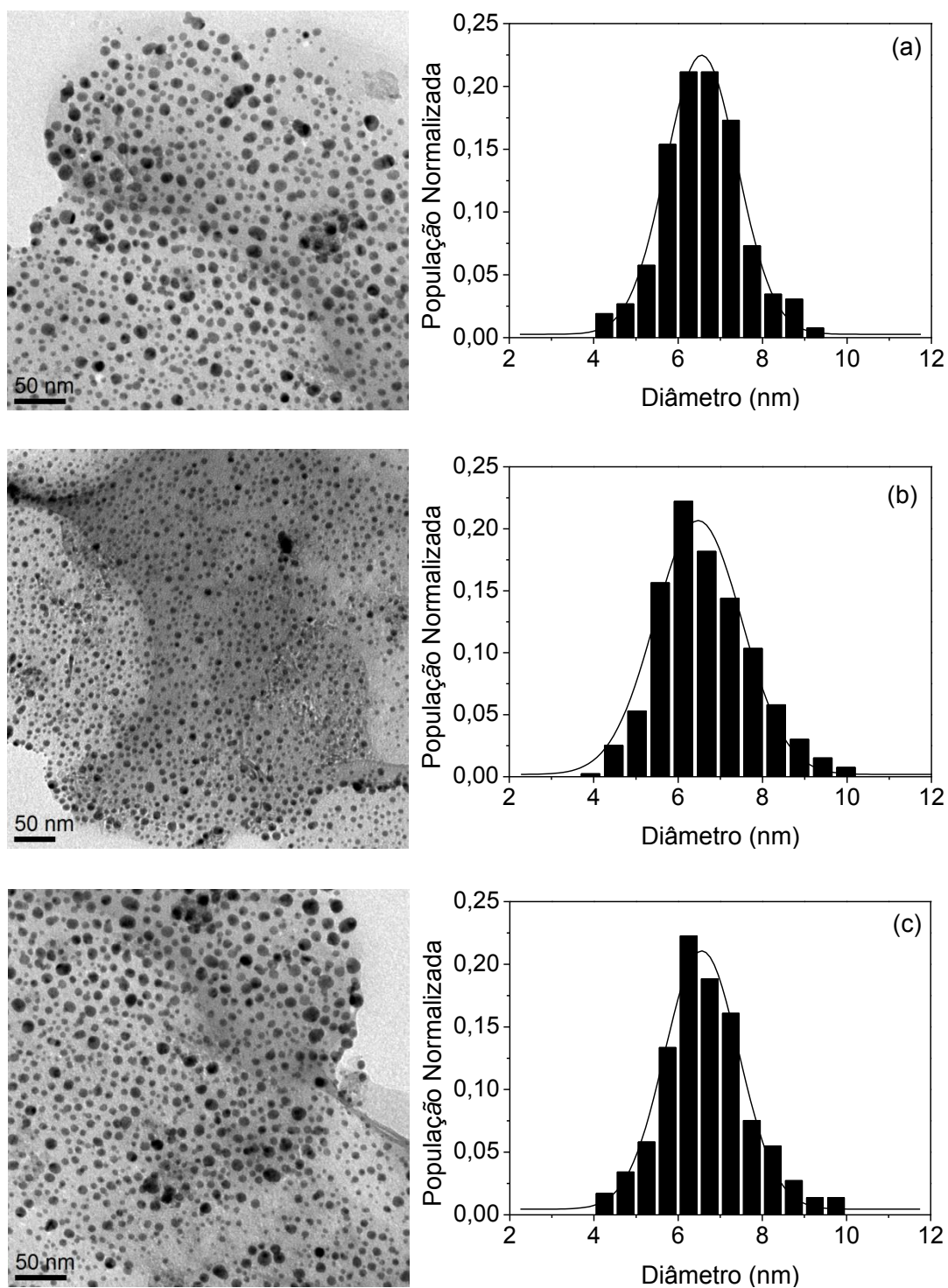


Figura 12. Imagens de TEM e histogramas dos catalisadores: (a) Au/A0, (b) Au/B1 e (c) Au/B2.

