

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS
PGCIMAT

**Nanopartículas de ródio encapsuladas em sílica
utilizando líquidos iônicos e aplicação em reações de
hidrogenação**

MARCOS ALEXANDRE GELESKY

TESE DE DOUTORADO

Trabalho realizado no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS,
dentro do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PGCIMAT.

Porto Alegre, agosto de 2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PGCIMAT

**Nanopartículas de ródio encapsuladas em sílica utilizando
líquidos iônicos e aplicação em reações de hidrogenação**

TESE DE DOUTORADO

Por

MARCOS ALEXANDRE GELESKY

Msc. Químico-Industrial

Prof. Dr. Jairton Dupont, Instituto de Química, UFRGS, orientador.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza, Instituto de Química, PGCIMAT, UFRGS, examinador.

Prof^a. Dr.^a Raquel Santos Mauler, Instituto de Química, PGCIMAT, UFRGS, examinadora.

Prof^a. Dr.^a Giovanna Machado, Instituto de Química, UCS - Caxias do Sul, examinadora.

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, Instituto de Química, UFRGS, examinador.

Porto Alegre, agosto de 2008

“Pode ser que um dia deixemos de nos falar...

Mas, enquanto houver amizade,

Faremos as pazes de novo.

Pode ser que um dia o tempo passe...

Mas, se a amizade permanecer,

Um de outro se há-de lembrar.

Pode ser que um dia nos afastemos...

Mas, se formos amigos de verdade,

A amizade nos reaproximará.

Pode ser que um dia não mais existamos...

Mas, se ainda sobrar amizade,

Nascemos de novo, um para o outro.

Pode ser que um dia tudo acabe...

Mas, com a amizade construiremos tudo novamente,

Cada vez de forma diferente.

Sendo único e inesquecível cada momento

Que juntos viveremos e nos lembraremos para sempre.

Há duas formas para viver a sua vida:

Uma é acreditar que não existe milagre.

A outra é acreditar que todas as coisas são um milagre.”

Albert Einstein (1879-1955)

Tese dedicada à minha família

LISTAS DE TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O PERÍODO DA TESE

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

1. Gelesky, M. A.; Correia, R. R. B.; Magno, W. C; Morais, J.; Ebeling, G.; Dupont, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4588.
2. Fonseca, G. S.; Silveira, E. T.; Gelesky, M. A.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 847.
3. Bruss, A. J; Gelesky, M. A.; Machado, G.; Dupont, J. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *252*, 212.
4. Schrekker, H.S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont; J. J. *Colloid Interf. Sci.* **2007**, *316*, 189.
5. Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; dos Santos, J. H. Z.; Dupont, J. *Dalton Trans.* **2007**, 5549.
6. 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**, *Vol 1*, 291.
7. Schrekker, H.S.; Silva, D.O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Gonçalves, R. S. ; Dupont, J. J. *Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 426.

Trabalhos publicados em congressos

1. Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; dos Santos, J. H. Z.; Dupont, J. *Nanopartículas de Rh(0) encapsuladas em sílica gel utilizando líquidos iônicos e aplicação em reações de hidrogenação* **2007**, 14º Congresso Brasileiro de catálise, Porto de Galinhas, Pernambuco.
2. Silveira, E. T.; Scholten, J. D.; Stracke, M. P.; Gelesky, M. A.; Dupont, J. *Influência de líquidos iônicos na atividade catalítica de nanopartículas de Ir(0) na reação de hidrogenação do benzeno* **2007**, 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia.
3. Silveira, E. T.; Stracke, M. P.; Gelesky, M. A.; Dupont, J. *Synthesis y characterization of ruthenium nanoparticles in ionic liquids* XV Congresso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgânico **2007**, Tandil, Buenos Aires, Argentina.
4. Stracke, M. P.; Gelesky, M. A.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J.; Schrekker, H. S. *Nanopartículas de Ouro(0) Estabilizadas em Líquido Iônico: Modo de Estabilização e Coordenação do cátion de Imidazólio* **2007**, 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, Pernambuco.
5. Stracke, M. P.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Schrekker, C. M. L.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J.; Schrekker, H. S. *Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids* 12th Brazilian Meeting on Organic Synthesis **2007**, Itapema, Santa Catarina.
6. Sales, J. A. A.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Gelesky, M. A.; Alves, M. B. *Coassembly synthesis and characterization of highly dispersed gold nanoparticles* 6th Brazilian MRS Meeting, 28 de Outubro a 01 de novembro de **2007**, Natal, Rio Grande do Norte.
7. Machado, G.; Scheeren, C. W.; Gelesky, M. A.; Silveira, E. T.; Dupont, J. *Nanoparticles of Ruthenium, Rhodium and Platinum in Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Application* In: III Encontro da SBMat Brazilian MRS Meeting **2004**, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

8. Scholten, J. D.; Fonseca, G. S.; Silveira, E. T.; Gelesky, M. A.; Dupont, J. *Testes de seletividade para as reações de hidrogenação competitivas de compostos aromáticos catalisadas por nanopartículas de metais de transição* 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de catálise do Mercosul, 2005, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

Prêmio Petrobrás de Tecnologia



Gelesky, M. A.; Silveira, E. T.; Scheeren, C. W.; Fonseca, G. S. primeira edição do Prêmio Petrobras de Tecnologia **2005** – Categoria Refino e Petroquímica – Primeiro Lugar com o trabalho intitulado: *Nanopartículas de metais de transição em líquidos iônicos: síntese, caracterização e aplicação em reações de hidrogenação*.

Participação Internacional

Participação na **1º ESCUELA DE NANOPARTICULAS: FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES (Teoría y práctica demostrativa)**, realizado em el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía - INQUIMAE. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pabellon 2, Ciudad Universitaria, 29 de Mayo al 7 de Junio de **2006**, Buenos Aires, República Argentina .

Participação em Workshop

Participação na **II OFICINA DE APLICAÇÕES DE TÉCNICAS DE LUZ SÍNCROTON E MICROSCOPIA EM CATÁLISE HETEROGÊNEA**, Laboratório Nacional de luz Síncroton (LNLS), 23 de fevereiro de 2005, Campinas-SP.

Painel do Trabalho - Gelesky, M. A.; Machado, G.; Dupont, J. *Laser-Induced Fragmentation of Transition Metal nanoparticles in Ionic Liquids*.

Participação no **I WORKSHOP FRANCO-BRASILEIRO DE NANOTECNOLOGIA E QUÍMICA ORGANOMETÁLICA – I WORKSHOP FRANCO-BRÉSILIEN DE NANOTECHNOLOGIE ET CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE** – 28 de novembro a 03 de dezembro de **2007**, Maceió, Alagoas, Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço e dedico esta conquista principalmente a minha família pela ajuda e incentivo para conquistar este título. Dedico este esforço a minha mãe Avani que sempre procurou compreender a minha ausência e também ao meu pai José (em memória) por me orientar para seguir este caminho tão valioso. Ao meu irmão Sávio Arcanjo que sempre me incentivou nos estudos e que eu sirva de incentivo para as suas próprias conquistas.

Agradeço ao Prof. Dr. Jairton Dupont, pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e desenvolver a tese e pelo incentivo para ingressar na área de catálise. Agradeço, especialmente, pela convivência com todas as pessoas que conheci durante o período de pós-graduação.

Agradeço a grande contribuição do Prof. Dr. Günter Ebeling durante a realização da dissertação de mestrado e por suas intensas contribuições no laboratório.

Agradeço especialmente o professor Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pela co-orientação sobre catálise heterogênea e sol-gel.

Agradeço ao professor Dr. Henri Stephan Schrekker pelas contribuições sobre nanopartículas de ouro.

Agradeço à Dr.^a Giovanna Machado por sua enorme contribuição pela caracterização das nanopartículas e que geraram intensas discussões sobre o trabalho. Obrigado pela grande amizade e por todas as confraternizações organizadas por ela.

Agradeço a todos os professores que de uma forma ou outra, tive a oportunidade de conhecê-los como o Sérgio Teixeira (Durão), Roberto Fernando de Souza, Michèle Oberson de Souza, Paulo Fichtner, João Henrique Zimnoch dos Santos, Ricardo Rego, Adriano Monteiro, Reinaldo Gonçalves, Renato Cataluña, Ricardo Rosa, Silvio Pereira Dias.

Ao Mário Meneghetti e a Simoni Meneghetti pela oportunidade de poder continuar a pesquisa como pós-doutor no Instituto de Química da Universidade Federal de Alagoas.

Agradeço a supervisora do CENPES-PETROBRAS Sandra S. X. Chiaro pela colaboração e atenção durante o período de mestrado e doutorado.

Aos meus colegas do laboratório pelas intensas discussões durante este período e também pela convivência que levou ao meu amadurecimento durante este período de elaboração desta tese.

Agradeço aos pós-graduandos pela contribuição científica e pela permanente convivência, Alexandre Perez Umpierre, Glédison de Sousa Fonseca, Edson Tarabal Silveira (Tarabal), Carla Weber Scherren, Crestina Consorti (Gringa), Brenno Amaro, Marcelo Stracke, Cláudia Cassol, Fabrício Flores, Muriel Gamba, Jackson Scholten, Pedro Migowski, Dagoberto Silva, Flávio

Pavan, Alexandre Lápiz, Henri Schrekker, Josiel Domingos, Luciane, Martin. Pelo apoio, incentivo, sugestões, estímulo e encorajamento.

Aos alunos de iniciação-científica Alinne Bernd, Marcelo, Fernanda, Rodrigo Rossini.

Ao venezuelano Arnoldo Bruss e ao marroquino Nurridine Agelal pela oportunidade de conhecer outra cultura.

Aos amigos Luis Grendene (Neco), João Carlos Balbinot, Maria Regina Balbinot, Isadora Balbinot, Plinho Hertz, Marilu Hertz, Elaine Biondo, Mórel Mor (Neno) e Euclides Mor (Guga).

Ao pessoal do Centro de Microscopia Eletrônica principalmente a Cristiane Q. Lopes, Aline, Moema Vieira, Katiane, Carlos, Karine, Leandro e Carlos Roberto.

Agradeço aos doutorandos Daniel e Sabrina Madruga Nobre, e todos do laboratório k110.

Agradeço ao pessoal do laboratório k 206.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFRGS pela colaboração.

À PETROBRÁS, por acreditar e incentivar à pesquisa científica e tecnológica e em particular pela ajuda financeira concedida que viabilizasse este trabalho.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a minha formação.

MUITO OBRIGADO A TODOS.

ÍNDICE GERAL

LISTAS DE TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O PERÍODO DA TESE	v
AGRADECIMENTOS	viii
ÍNDICE GERAL	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ABREVIATURA E SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO E ESTRATÉGIA	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Líquidos iônicos	7
3.2. Nanopartículas de metais de transição	9
3.3. Preparação das sílicas funcionalizadas	16
3.3.1. Método grafting	16
3.3.2. Método sol-gel	16
3.4. Líquido iônico como solvente para a preparação de materiais inorgânicos mesoporosos.....	20
3.5. Líquido iônico suportado como precursor para a preparação de materiais inorgânicos mesoporos.....	28
3.6 Aplicações de líquidos iônicos confinados e suportados	32

4. PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1. Métodos gerais.....	36
4.2. Formação e isolamento das nanopartículas de Rh(0)	37
4.3. Preparação das sílicas	38
4.3.1 Método sol-gel.....	38
4.3.2 Método Grafting	39
4.4. Reações de hidrogenações de compostos insaturados: procedimentos gerais	40
4.5. Aparelhagem utilizada para preparação das nanopartículas de Rh(0), Rh(0)/SiO ₂ (método sol-gel e grafting) e testes catalíticos	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Análise Elementar	45
5.2. Análise Morfológica e Textural	56
5.3. Análise Estrutural	66
5.4. Testes Catalíticos	73
6. CONCLUSÕES	81
7. REFERÊNCIAS	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de preparação de líquidos iônicos derivados do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI^+). (Ref. ⁵⁷)	8
Figura 2. Modelos de estabilização das nanopartículas de metais de transição (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização estérea. (Ref. ⁶²)	11
Figura 3. Representação da barreira criada pela combinação eletrostática (“inorgânica”; $P_2W_{15}Nb_3O_{52}^{9-}$) e estérea (“orgânica”; Bu_4N^+) para a estabilização de duas partículas de metais de transição (M) resultantes da associação entre a componente do polioxoânion e a componente do cátion tetrabutilamônio. (Ref. ⁶⁵)	12
Figura 4. Espectro de fotoelétrons de Rh($3d_{5/2}$) para amostras a) $[Rh(0)]CF_3SO_3$, b) $[Rh(0)]PF_6$ e c) $[Rh(0)]BF_4$ preparadas pela redução do precursor $[Rh(cod)Cl]_2$ nos respectivos líquidos iônicos BMI. CF_3SO_3 , BMI. PF_6 e BMI. BF_4 . (Ref. ⁷⁰)	14
Figura 5. Reação de hidrólise para precursores inorgânicos.	16
Figura 6. Reação de hidrólise do precursor inorgânico durante a catálise ácida.	17
Figura 7. Reação de hidrólise do precursor inorgânico durante a catálise básica.	17
Figura 8. Reações de condensação após as espécies hidrolisadas.	18
Figura 9. Imagens de MET mostrando a morfologia e estrutura de sílica lamelar, super microporosa pela técnica sol gel a 40 °C para $[C_nMIM]Cl$ (a) n =10; (b) n = 14; (c) n = 16 e (d) n = 18. Escala da barra igual a 50 nm. (Ref. ³¹)	21
Figura 10. Imagem de MET para sílica preparada com $[C_nMIM]Cl$ (n =16) com a temperatura de 90°C pela técnica sol gel. Escala da barra é igual a 50 nm. (Ref. ³¹)	22
Figura 11. Ilustração esquemática mostrando as interações entre moléculas e formação do canal de sílica. É evidenciado o mecanismo π - π stack proposto e as interações paralelas dos anéis de imidazólio, as pontes de hidrogênio entre o ânion e o grupo silanol. (Ref. ²⁵)	23
Figura 12. Ilustração da síntese líquido iônico confinado em sílica gel com e sem complexos metálicos. (Ref. ²⁹)	24
Figura 13. Espectro de DRIFTS do líquido iônico antes de depois do confinamento: a) BMI. BF_4 ; b) 8% BMI. BF_4 /sílica gel; c) 17% BMI. BF_4 /sílica gel; d) 53% BMI. BF_4 /sílica gel; e) 53% BMI. BF_4 /sílica gel. (Ref. ⁴²)	25
Figura 14. Imagens de MEV de sílica sintetizada 1 : 1 (BMI.Cl – metanol) (a) 0,25 mL LI/0,25 mL metanol; (b) 0,75 mL LI/0,75 mL metanol; (c) 1,0 mL LI/ 1,0 mL metanol e (d) 1,25 mL LI/1,25 mL metanol. (Ref. ⁸²)	26
Figura 15. Esferas de sílica com diferentes morfologias: a) sintetizada pela hidrólise do TMOS a 50°C por 1 hora com solução aquosa de HCl (0,25 M); b) sintetizada pela hidrólise do TMOS a 50°C por 1 hora com solução aquosa de HCl (0,1 M) e c) sintetizada pela hidrólise do TMOS a 50°C por 5 minutos com solução aquosa de HCl (0,25 M). (Ref. ⁸³)	26
Figura 16. Mecanismo para a formação da rede de sílica no líquido iônico. (Ref. ⁸⁴)	27
Figura 17. Imobilização de líquido iônico: a) via ânion, b) cátion ou como c) fase líquida suportada. (Ref. ⁵⁰)	28
Figura 18. Imobilização de líquido iônico com anion cloro aluminato. (Ref. ²⁷)	28
Figura 19. Preparação da sílica 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)-imidazólio contendo complexos metálicos (MCl_2 , M = metal). (Ref. ⁴)	29
Figura 20. Preparação de líquido iônico suportado. (Ref. ⁴⁴)	30
Figura 21. Imobilização de espécies iônicas sob a superfície de sílica mesoporosa nanoestruturada. (Ref. ⁸⁵)	30
Figura 22. Estrutura molecular do composto: A) cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio e B) hexacloro de rutênio de 1-hexadecil-3-metilimidazólio. (Ref. ⁴⁶)	31
Figura 23. Sistema catalítico SILP para a preparação de iodeto de ródio em fase líquida suportado em sílica (tipo Monsanto). (Ref. ⁸⁶)	32
Figura 24. Líquido iônico confinado contendo complexo de ródio suportado na superfície da sílica gel. (Ref. ⁸⁷)	33

Figura 25. Esquema proposto para o ancoramento das nanopartículas de Rh(0) sobre a superfície de sílica. (Ref. ⁹¹)...	34
Figura 26. Preparação de Rh(0)/SiO ₂ pela via ácida (1) pelo método sol-gel	38
Figura 27. Preparação de Rh(0)/SiO ₂ pela via básica (2) pelo método sol-gel	39
Figura 28. Preparação de Rh(0)/SiO ₂ pelo método grafting (3)	40
Figura 29. Esquema utilizando na preparação dos materiais e testes catalíticos: A) Reator Fischer-Porter e B) Sistema reacional.....	41
Figura 30. Sistema utilizado para a preparação dos catalisadores e as reações de hidrogenação catalítica. (Ref.).....	41
Figura 31. Esquema de preparação das nanopartículas de Rh(0) e o encapsulamento na sílica (SiO ₂), pelo método sol-gel utilizando o líquido iônico BMI.BF ₄	44
Figura 32. Esquema de preparação das nanopartículas de Rh(0) pelo método grafting utilizando o líquido iônico BMI.BF ₄	44
Figura 33. A) Micrografia eletrônica de varredura e B) espectro de dispersão de energia EDX de uma amostra de Rh(0)/SiO ₂ preparada pelo método sol-gel em meio ácido.....	46
Figura 34. Micrografia eletrônica de varredura (esquerda) e mapeamento dos elementos químicos (direita) mostrando nanopartículas de Rh(0)/SiO ₂ preparadas pelo método sol-gel via ácida (A e B); idem para método sol-gel via alcalina (C e D); e idem para método grafting (E e F).....	47
Figura 35. Relação elemental Rh/Si obtida por análise de EDX de amostras de Rh(0)/SiO ₂ preparadas A) pelo método sol-gel via ácida (Rh/Si = 0,0042±0,0006), B) pelo método sol-gel via alcalina (Rh/Si = 0,011±0,002) e C) pelo método grafting (Rh/Si = 0,19±0,01)	49
Figura 36. Aproximação da dispersão sobre os pontos de Rh/Si obtido por EDX para amostras preparadas pelo método sol-gel e pelo método grafting	50
Figura 37. Difratoograma de raios X de pó de nanopartículas de Rh(0) preparadas por redução por hidrogênio (4 atm, 75 °C) de RhCl ₃ .3H ₂ O disperso em BMI.BF ₄ . Os picos estão identificados pelos índices de difração referente à estrutura do Rh metálico.	51
Figura 38. A) Difratoograma de raios X de pó de uma amostra de Rh(0)/SiO ₂ preparada pelo método sol-gel via ácida com o líquido iônico BMI.BF ₄ : os planos de difração em 2θ = 41° e 2θ = 47° referentes aos planos (111) e (200), respectivamente, do Rh metálico e apresentam-se com intensidade relativa muito baixa. B) Difratoograma de uma amostra mais enriquecida preparada pelo mesmo procedimento, onde os mesmos planos de difração aparecem com mais intensidade.....	52
Figura 39. Espectro completo de energia dos íons He ⁺ espalhados por uma amostra de Rh(0)/SiO ₂ obtido pelo método sol-gel. Encontram-se identificados os sinais correspondentes as energias dos elementos constituintes na superfície. ...	53
Figura 40. Seções correspondentes à localização e número de contagens de Si (A) e Rh (B) de um típico espectro de Rh(0)/SiO ₂ pela análise por RBS	53
Figura 41. Isoterma de adsorção de Rh(0) na matriz de sílica por análise de RBS	54
Figura 42. Micrografia eletrônica de varredura de Rh(0)/SiO ₂ preparado com BMI.BF ₄ pelo método sol-gel em: A) meio ácido; B) meio alcalino; C) meio ácido sem nanopartículas e D) meio alcalino com amostra preparada na forma de pastilha	57
Figura 43. A) Microscopia eletrônica de transmissão e B) histograma de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas de Rh(0) obtidas pela redução por hidrogênio (4 atm) de RhCl ₃ .3H ₂ O disperso em BMI.BF ₄ , a 75 °C durante 1 hora. O diâmetro de partícula encontrado foi de (4,8±1,1) nm.....	58
Figura 44. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET) de nanopartículas de Rh(0) preparadas em BMI.BF ₄ , 75 °C, H ₂ (4 atm), 1 hora de redução.	59