7.2.3. ANÁLISE DE RBS

Como é mostrado na Figura 13, os catalisadores sintetizados foram submetidos à análise de RBS para a verificação do perfil de profundidade das Au-NPs. Esta análise é usada

geralmente para medir a espessura de filmes e identificar impurezas superficiais e suas relativas profundidades (até 1 μm) em uma amostra.⁴⁹ É possível inferir que as Au-NPs estão localizadas na superfície externa dos suportes, entre 0 e 50 nm e com uma maior concentração em torno de 12 nm de profundidade.

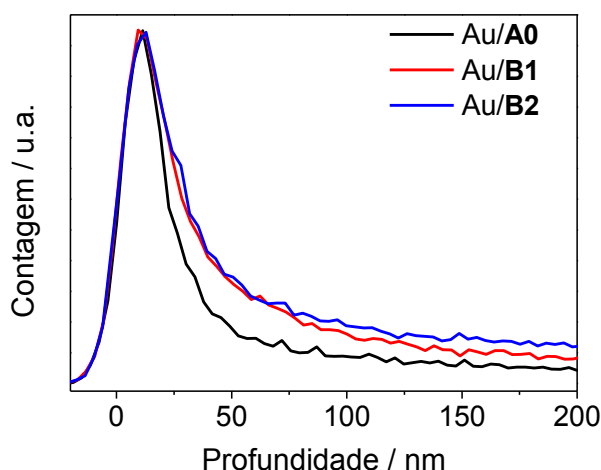


Figura 13. Perfil de profundidade das Au-NPs nos catalisadores Au/A0, Au/B1 e Au/B2.

7.3. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

Os catalisadores preparados foram testados na hidrogenação do terpineno (**1**), a fim de avaliar seu desempenho catalítico (atividade e seletividade). As reações foram realizadas sob condições previamente otimizadas (0,5 μmol de Au, terpineno/Au = 200, hexano, 50 bar de H_2 , 100 $^\circ\text{C}$ e 8 h). As atividades obtidas exibiram um comportamento com a seguinte ordem: $\text{TOF}_{\text{Au/A0}} > \text{TOF}_{\text{Au/B2}} > \text{TOF}_{\text{Au/B1}}$, como apresentado na Tabela 3. Pode-se notar que o catalisador sem LI apresenta a maior atividade, fato este que pode estar relacionado à presença majoritária das NPs na superfície do suporte, como mostrado na análise de RBS. Além disso, neste caso o suporte não possui LI imobilizado que poderia bloquear os sítios ativos do metal. Desta forma, assume-se que os sítios ativos devam ficar mais expostos para ocorrer a catálise. Enquanto isso, os catalisadores modificados alcançaram atividades mais baixas. Dentre os sistemas que contém LI pode-se observar ainda, que a catalisador que tem o ânion NTf_2^- é mais ativo frente ao que contém o ânion Cl^- .

8. AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Para produção dos catalisadores de Au suportados em alumina funcionalizada em escala industrial, num projeto piloto, foi realizada uma pesquisa dos valores dos reagentes empregados nas reações no catálogo da Sigma-Aldrich®.

8.1. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS PARA SÍNTESE DO LI (B)

Estão relacionados, na Tabela 4 os valores dos reagentes necessários para a síntese do LI utilizado (B). A análise de custos, neste caso, será feita de maneira a calcular o valor referente à quantidade desejada (1,0 g).

Tabela 4. Relação de reagentes e custos para síntese do LI (B).

Reagente	Quantidade	Valor	Valor para 1,0 g de LI
1-butil imidazol	25 g	R\$ 261,00	R\$ 4,02
(3-cloropropil)-trimetoxisilano	100 mL	R\$ 309,00	R\$ 1,56
Acetato de etila	2,5 L	R\$ 626,00	R\$ 12,52
TOTAL		R\$ 1.196,00	R\$ 18,10

8.2. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS PARA FUNCIONALIZAÇÃO DA ALUMINA E TROCA ANIÔNICA

Estão relacionados, nas Tabelas 5 os valores dos reagentes necessários para a funcionalização da alumina e para a troca do ânion Cl^- para o NTf_2^- . A análise de custo foi feita para a obtenção de 2,5 g de cada alumina funcionalizada (B1 e B2).

Tabela 5. Relação de reagentes e custos para a funcionalização das aluminas e troca aniônica.

Reagente	Quantidade	Valor	Valor para 5,0 g de suportes
Alumina	1 kg	R\$ 260,00	R\$ 1,30
CH ₃ CN	4 L	R\$ 1635,00	R\$ 10,22
LiNTf ₂	25 g	R\$ 878,00	R\$ 4,60
TOTAL		R\$ 2.773,00	R\$ 16,12

8.3. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS PARA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO

Para a reação de hidrogenação foi usado um reator do tipo System Multireactor Parr 5000, e seu preço estimado é de R\$ 60.000,00. Entretanto, esta reação pode ser realizada em um reator Fischer-Porter modificado contendo recipiente de aço inox para a utilização de altas pressões gasosas (R\$5.000,00). Estão relacionados, nas Tabelas 6 os valores dos reagentes necessários para a reação de hidrogenação do terpineno (**1**).

Tabela 6. Relação de reagentes e custos para a reação de hidrogenação.

Reagente	Quantidade	Valor	Valor para cada reação
Terpineno (1)	100 mL	R\$ 416,00	R\$ 0,07
Hexano	2 L	R\$ 597,00	R\$ 2,99
H ₂ ^[a]	7,2 m ³	R\$ 610,20	R\$ 1,00
TOTAL		R\$ 1623,20	RS 4,06

^[a] Cotação realizada pela empresa White Martins

8.4. CUSTO DE DEPOSIÇÃO

A deposição de M-NPs é feita em uma câmara de *sputtering* que tem formatação ilustrada na Figura 14, no qual (**5**) representa o sistema de vácuo, (**6**) o sistema de vácuo

primário, (7) a bomba turbomolecular, (8) o sistema hidráulico, (9) o sistema de acoplamento, (10) a fonte de vibração, (11) o cilindro de levantamento do porta-amostras, (12) o porta-amostras, (13) sistema de aquecimento, (14) os alvos de *sputtering*, (15) as válvulas e (16) os cilindros de gases.

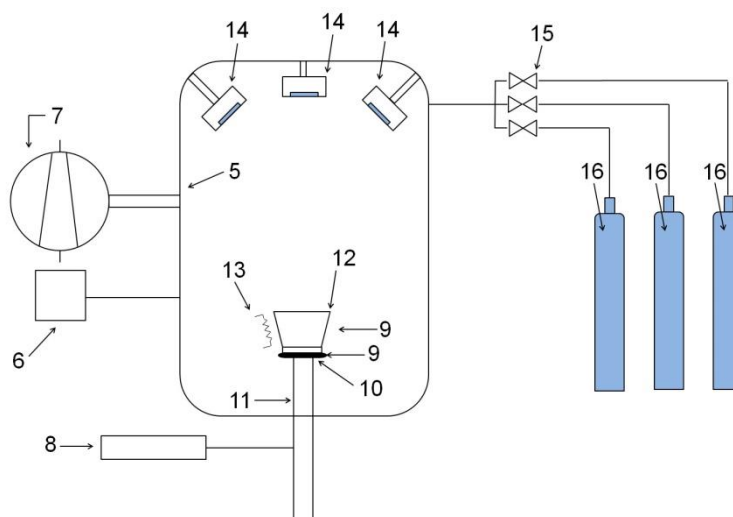


Figura 14. Projeto de câmara de *sputtering*.⁵⁰

Estão relacionados, na Tabela 7 os valores das matérias primas necessárias para a deposição de Au(0) pelo método de *magnetron sputtering*.

Tabela 7. Relação de matérias primas e custos para a deposição de Au.