Figura 45. EDX de nanopartículas de Rh(0) preparadas em BMI.BF ₄ , 75 °C, H ₂ (4 atm), 1 hora de redução.	60
Figura 46. A) Microscopia eletrônica de transmissão e B) histograma de distribuição de diâmetro médio do catalisador Rh(0)/SiO ₂ preparado em condição ácida. O diâmetro de partícula de ródio encontrado foi de (4,1±0,6) nm.....	60
Figura 47. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET) de nanopartículas de Rh(0)/SiO ₂ preparado em condição ácida utilizando BMI.BF ₄	61
Figura 48. EDX de nanopartículas de Rh(0)/SiO ₂ preparadas com BMI.BF ₄ em condição ácida.	62
Figura 49. Microscopia eletrônica de transmissão de amostras de Rh(0)/SiO ₂ preparadas pelo método sol-gel e método grafting mostrando apenas a morfologia da sílica: A) em condição ácida com nanopartículas de Rh(0), B) em condição ácida sem as nanopartículas e C) SiO ₂ pelo método grafting com nanopartículas de Rh(0).	62
Figura 50. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET) de sílica (SiO ₂) preparada pelo método sol-gel em condição ácida utilizando BMI.BF ₄	63
Figura 51. A) Microscopia eletrônica de transmissão e B) histograma de distribuição de diâmetro médio de amostras de SiO ₂ preparadas pelo método sol-gel em condição básica mostrando apenas a morfologia da sílica.	64
Figura 52. A) Microscopia eletrônica de transmissão e B) histograma de distribuição de diâmetro médio de amostras de Rh(0)/SiO ₂ preparadas pelo método sol-gel em condição básica mostrando a morfologia das nanopartículas de Rh(0).....	65
Figura 53. Espectro no infravermelho do líquido iônico BMI.BF ₄	67
Figura 54. Espectro no infravermelho para amostras preparadas com o líquido iônico BMI.BF ₄ : A) Rh(0)/SiO ₂ /HF e B) Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH.	69
Figura 55. Espectro no Infravermelho da amostra preparada com BMI.BF ₄ em condição ácida: (A) após a reação de síntese, (B) após extração (acetona) e (C) calcinação 450°C/6 horas	70
Figura 56. Reflectância difusa (DRIFTS) de amostras: A) Rh(0)/SiO ₂ /HF e B) Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH.	71
Figura 57. Análise de TGA de amostra Rh(0)/SiO ₂ preparada com BMI.BF ₄ em condição ácida.	72
Figura 58. Reação de conversão de cicloexeno (-●-), 1-hexeno (-■-) e 1-deceno(-◆-) com partículas Rh(0)/SiO ₂ preparadas com BMI.BF ₄ em condição ácida (HF).	73
Figura 59. Reação de conversão de 1-deceno a decano com partículas Rh(0)/SiO ₂ preparadas em condição ácida (HF) com BMI.BF ₄ (-●-) ou BMI.PF ₆ (-■-).	74
Figura 60. Reação de conversão de 1-deceno a decano com partículas Rh(0)/SiO ₂ sintetizada em BMI.PF ₆ (-●-) e ou BMI.BF ₄ (-■-) preparadas em condição básica (NH ₄ OH).	74
Figura 61. Reação de conversão de benzeno a cicloexano utilizando partículas de Rh(0)/SiO ₂ (obtidas pelo método grafting) (-■-) e nanopartículas Rh(0) (-▲-) redispersas no próprio substrato.	75
Figura 62. Reações de recargas para reações de hidrogenação do benzeno por nanopartículas de Rh(0) que foram reduzidas sobre SiO ₂ (MS 3030) em BMI.BF ₄ pelo método grafting. Reação(-●-), primeira recarga (-■-), segunda recarga (-▲-) e terceira recarga (-▼-).	76
Figura 63. Recargas de 1-deceno sobre o sistema catalítico Rh(0)/SiO ₂ preparado em condição ácida (HF) com BMI.BF ₄	78
Figura 64. A) Microscopia eletrônica de transmissão de amostras de Rh(0)/SiO ₂ preparadas pelo método sol-gel em condição ácida e B) histograma de distribuição de diâmetro médio das nanopartículas dessa micrografia, com diâmetro de (5±1) nm. C) Micrografia das mesmas nanopartículas de após dez recargas de 1-deceno e D) correspondente histograma de distribuição de tamanho, com diâmetro de (5±1) nm.....	79
Figura 65. Reação de conversão de 1-deceno a decano com partículas Rh(0)/SiO ₂ preparadas em condição ácida (HF) em BMI.BF ₄ com extração (-■-) e sem extração (-●-) com acetona.	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	7
Tabela 2. Energia de ligação para amostras de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas nos três líquidos iônicos a partir do precursor [Rh(cod)Cl] ₂ . Contribuições de ligações Rh-Rh e Rh-O sobre a superfície (%)......	15
Tabela 3. Precursor inorgânico e espécies iônicas utilizadas.	31
Tabela 4. Teor dos elementos encontrados por EDX para amostras preparadas pelo método sol-gel (vias ácida e alcalina) e pelo método <i>grafting</i>	48
Tabela 5. Percentual de Rh(0) determinado por RBS para amostras de Rh(0)/SiO ₂ preparadas pelo método <i>grafting</i> . ..	54
Tabela 6. Percentual do Rh sobre a sílica por RBS para amostras de Rh(0)/SiO ₂ preparadas pelo método sol-gel.....	55
Tabela 7. Resultados de análise elementar por CHN para as amostras Rh(0)/SiO ₂ preparadas em meio ácido com HF e HCl e em meio alcalino com NH ₄ OH nos líquidos iônicos BMI.PF ₆ e BMI.BF ₄	56
Tabela 8. Área específica(<i>S_{BET}</i>), volume de poro (<i>V_p</i>) e diâmetro médio (<i>d_p</i>) de poro das sílicas suportadas com ou sem nanopartículas metálicas de Rh(0).....	66
Tabela 9. Atribuições moleculares das bandas vibracionais e os respectivos tipos de ligações determinados por espectroscopia no infravermelho para o líquido iônico BMI.BF ₄ , para Rh(0)/SiO ₂ preparado por via ácida e para Rh(0)/SiO ₂ preparado por via básica.	68
Tabela 10. Hidrogenação de compostos insaturados utilizando Rh(0)/SiO ₂ , somente nanopartículas de Rh(0), catalisador comercial Rh/C (5%) e catalisadores apresentados na literatura, redispersos no substrato.	77

ABREVIATURA E SÍMBOLOS

TEOS - traetóxido de silício

TMOS – tetrametóxido de silício

SILP – líquido iônico em fase líquida confinado em sólido

LIs – líquidos iônicos

NPs – nanopartículas

HCS - hidrocarbonetos

BMI.Cl – líquido iônico cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

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

BMI.PF₆ - líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.CF₃SO₃ - líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

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

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

EMI.BF₄ - líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-etil-3-metilimidazólio

Rh(0) - nanopartículas de ródio no estado de oxidação zero

[Rh(0)]BF₄ - nanopartículas de ródio preparadas no líquido iônico BMI.BF₄

[Rh(0)]PF₆ - nanopartículas de ródio preparadas no líquido iônico BMI.PF₆

[Rh(0)]CF₃SO₃ - nanopartículas de ródio preparadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃

MET - microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

HR-TEM - microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

DRX - difração de raios X de pó

XPS - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SERS - Espectroscopia de espalhamento raman melhorado

BET – adsorção-dessorção de nitrogênio, método para calcular área específica.