Matéria Prima	Quantidade	Valor	Valor para cada deposição
Alvo de Au (99,99%)	110 g	R\$ 15.000,00	R\$ 1,36
TOTAL			R\$ 1,36

8.5. CUSTO TOTAL

Considerando as etapas de síntese do LI, de funcionalização da alumina, de troca aniônica e de reação de hidrogenação, o custo para a produção de 5,0 g de material é de: R\$

39,64, levando em consideração o investimento inicial referente aos reagentes, solventes e alvo de Au. O custo para a produção industrial de 5 kg de catalisador seria de R\$ 39.640,00. Não foi considerado neste cálculo o valor do reator ou da câmara de sputtering, visto que esta avaliação de custos foi feita somente para os produtos necessários para a síntese e não foi levado em consideração o custo dos equipamentos.

9. CONCLUSÕES

Foi demonstrado neste trabalho que NPs de Au podem ser facilmente depositadas pela técnica de *magnetron sputtering* sobre Al_2O_3 funcionalizada com LI. As partículas obtidas estavam distribuídas uniformemente sobre o suporte e apresentavam tamanhos semelhantes (6,4-6,6 nm), demonstrando a influência das condições de deposição na síntese das M-NPs.

A potencialidade de uso dos catalisadores sintetizados foi confirmada nas reações de hidrogenação seletiva do terpineno (**1**), considerando que boas atividades e seletividades foram alcançadas. Estes resultados demonstram que nanopartículas de ouro podem ser eficientes e seletivos catalisadores para reações de hidrogenação. Além disso, mostrou-se que a técnica de deposição física utilizada é vantajosa quando em comparação com as rotas químicas clássicas, pois é extremamente rápida, fácil e não utiliza nenhum reagente químico adicional – evitando a contaminação e geração de subprodutos no meio reacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jortner, J.; Even, U.; Goldberg, A.; Schek, I.; Raz, T.; Levine, R. D.; Energetics and Dynamics of Molecular Clusters. **Surf. Rev. Lett.**, 03, 263, 1996;
2. Dupont, J.; Scholten, J. D.; On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chem. Soc. Rev.**, 39, 1780–1804, 2010;
3. Hornyak, G. L.; Tibbals, H. F.; Dutta, J.; Moore, J. J.; **Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**. 2008;
4. Schulz, J.; Roucoux, A.; Patin, H.; Unprecedented efficient hydrogenation of arenes in biphasic liquid-liquid catalysis by re-usable aqueous colloidal suspensions of rhodium. **Chem. Commun.**, 535–536, 1999;
5. Reetz, M. T.; Lohmer, G.; Propylene carbonate stabilized nanostructured palladium clusters as catalysts in Heck reactions. **Chem. Commun.**, 1921–1922, 1996;
6. Gual, A.; Godard, C.; Castillon, S.; Claver, C.; Soluble transition-metal nanoparticles-catalysed hydrogenation of arenes. **Dalton Trans.**, 39, 11499-11512, 2010;
7. Migowski, P.; Dupont, J.; Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. **Chem. Eur. J.**, 13, 32-39, 2007;
8. Ma, Z.; Yu, J.; Dai, S.; Preparation of inorganic materials using ionic liquids. **Adv. Mater.**, 22, 261–285, 2010;
9. Zhang, B.; Yan, N.; Towards Rational Design of Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids. **Catalysts**, 3, 543-562, 2013;
10. Yuan, X.; Yan, N.; Katsyuba, S. A.; Zvereva, E. E.; Kou, Y.; Dyson, P. J.; A remarkable anion effect on palladium nanoparticle formation and stabilization in hydroxyl-functionalized ionic liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 14, 6026–6033, 2012;
11. Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. **Coord. Chem. Rev.**, 257, 17–18, 2468–2483, 2013;

12. Torimoto, T.; Okazaki, K.; Kiyama, T.; Sputter deposition onto ionic liquids: Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles. **Appl. Phys. Lett.**, 89, 243117, 2006;
13. Wender, H.; Gonçalves, R. V.; Feil, A. F.; Migowski, P.; Poletto, F. S.; Pohlmann, A. R.; Dupont, J.; Teixeira, S. R.; Sputtering onto Liquids: From thin films to nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, 115, 16362–16367, 2011;
14. Kelly, P. J.; Arnell, R. D.; Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, 56, 3, 159–172, 2000;
15. Wasa, K.; Kitabatake, M.; Adachi, H.; **Thin Films Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**, Springer, 2004;
16. Abe, T.; Tanizawa, M.; Watanabe, K.; Taguchi, A.; CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. **Energy Environ. Sci.**, 2, 315-321, 2009;
17. Luza, L.; Gual, A.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Chiaro, S. S. X.; Dupont, J.; “Imprinting” Catalytically Active Pd Nanoparticles onto Ionic-Liquid-Modified Al₂O₃ Supports. **ChemCatChem.**, 5, 2471 – 2478, 2013;
18. Van Doorslaer, C.; Wahlen, J.; Mertens, P.; Binnemans, K.; De Vos, D.; Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases. **Dalton Trans.**, 39, 8377–8390, 2010;
19. Mehnert, C. P.; Supported Ionic Liquid Catalysis. **Chem. Eur. J.**, 11, 50–56, 2005;
20. Riisager, a.; Wasserscheid, P.; Van Hal, R.; Fehrmann, R.; Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts. **J. Catal.**, 219, 452–455, 2003;
21. Foppa, L.; Dupont, J.; Scheeren, C. W.; Platinum nanoparticles supported on ionic liquid-modified-silica gel: hydrogenation catalysts. **RSC Adv.**, 4, 16583–16588, 2014;
22. Luska, K. L.; Julis, J.; Stavitski, E.; Zakharov, D. N.; Adamsa, A.; Leitner, W.; Bifunctional nanoparticle–SILP catalysts (NPs@SILP) for the selective deoxygenation of biomass substrates. **Chem. Sci.**, 5, 4895–4905, 2014;

23. Gelesky, M. A.; Scheeren, C. W.; Foppa, L.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Dupont, J.; Metal Nanoparticle/Ionic Liquid/Cellulose: New Catalytically Active Membrane Materials for Hydrogenation Reactions. **Biomacromolecules**, Vol. 10, No. 7, 1888-1893, 2009;
24. Hutchings, G. J.; Haruta, M.; A golden age of catalysis: A perspective. **Appl. Catal. A**, 291, 2-5, 2005;
25. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S.; Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **J. Catal.**, 115, 301-309, 1989;
26. Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N.; Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. **Chem. Lett.**, 405-408, 1987;
27. Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Webb, G.; Buchanan D. A.; Wells P. B.; Hydrogenation over Supported Gold Catalysts. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, 444b-445, 1973;
28. Hutchings, G. J., Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. **J. Catal.**, 96, 292-295; 1985;
29. Bond, G.C.; Gold: A relatively new catalyst. **Catal. Today**, 72, 5–9, 2002;
30. Haruta, M.; Daté, M.; Advances in the catalysis of Au nanoparticles. **Appl. Catal. A**, 222, 427–437, 2001;
31. Schimpf, S.; Lucas, M.; Mohr, C.; Rodemerck, U.; Brückner, A.; Radnik, J.; Hofmeister, H.; Claus, P.; Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. **Catal. Today**, 72, 63–78, 2002;
32. Mohr, C.; Hofmeister, H.; Claus, P.; The influence of real structure of gold catalysts in the partial hydrogenation of acrolein. **J. Catal.**, 213, 86–94, 2003;
33. Huang, D.; Liao, F.; Molesca, S.; Redinger, D.; Subramanian, V.; Plastic-Compatible Low Resistance Printable Gold Nanoparticle Conductors for Flexible Electronics. **J Electrochem. Soc.**, 150, 412-417, 2003;