EDX - Espectroscopia emissão de raios X por dispersão de energia

EXAFS - espectroscopia de absorção de raios X

AFM - microscopia de força atômica

RBS – espectroscopia *Rutherford backscattering*

STM - microscopia de varredura de tunelamento

IV – espectroscopia no infravermelho

DRIFTS – espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

COD – 1,5-ciclooctadieno

Rh/C - catalisador de ródio suportado sobre carvão

TOF (min⁻¹) - (frequência de rotação) - $\frac{[subst.]}{catal.xtempo}$ - mol substrato formado por mol de catalisador por tempo.

TGA – Análise Termogravimétrica

m/m % - concentração em massa

RESUMO

Neste trabalho descreve-se uma rota de preparação de nanopartículas de ródio (4 nm diâmetro médio) dispersas no líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e suportadas na rede de sílica pelos métodos sol-gel e *grafting*. Na preparação pelo método sol-gel (ácido ou básico) obteve-se materiais com diferentes quantidades de líquido iônico encapsulado e diferente morfologia da matriz de sílica. A quantidade de ródio suportado nos xerogéis resultantes foi (0,1% m/m). A condição ácida de preparação resultou em sílica com maior quantidade de líquido iônico encapsulado e com diâmetro de poro maior, podendo ser considerada como responsável pela atividade catalítica observada na hidrogenação de alcenos. A alta quantidade de líquido iônico incorporado pode ser importante para garantir a estabilidade das nanopartículas.

O material catalítico preparado pelo método sol-gel pode ser recuperado por decantação e reutilizado por 10 vezes sem perda da atividade catalítica. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do catalisador isolado depois de dez recargas mostraram que o material recuperado não apresentou sinais aparentes de aglomeração. A combinação (líquido iônico encapsulado/nanopartículas de ródio/sílica) exibe um excelente efeito sinérgico que aumenta a atividade catalítica e a robustez das nanopartículas de ródio para hidrogenação. Todos os sistemas suportados preparados foram mais ativos do que nanopartículas isoladas.

ABSTRACT

This work describes a route of preparation of rhodium nanoparticles (4 nm mean diameter) dispersed in an ionic liquid (1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) and supported within a silica network, prepared by the sol-gel method and grafting method. The sol-gel preparation method (acid or basic) gives materials with different contents in encapsulated ionic liquid and different silica morphology. The rhodium content in the resulting xerogels was (0.1 wt%). However, acidic conditions afforded higher contents of encapsulated ionic liquid and xerogels with larger pore diameters, which could be considered as responsible for the higher catalyst activity in hydrogenation of the alkenes.

The catalytic material prepared by the sol gel method can be recovered by simple decantation and re-used at least ten times without any significant loss in catalytic activity. Transmission electron microscopy (TEM) of the catalyst isolated after ten recharges showed that the recovered material did not present apparent signs of agglomeration. The combination (ionic liquid/rhodium nanoparticles/silica) exhibits an excellent synergistic effect that enhances the activity and robustness of the rhodium hydrogenation catalysts. All the supported systems were more active than isolated rhodium nanoparticles for the hydrogenation of alkenes.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação por parte da sociedade com relação à legislação envolvendo questões ambientais, levou a indústria química a buscar novas alternativas tecnológicas para reduzir os teores de poluentes emitidos para a atmosfera e para os recursos hídricos. O desenvolvimento tecnológico observado na indústria petroquímica e de refino tem avançado significativamente desde a segunda metade do século XX, particularmente, a partir de 1970. Isso se deve em grande medida à necessidade de adequação às normas de proteção ambiental, as quais têm sistematicamente reduzido os níveis permitidos de emissão de poluentes.

Dentro desse contexto, o desenvolvimento e o aprimoramento de processos catalíticos representam uma linha de pesquisa que envolve uma significativa parcela dos recursos humanos e financeiros destinados pelo governo e pela iniciativa privada aos órgãos de pesquisa. Sendo assim, a procura por catalisadores heterogêneos mais ativos e seletivos é um assunto que desperta grande interesse na comunidade científica já que esses materiais apresentam alta estabilidade, podem ser reutilizados, facilmente separados dos produtos e também demonstram um grande potencial para a sua aplicação industrial.¹⁻⁶

A síntese de nanopartículas de metais de transição (Rh, Ir, Ru, Pt, Pd, Ni) estabilizadas por líquidos iônicos (LIs) derivados do cátion dialquilimidazólio⁷⁻¹⁴ é uma linha de pesquisa desenvolvida no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS há mais de uma década. LIs são, por definição, estruturas essencialmente iônicas com ponto de fusão inferior a 100 °C, dos mais simples são aqueles à base de amônio quaternário, usualmente constituídos de cadeias de carbonos lineares ligadas ao átomo de nitrogênio. Os LIs mais utilizados são aqueles formados por ânions poliatômicos e por cátions piridínio ou imidazólio. Esses últimos são os mais difundidos devido à maleabilidade de suas propriedades físicas em função da escolha dos ânions e cadeias alquílicas.¹⁵⁻²¹ É reconhecido que os LIs derivados do cátion dialquilimidazólio apresentam estruturas altamente organizadas no estado sólido, líquido e gasoso, devido às interações intermoleculares, que lhes conferem um caráter supramolecular.²²⁻²³ Estudos teóricos confirmam a formação de sub-regiões polares e apolares dentro da estrutura principal de LIs do cátion imidazólio, e a essa propriedade é atribuída a capacidade desses LIs em estabilizar o crescimento de nanopartículas. Não se observa estabilidade termodinâmica das nanopartículas preparadas em líquidos iônicos, sobretudo quando submetidas às condições reacionais dos processos catalíticos mais comuns, como hidrogenação de hidrocarbonetos (HCs) insaturados, em que ocorre a sua aglomeração.

Uma alternativa para contornar esse problema é a imobilização das nanopartículas sobre suportes inorgânicos, que pode ser uma estratégia capaz de efetivamente evitar sua aglomeração. A incorporação de nanopartículas em sílica pelos métodos sol-gel e *grafting* são exemplos, e líquidos iônicos podem ser usados como aditivos para a preparação da sílica. O método sol-gel tem sido utilizado, entre outras aplicações, para obtenção de materiais híbridos com componentes orgânicos e inorgânicos.^{24-29,33-34} A utilização de LIs derivados do cátion imidazólio no processo permite a formação de uma matriz sólida com porosidade, cavidades ou canais de tamanhos moduláveis, a qual poderia servir como matriz de catalisadores heterogêneos. Nesse caso, o LI pode participar da formação da matriz, formando cavidades capazes de regular o acesso de diferentes espécies aos sítios ativos na camada de LI.³⁵⁻³⁷

Apesar do método sol-gel não permitir um controle eficiente das propriedades físicas da matriz de sílica, como por exemplo, sua área específica, tamanho, volume e distribuição dos poros, o processo pode ser útil para incorporar nanopartículas de Rh(0) que foram preparadas em LIs.³⁸⁻⁴² É possível modular as propriedades catalíticas dos catalisadores heterogêneos preparados pela incorporação de catalisadores homogêneos e/ou nanopartículas sobre sílica pelo método sol-gel.⁴³ Um exemplo bem sucedido da aplicação dessa estratégia é o catalisador de ródio sobre uma camada de líquido iônico suportado sob sílica e aplicado para a reação de hidroformilação de 1-hexeno e reações de hidrogenação de compostos insaturados.⁴⁴ Outro exemplo envolve a suspensão coloidal de nanopartículas de ródio preparada anteriormente pela redução de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na presença de surfactante e posteriormente confinada em sílica resultando em nanopartículas com diâmetro médio entre 2,4 e 5 nm.⁴⁵ Sílica mesoporosa hexagonal foi sintetizada na presença do líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio e hexacloreto de rutênio de 1-hexadecil-3-metilimidazólio em condições ácidas e básicas e o mecanismo de interação do *template* (líquido iônico) com a superfície da sílica foi proposto.⁴⁶ Nanopartículas de ródio metálico foram incorporadas em sílica MCM-41 e após tratamento de redução com hidrogênio obtiveram-se nanopartículas com diâmetro entre 2 e 3 nm controladas pela porosidade do suporte.⁴⁷ Nanopartículas de ródio foram incorporadas em sílica SBA-15 e se demonstraram ser ativas em reações de oxidação, hidrogenação, reações ácidas, hidroformilação, remoção de poluentes e redução de compostos aromáticos em óleos. Normalmente, o ródio metálico é obtido pela incorporação do complexo metálico na matriz de sílica com redução *in situ* sendo esperado que o crescimento das nanopartículas fique limitado ao confinamento no poro do canal. A inclusão de nanopartículas metálicas em sílica mesoporosa é interessante porque esses sistemas sólidos são importantes para reações catalíticas como Fischer-Tropsch e hidrogenação seletiva.

Nanopartículas de metais de transição preparadas em LIs são apenas cineticamente estáveis⁴⁸⁻⁴⁹, sofrendo aglomeração quando submetidas às condições reacionais dos processos catalíticos, refletindo na diminuição de suas propriedades catalíticas. A associação dos métodos de preparação de nanopartículas metálicas e de preparação de matrizes de sílica, utilizando LIs, é uma alternativa para síntese de catalisadores capazes de atuarem com bom desempenho em processos na indústria química.⁵⁰⁻⁵¹ Esse trabalho visa confinar as nanopartículas de Rh(0) preparadas em LIs em matriz de sílica e manter a atividade catalítica frente a reações de hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados.