34. Stuchinskaya, T.; Moreno, M.; Cook, M. J.; Edwards, D. R.; Russell, D. A.; Targeted photodynamic therapy of breast cancer cells using antibody-phthalocyanine-gold nanoparticle conjugates. **Photochem. Photobiol. Sci.**, 10, 822, 2011;
35. Dreaden, E. C.; Austin, L. A.; Mackey, M. A.; El-Sayed, M. A.; Size matters: gold nanoparticles in targeted cancer drug delivery. **Ther. Deliv.**, 3(4): 457–478, 2012;
36. Brown, S. D.; Nativo, P.; Smith, J-A.; Stirling, D.; Edwards, P. R.; Venugopal, B.; Flint, D. J.; Plumb, J. A.; Graham, D.; Wheate, N. J.; Gold nanoparticles for the improved anticancer drug delivery of the active component of oxaliplatin. **J. Am. Chem. Soc.**, 132, 4678–4684, 2010;
37. Singh, M.; Harris-Birtill, D. C. C.; Markar, S. R.; Hanna, G. B.; Elson, D. S.; Application of gold nanoparticles for gastrointestinal cancer theranostics: a systematic review. **Nanomed. Nanotechnol. Bio. Med.**, 11, 2083–2098, 2015;
38. Ahmad, R.; Griffete, N.; Lamouri, A.; Felidj, N.; Chehimi, M. M.; Mangeney, C.; Nanocomposites of Gold Nanoparticles@Molecularly Imprinted Polymers: Chemistry, Processing, and Applications in Sensors. **Chem. Mater.**, 27, 5464–5478, 2015;
39. Ahirwal, G.K.; Mitra, C.K.; Gold nanoparticles based sandwich electrochemical immunosensor. **Biosens. Bioelectron.**, 25, 2016–2020, 2010;
40. Ali, M. E.; Hashim, U.; Mustafa, S.; Che Man, Y. B.; Islam, Kh. N.; Gold Nanoparticle Sensor for the Visual Detection of Pork Adulteration in Meatball Formulation. **J. Nanomater.**, Volume 2012, Article ID 103607, 7 pages;
41. Zhou, W.; Gao, X.; Liu, D.; Chen, X.; Gold Nanoparticles for In Vitro Diagnostics. **Chem. Rev.**, 115, 10575–10636, 2015;
42. Afonso, A. S.; López, B. P.; Faria, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Herrero, M. M. H.; Sagués, A. X. R.; Costa, M. M.; Merkoçi, A.; Electrochemical detection of salmonella using gold nanoparticles. **Biosens. Bioelectron.**, 40, 121–126, 2013;
43. Larginho, M.; Baptista, P. V.; Gold and silver nanoparticles for clinical diagnostics — From genomics to proteomics. **J. Proteomics**, 75, 2811– 2823, 2012;
44. Cárdenas-Lizana, F.; Keane, M. A.; The development of gold catalysts for use in hydrogenation reactions. **J. Mater. Sci.**, 48, 543–564, 2013;

45. Farnetti, E.; Di Monte, R.; Kaspar, J.; **Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry**. v2;
46. Haumann, M.; Jakuttis, M.; Werner, S.; Wasserscheid, P.; Supported ionic liquid phase (SILP) catalyzed hydroformylation of 1-butene in a gradient-free loop reactor. **J. Catal.**, 263, 321–327, 2009;
47. Hatakeyama, Y.; Onishi, K.; Nishikawa, K.; Effects of sputtering conditions on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique. **RSC Adv.**, 1, 1815–1821, 2011;
48. Chi, Y. S.; Lee, J. K.; Choi, I. S.; Control of Wettability by Anion Exchange on Si/SiO₂ Surfaces. **Langmuir**, 20, 3024-3027, 2004;
49. Chu, W-K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A.; **Backscattering Spectrometry**. Academic Press, 1978;
50. Eberhardt, D.; Feil, A. F.; Dupont, J.; Gonçalves, R. V.; Teixeira, S. R.; Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI016120000265, data de depósito: 20/01/2012, título: "Equipamento e processo para deposição de materiais pulverizados em suportes particulados" , Instituição de registro:INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.