2. OBJETIVO E ESTRATÉGIN

O objetivo geral deste trabalho foi o de investigar as potencialidades e limitações do método de imobilização de nanopartículas de Rh(0) sobre sílica na presença de líquidos iônicos, ativos na hidrogenação de olefinas e aromáticos. Para isto, foi desenvolvido um protocolo de preparação de nanopartículas de Rh(0) suportadas em sílica (SiO₂), utilizando líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio como o tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) ou hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) como agente para a formação da matriz de sílica (caso do método sol-gel) e estabilização das nanopartículas, preparadas previamente, a fim de obter catalisadores heterogêneos de melhor desempenho catalítico.

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desse trabalho foi dividida em três etapas: a) preparação dos catalisadores Rh(0)/SiO₂ pelos métodos sol-gel e *grafting*, b) caracterização dos sistemas suportados e c) avaliação dos catalisadores em reações de hidrogenação de aromáticos e olefinas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Líquidos iônicos

Líquidos iônicos (LIs) ou sais fundidos podem ser definidos como eletrólitos compostos inteiramente por íons, são líquidos próximos a temperatura ambiente e apresentam fracas interações interiônicas, baixa energia do retículo cristalino, densidades elevadas, baixa pressão de vapor, miscibilidade parcial com solventes aromáticos e são imiscíveis com alguns solventes orgânicos, tais como alcanos.¹⁵⁻²¹ Normalmente, os líquidos iônicos são usados como solventes para solubilizar compostos homogêneos e transpor esses catalisadores para sistemas bifásicos para serem aplicados em reações orgânicas. Oferecem a vantagem de combinar catálise homogênea e heterogênea em um mesmo sistema.⁵²⁻⁵⁶ Esses sistemas apresentam vantagens como reutilização da fase catalítica e fácil separação dos produtos formados.

Dentre os vários líquidos iônicos destacam-se aqueles derivados da combinação do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com ânions fracamente coordenantes. São ideais como agentes imobilizantes para vários precursores catalíticos homogêneos de metais de transição clássicos.

Os ânions destes líquidos iônicos apresentam diferentes propriedades coordenantes, que seguem a seguinte ordem $\text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.²² Uma característica peculiar destes líquidos iônicos é a grande variação de suas propriedades físico-químicas, tanto em função da natureza do ânion presente, como dos substituintes alquila do anel imidazólio (Tabela 1).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃.

X	η_{30}^{a} (P)	ρ_{30}^{b} (g.mL ⁻¹)	k_{60}^{c} (Scm ⁻¹) 10 ⁻²	T ^d (°C)
BF ₄ ⁻	2.33	1.15	0.864	-82
PF ₆ ⁻	3.12	1.37	0.656	-61
CF ₃ SO ₃ ⁻	0.9 (20°C)	1.29 (20°C)	0.37 (20°C)	16

a) η_{30} =viscosidade; b) ρ_{30} =densidade a 30°C; c) k_{60} = condutividade elétrica a 60°C; d) transição vítrea.

Nosso grupo de pesquisa introduziu líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio usados para preparação e estabilização de nanopartículas de [Ir(0), Rh(0), Pt(0), e Ru(0)], abrindo uma enorme área de pesquisa.⁷⁻¹³

A reação de alquilimidazólio com alquilsulfonato a temperatura ambiente permite a formação de alcanosulfonato de 1,3-dialquilimidazólio como sólido cristalino com alto rendimento e pureza (Figura 1). O ânion alcanosulfonato pode ser facilmente substituído por outros ânions (PF_6^- , BF_4^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) pela simples reação do sal ou ácido em água a temperatura ambiente com posterior extração e filtração em coluna com alumina básica. Após extração do solvente obtêm-se líquido iônico com alta pureza (99,4%) e rendimento entre 80-95%.⁵⁷

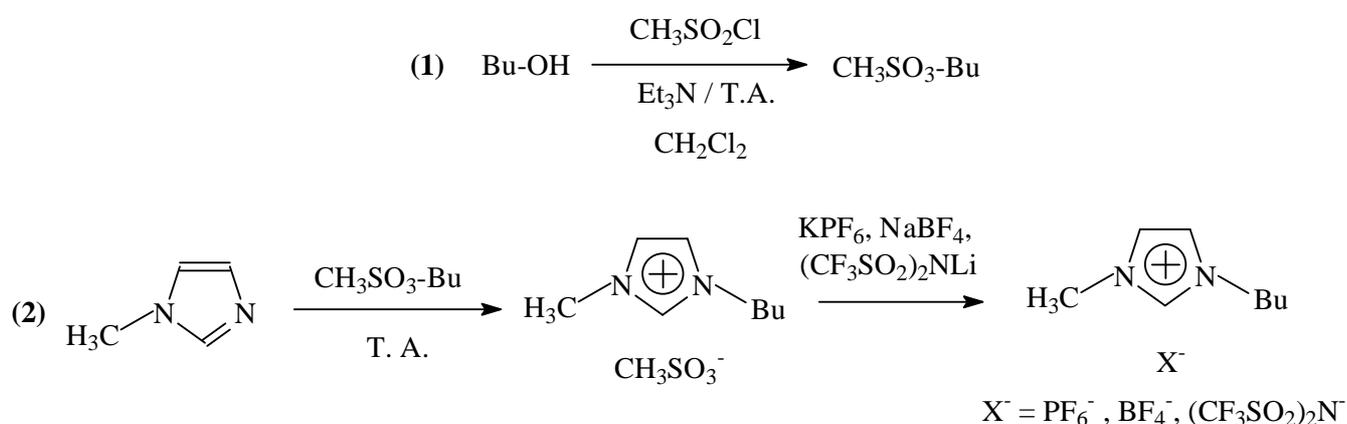


Figura 1. Esquema de preparação de líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI^+). (Ref.57)

O tratamento de butanol (BuOH) com cloreto de alcanosulfonyl (RSO_2Cl) na presença de uma base como trietilamina (Et_3N) permite a formação de esteralquilsulfonato com rendimento superiores a 90% após destilação. A alquilação de alquilimidazólio com alquilsulfonato pode ser executada em condições sem solvente e a temperatura ambiente resultando num sólido cristalino branco que pode ser purificado por cristalização com acetona. Este procedimento permite a preparação de líquidos iônicos com alta pureza e isentos de haletos.

Os líquidos iônicos apresentam interações supramoleculares, ou seja, um conjunto de interações fracas que podem influenciar nas propriedades físico-químicas em solução. Estas propriedades podem ser fortemente influenciadas pela natureza dos substituintes do cátion e pelo ânion. O líquido iônico apresenta interações do tipo pontes de hidrogênio, regiões polares e apolares, efeitos estéreos e eletrônicos. A soma desses fatores pode tornar esses meios interessantes,

não só para a catálise bifásica ou síntese de nanopartículas, mas também poderiam auxiliar na preparação de novos materiais inorgânicos nanoestruturados.²²

As publicações e patentes sobre líquidos iônicos aumentaram exponencialmente nas últimas décadas. Apresentam-se como excelentes candidatos para a aplicação industrial comparando com solventes orgânicos. Como líquidos iônicos são mais aceitos ambientalmente, tendem a substituir gradualmente os solventes orgânicos utilizados nos processos químicos. Algumas empresas como Merck, Basf, Acros, Sigma-Aldrich, entre outras, comercializam líquidos iônicos. Empresas como IFP, BASF, Degussa, SASOL, ExxonMobil, CHEVRON, já utilizam líquidos iônicos nos seus processos catalíticos. No de artigo de Seddon et al⁵⁸ podem ser visualizado maiores detalhes sobre a produção e aplicações de líquidos iônicos em processos industriais.

3.2. Nanopartículas de metais de transição

Desde 2002 nosso laboratório desenvolve a síntese de nanopartículas de metais de transição (Ir(0), Rh(0), Pt(0), Ru(0), Pd(0)) em líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI⁺) com interesse em reações catalíticas de hidrogenação de olefinas e aromáticos. Essas nanopartículas são intensamente caracterizadas com o intuito de entender as propriedades físicas e químicas e o processo catalítico na superfície destas estruturas nanométricas. Recentemente, foi desenvolvido a preparação de nanopartículas superparamagnética de Co(0) pela decomposição de [Co₂(CO)₈] em líquidos iônicos com propriedades catalíticas para a reação Fischer-Tropsch que através da mistura de gases CO + H₂ pode converter compostos orgânicos em solvente e combustível.⁵⁹

A obtenção de nanopartículas metálicas tem interesse econômico e tecnológico para as indústrias de transformação como refinarias e petroquímicas. Processos mais eficientes e seletivos podem ser obtidos por catalisador, empregando partículas metálicas extremamente pequenas. A catálise tem papel fundamental no desenvolvimento técnico e econômico e apresenta novas tendências quanto ao desenvolvimento de catalisadores.²

Nanopartículas de metais de transição são partículas metálicas monodispersas que apresentam forma aproximadamente esférica e pequena faixa de distribuição de tamanho. Apresentam diâmetros médios inferiores a 10 nm, sendo constituídas por uma pequena aglomeração de átomos metálicos. Também são conhecidas como *nanoclusters* de metais de transição. Possui composição definida, síntese reprodutível e podem ser isoladas e redissolvidas em solventes orgânicos. Importante na síntese de nanopartículas é o controle do tamanho, da forma e da

composição destas. São interessantes para aplicação em catálise devido à reatividade e seletividade. Acima de 10 nm, podem ser consideradas como colóides tradicionais.^{60,61}

Uma das características mais importantes das nanopartículas metálicas é seu pequeno tamanho, contudo, elas apresentam tendência termodinâmica à aglomeração e a perda da atividade catalítica, de forma que um aspecto crucial na síntese de nanopartículas metálicas deve ser a preservação do estado finamente disperso.

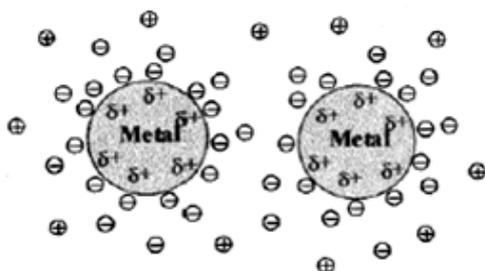
As nanopartículas quando dispersas em um meio líquido polar são dotadas de cargas superficiais. Estas cargas estão associadas há duas principais causas, a primeira esta vinculada à presença de grupamentos iônicos na superfície. A segunda esta associada com a possibilidade de adsorção de íons, surfactantes iônicos ou polieletrólitos. As partículas de mesma carga ou neutras se atraem devido às forças originadas pelo momento dipolar ou induzido, são forças de curta distância, também chamadas de forças de van der Waals. Essas forças se tornam significantes na medida em que as partículas se aproximam umas das outras até que esta distância esteja na ordem de grandeza da escala atômica, desta forma, as partículas neutras podem ser estabilizadas por adição de espécies como sais de amônio quaternário, polioxoânions e surfactantes.⁶²

Têm-se distinguido dois caminhos distintos para estabilização das nanopartículas:

a) *Estabilização eletrostática*: é baseada na repulsão coulombica entre as partículas, causada pela dupla camada de íons adsorvidos na superfície destas (Figura 2a). Isto é exemplificada por partículas de Au (20nm), preparada por Turkevich pela redução de $[\text{AuCl}_4]^-$ com citrato de sódio e estabilizadas pelo mesmo ânion. Ânions, tais como haletos, carboxilatos ou polioxoânion, podem conduzir a uma estabilização eletrostática, pois a adsorção destes íons sobre a superfície metálica gera uma repulsão eletrostática entre as partículas, evitando a sua aglomeração.⁶²

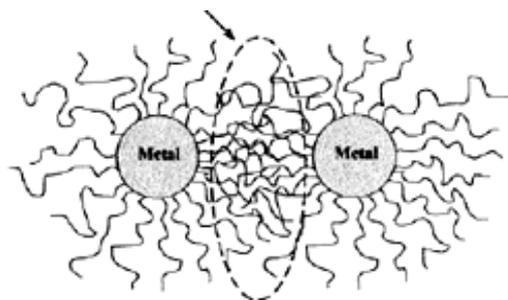
b) *Estabilização estérea*: é baseada na coordenação de moléculas orgânicas atuando como proteção na superfície metálica, impedindo a aglomeração (Figura 2b).

a)



a) Estabilização eletrostática.

b)



b) Estabilização estérica.

Figura 2. Modelos de estabilização das nanopartículas de metais de transição (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização estérica. (Ref.62)

A estabilização estérica pode ser explicada pelo modelo apresentado na Figura 2b. Assim, moléculas orgânicas adsorvidas na superfície das nanopartículas impedem o crescimento das partículas, pois no espaço entre partículas elas têm seus movimentos restringidos, o que causa uma diminuição da entropia e um aumento da energia livre. A estabilização estérica é obtida pela presença de grupos volumosos, tipicamente materiais orgânicos, os quais estão adsorvidos na superfície metálica e impedem a aproximação das entidades de nanopartículas, evitando a aglomeração. Como exemplo de estabilizantes estéricos orgânicos citamos os polímeros, dendrímeros e cátions alquilamônio volumosos.^{63,64}

Quando os efeitos eletrostáticos e estéricos se combinam temos a estabilização eletroestérica para a estabilização das partículas. O grupo do Finke et al⁶⁵ estudam agentes estabilizantes que apresentam este efeito, como está apresentada na Figura 3.

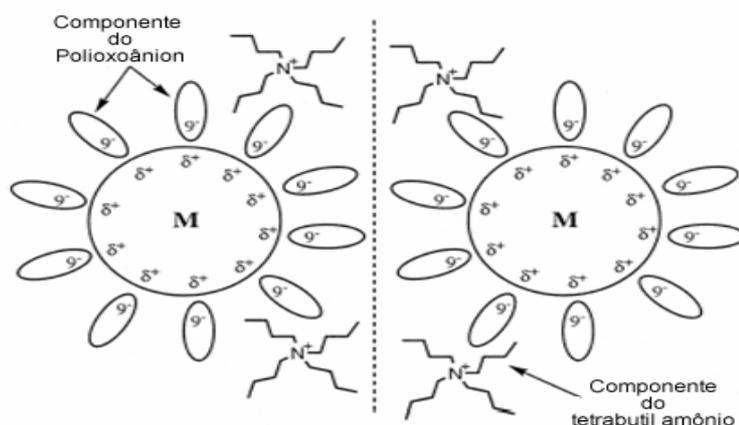


Figura 3. Representação da barreira criada pela combinação eletrostática (“inorgânica”; $P_2W_{15}Nb_3O_{52}^{9-}$) e estérica (“orgânica”; Bu_4N^+) para a estabilização de duas partículas de metais de transição (M) resultantes da associação entre a componente do polioxoânion e a componente do cátion tetrabutilamônio. (Ref.65)

A síntese de nanopartículas metálicas exige, quase sempre, uma etapa de redução. Vários métodos de síntese de nanocatalisadores são desenvolvidos⁶³, dentre estes, cabe destacar alguns métodos de preparação: (i) redução de sais de metais de transição; (ii) decomposição térmica e fotoquímica; (iii) redução de ligantes em compostos organometálicos; (iv) síntese através de vapor metálico e (v) síntese eletroquímica.⁶²⁻⁶³

Uma variedade de agentes redutores é utilizada, como: hidrogênio molecular, monóxido de carbono, borohidreto de sódio, citrato de sódio, etc. O hidrogênio é um eficiente agente redutor para gerar nanopartículas de metais de transição, especialmente a partir de sais e compostos organometálicos de Pd, Pt, Ru, Rh e Ir. Como exemplos, Moisev preparou nanopartículas de Pd estabilizadas por $Bu_4N^+X^-$ e Finke preparou nanopartículas de Rh e Ir em acetona e carbonato de propileno, estabilizadas por polioxoânion/ $Bu_4N^+X^-$. Neste último exemplo, nanopartículas monodispersas de Ir(0) apresentaram diâmetro médio de ± 2 nm e de Rh(0) um diâmetro médio de ± 4 nm. Estas nanopartículas foram aplicadas na hidrogenação do cicloexeno.⁶⁶

As propriedades catalíticas da superfície são determinadas pela composição e estrutura em escala atômica. É fundamental conhecer do que consiste a superfície do catalisador e saber exatamente a estrutura, incluindo defeitos. A caracterização do catalisador deve oferecer informações acerca da superfície, de preferência átomo a átomo.

A combinação de várias técnicas analíticas torna possível a caracterização de superfícies para vários casos. Técnicas sofisticadas⁶⁷ incluem microscopia de força atômica (AFM),

microscopia de varredura de tunelamento (STM), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de alta resolução (HR-MET), espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX), espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS), espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) e também métodos tradicionais como espectroscopia UV-visível, ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Raman e ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C NMR).

Microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica muito útil para caracterização da morfologia das nanopartículas.^{68,69} Pode ser utilizada para determinar o tamanho, forma e dispersão das partículas, revelando informação da composição e estrutura interna destas partículas. A composição pode ser elucidada com a ajuda de EDX, outra técnica como XPS permite saber a composição e o estado de oxidação do metal. Uma estrutura mais refinada das nanopartículas pode ser investigada com EXAFS.

Vários métodos de síntese de nanopartículas, na presença de agentes estabilizantes, são estudados. O nosso laboratório demonstrou que líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, apresentam-se como nova e eficiente rota de preparação e controle de crescimento de nanopartículas metálicas. Estes líquidos atuam como agentes estabilizadores na preparação de nanopartículas de metais de transição através da redução ou decomposição de complexos organometálicos com hidrogênio molecular (H_2).

Durante o período de mestrado⁷⁰, nanopartículas de Rh(0) foram preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod = 1,5-ciclooctadieno) nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄, BMI.CF₃SO₃ e caracterizado por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) com o objetivo de verificar a composição elementar e o estado de oxidação do metal na superfície das partículas (Figura 4). Na comparação dos espectros de fotoelétrons para amostras preparadas nos líquidos iônicos a partir da redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ fica evidenciando a presença de Rh(0). A componente dominante em todas as amostras corresponde a ligação Rh-Rh, mas existe contribuição de ligação Rh-O. A composição da superfície das nanopartículas de Rh(0) depende da natureza do líquido iônico empregado.

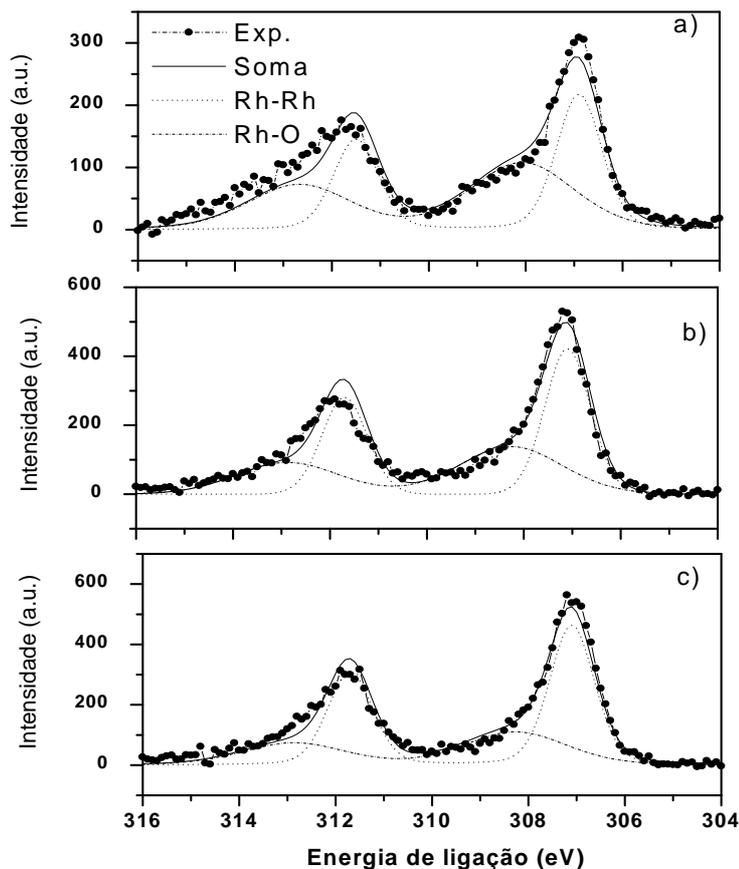


Figura 4. Espectro de fotoelétrons de $Rh(3d_{5/2})$ para amostras a) $[Rh(0)]CF_3SO_3$, b) $[Rh(0)]PF_6$ e c) $[Rh(0)]BF_4$ preparadas pela redução do precursor $[Rh(cod)Cl]_2$ nos respectivos líquidos iônicos $BMI.CF_3SO_3$, $BMI.PF_6$ e $BMI.BF_4$. (Ref.70)

O pico de intensidade máxima para a transição de $Rh(3d_{5/2})$ foi localizada em 307,2 eV para o caso das amostras de $[Rh(0)]PF_6$, $[Rh(0)]BF_4$ e $[Rh(0)]CF_3SO_3$, evidenciando a presença de $[Rh(0)]$. A componente dominante em todas as amostras corresponde a ligação Rh-Rh, mas existe contribuição de ligação Rh-O localizada em 308,1 eV. As energias de ligação e quantidade de ligações Rh-Rh e Rh-O presentes nas superfícies das nanopartículas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Energia de ligação para amostras de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas nos três líquidos iônicos a partir do precursor [Rh(cod)Cl]₂. Contribuições de ligações Rh-Rh e Rh-O sobre a superfície (%).

Amostra	Energia de ligação (eV)			
	Rh-Rh	(%)	Rh-O	(%)
[Rh(0)]CF ₃ SO ₃	307,2	47	308,2	53
[Rh(0)]PF ₆	307,2	57	308,2	43
[Rh(0)]BF ₄	307,2	65	308,2	35

Pela Tabela 2 nota-se a semelhança entre os espectros das amostras [Rh(0)]PF₆, [Rh(0)]BF₄. A amostra [Rh(0)]CF₃SO₃ é a que apresenta maior contribuição da componente Rh-O diferenciando-se das outras amostras. A presença de Rh(I), Rh(II) ou Rh(III) será percebida pela mudança nos valores das energias de ligação. A composição da superfície das nanopartículas de [Rh(0)] depende da natureza do líquido iônico empregado. Assim a quantidade de Rh-O na superfície é bem mais significativa quando as nanopartículas são preparadas em BMI.CF₃SO₃. A composição de Rh-O sobre a superfície das nanopartículas pode afetar a atividade do catalisador. Convém salientar que a presença da camada de oxigênio na superfície pode influenciar a atividade catalítica na hidrogenação de compostos insaturados. Pode-se perceber que as partículas preparadas em BMI.BF₄ apresentaram contribuição menor de Rh-O.

3.3. Preparação das sílicas funcionalizadas

3.3.1. Método grafting

Este é um método tradicional de obtenção de sílica organofuncionalizadas que consiste em formar ligação covalente entre um grupo orgânico que será imobilizado e os grupos silanóis presentes na superfície da sílica. Para acontecer este processo precisa haver a ativação da sílica levando a formação dos grupos silanóis para facilitar a ligação ao organosilano. Normalmente, consiste em eliminar água através de vácuo e aquecimento. Outra maneira para ativar a sílica pode ser por aquecimento e passagem de um gás inerte, como nitrogênio ou argônio.⁷¹

3.3.2. Método sol-gel

O método sol-gel envolve a síntese polimérica inorgânica por reações química em solução abaixo temperatura, tendo como resultante a transição de um líquido no estado sol (dispersão coloidal) para o estado gel.⁷² Como vantagens do método sol-gel no processamento de materiais pode-se destacar: a) a alta pureza dos precursores inorgânicos, resultando desta forma, na obtenção de materiais com alta pureza; b) reações podem ser processadas a temperatura ambiente, o que torna possível, por exemplo a incorporação de complexos metálicos ou moléculas orgânicas; c) o controle dos processos químicos envolvidos, com possibilidade arquitetar as propriedades do material, como por exemplo, tamanho e forma de partículas, volume e distribuição de poros, área específica; d) possibilidade de obter materiais com diferentes configurações como monolito, fibras, cerâmicas, filmes, membranas e pós. Como desvantagens podem-se destacar: a) o alto custo de alguns precursores; b) longos tempos de processamento; c) em alguns casos difícil reprodutibilidade.

As reações químicas envolvidas durante o método sol-gel para a obtenção de materiais inorgânicos poliméricos e híbridos são duas: a) hidrólise do precursor e b) condensação dos grupos silanóis. Os precursores alcóxidos de silício, como por exemplo, TEOS ou TMOS, sofrem hidrólise por meio da reação entre o grupo alcóxido e a molécula de água, para formar espécies $\text{Si}(\text{OH})_4$, com a liberação de álcool, envolvendo: a) adição nucleofílica de H_2O ao silício; b) transferência de próton (estado de transição) da moléculas de água para o oxigênio do grupo OR, e, c) saída do álcool, conforme Figura 5:^{35,71-72}

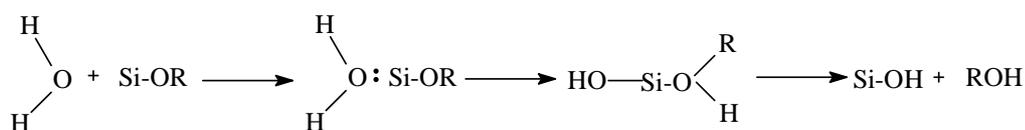


Figura 5. Reação de hidrólise para precursores inorgânicos.

Tanto a hidrólise como a condensação ocorre na presença de catalisadores que proporcionam um aumento na velocidade dessas reações. Os catalisadores usados podem ser HCl, HF, H₂SO₄, ácido acético, ácido oxálico, HNO₃, dimetilformamida, etc. Sob condições ácidas (Figura 6), a hidrólise se processa mais rapidamente que a condensação. O mecanismo envolvido durante a catálise ácida, consiste na protonação do grupo alcóxido e, substituição do mesmo pela água, via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), como inversão do tetraedro de silício (Figura 6).^{35,71-74}

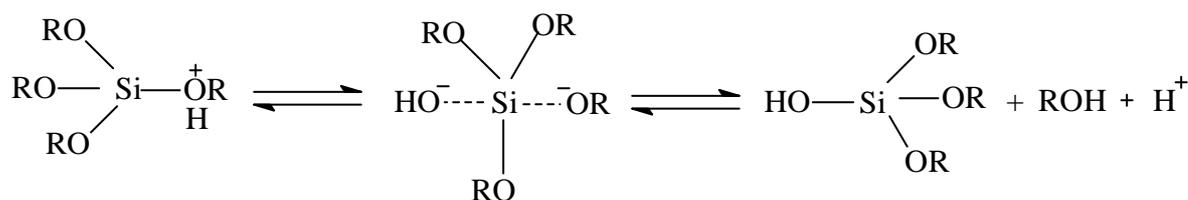


Figura 6. Reação de hidrólise do precursor inorgânico durante a catálise ácida.

Em condições básicas (Figura 7), a hidrólise se dá via um ataque nucleofílico do grupo hidroxila sobre o silício, resultando na formação de um estado de transição pentacoordenado negativo, com liberação do íon alcóxido.^{35,71-74}

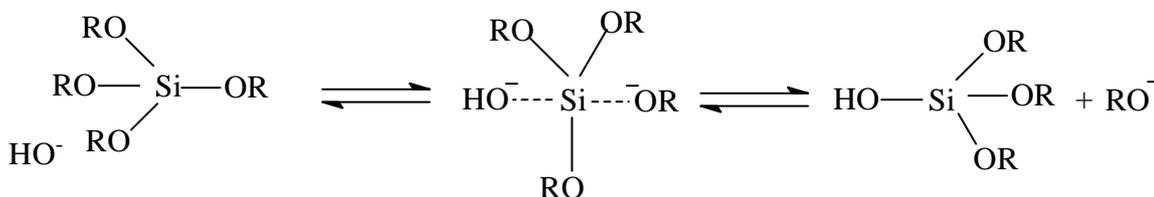
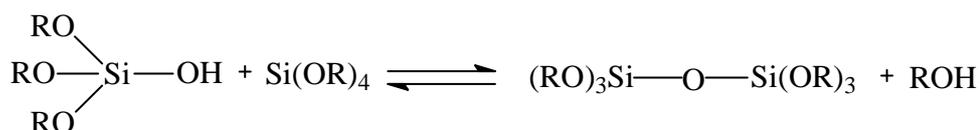


Figura 7. Reação de hidrólise do precursor inorgânico durante a catálise básica.

Um outro tipo de catálise é a catálise nucleofílica. Nesse caso usa-se preferencialmente fluoreto. Segundo Brinker e Scherer⁷², o mecanismo envolvido na catálise por F⁻ consiste em um ataque nucleofílico do F⁻ ao alcoxissilano, com formação de um intermediário de silício pentacoordenado ou hexacoordenado com formação de álcool e silanol. Como envolve um ataque nucleofílico ao silício, tem semelhanças com o mecanismo de catálise básica.

As reações de condensação ocorrem após a formação das espécies hidrolisada. O mecanismo envolvido consiste em um ataque nucleofílico de silanos desprotonados, SiO^- , a espécies neutras SiOH ou SiOR , originando um siloxano, Si-O-Si . Quando o subproduto formado for um álcool, a condensação é denominada de alcoólica ou heterogênea, por outro lado, se for a água, a condensação é dita aquosa ou homogênea (Figura 8).

Condensação alcoólica



Condensação aquosa

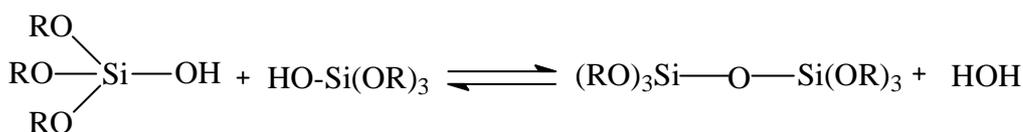


Figura 8. Reações de condensação após as espécies hidrolisadas.

As reações de condensação são aceleradas por catálise ácida ou básica. Na catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente nas extremidades dos oligômeros, nas espécies menos condensadas, ou seja, que apresentam uma maior fração de silícios mais básicos Si-OR . Os polímeros resultantes da catálise ácidas são mais lineares, compactos, geralmente com predomínio de microporos e estreita distribuição de diâmetros de poros. Na catálise básica, a condensação ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros, onde se encontram os silícios mais ácidos, o que resulta geralmente na formação de polímeros menos densos, particulados, geralmente com partículas esféricas.⁷²

O método sol-gel apresenta basicamente três etapas: a) Gelificação/polimerização; b) envelhecimento e c) secagem.⁷¹⁻⁷⁴

A etapa de gelificação ou polimerização envolve as reações de hidrólise e condensação com finalidade de formar o gel. Consiste na transformação de uma suspensão coloidal em um gel, pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares para a formação de uma rede tridimensional. A formação do gel se dá a partir dos agregados de partículas formados durante a etapa de hidrólise e condensação, que crescem em tamanho devido as colisões que levam

à formação de ligações em ponte entre os ligantes oxo, hidroxilo e alcóxidos residuais. O ponto do gel pode ser facilmente observado através do rápido aumento na viscosidade do sol, mas medi-lo com precisão é difícil.

A etapa de envelhecimento do gel pode ser definida como sendo o tempo estabelecido entre o ponto de gelificação e a remoção do solvente. O envelhecimento é uma etapa também muito importante, pois permite uma variedade de mudança do gel. O favorecimento no grau de intensidade destas mudanças pode ser feito a partir do controle da temperatura e do tempo permitindo, portanto, monitorar as propriedades de interesse. Como mudanças passíveis de ocorrerem nesta etapa estão: a) polimerização: aumento da conectividade por reações de condensação, ou por hidrólise adicionais e reesterificação; b) sinerese: encolhimento ou contração do gel resultando na expulsão de líquido dos poros; c) coalescência/crescimento: aumento do tamanho de poro com decréscimo de área; d) segregação: separação de fase ou cristalização.

A etapa de secagem consiste na remoção do líquido entre o gel. Um problema encontrado é o aparecimento de trincas durante a secagem devido ao stress ocasionado principalmente ocasionado pela ação de força associadas com a interface líquido-vapor presentes nos poros dos géis.⁷⁴ Para atenuar este problema tem-se usado aditivos químicos como dimetilformamida para diminuir as forças de tensões capilares entre os líquidos durante a evaporação do solvente. Mais recentemente, líquidos iônicos podem ser utilizados para contornar esse problema durante a secagem.⁸² A secagem pode ser realizada através da evaporação do solvente a temperatura ambiente ou em condições supercríticas de temperatura e pressão. Em condições normais de temperatura e pressão os materiais são denominados de xerogéis. Quando a secagem dos materiais ocorre em condições críticas, em autoclave, são chamados de aerogéis e geralmente são porosos e com alta área específica.

3.4. Líquido iônico como solvente para a preparação de materiais inorgânicos mesoporosos

Líquido iônico é uma classe de solvente orgânico com estrutura pré-organizada que tem sido usado para síntese de nanopartículas inorgânicas com estrutura organizada. Dentre os LIs, o sal de 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio é o mais estudado e utilizado, o qual apresenta vantagens para a síntese de novos materiais inorgânicos. As propriedades supramoleculares dos LIs são a grande vantagem para a produção de materiais nanoestruturados. A estrutura do solvente é a base para a formação de sistemas organizados. Propriedades como as interações de hidrogênio, os efeitos eletrônicos e de carga podem induzir a formação das estruturas organizadas.^{75,76}

LIs são utilizados como *template* para a formação de sílica mesoporosa pela técnica sol gel assim como cristal líquido e surfactantes de cadeias longas.^{26,77-82} Vários LIs, derivados do cloreto de 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio, são usados como *template* para preparar sílica super-microporosa ordenada e com estrutura lamelar. Os LIs utilizados foram [C_{*n*}MIM]Cl (*n* = 10, 14, 16, 18 carbonos). Microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 9) e a de força atômica (AFM) confirmam a alta ordem dos poros de sílica e as lamelas nanoestruturadas e nenhum colapso ocorreu após a remoção do *template*.^{31,81}

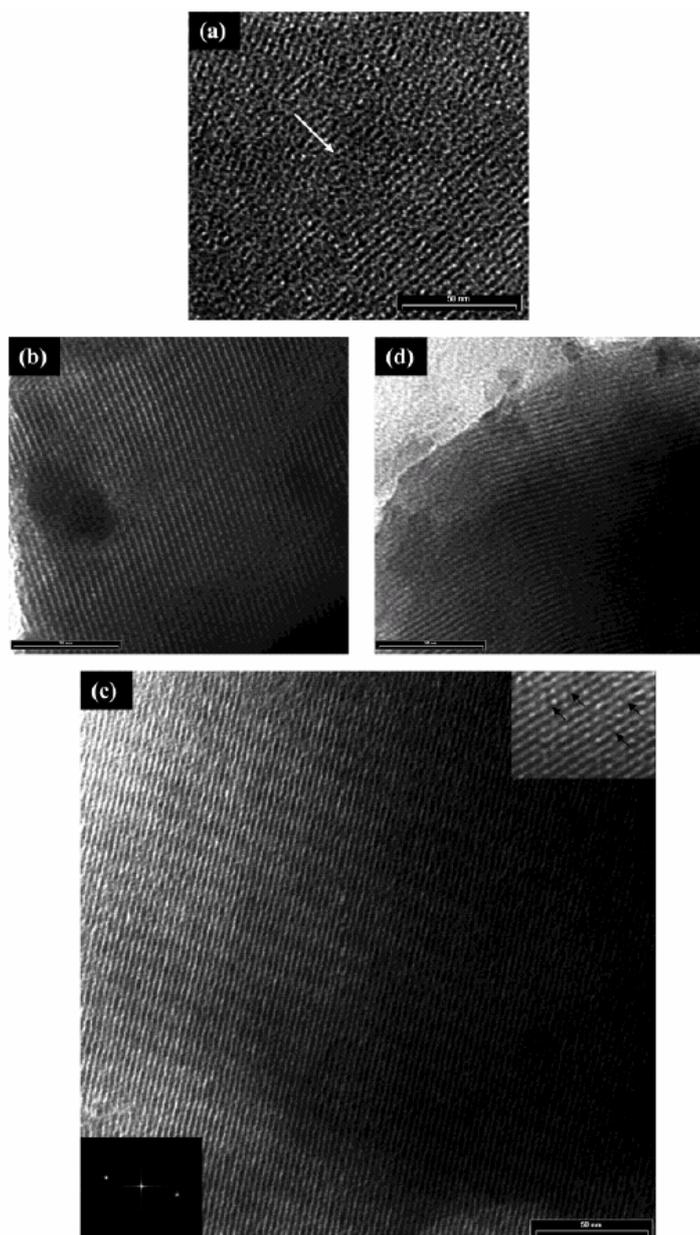


Figura 9. Imagens de MET mostrando a morfologia e estrutura de sílica lamelar, super microporosa pela técnica sol gel a 40 °C para $[C_nMIM]Cl$ (a) $n = 10$; (b) $n = 14$; (c) $n = 16$ e (d) $n = 18$. Escala da barra igual a 50 nm. (Ref.31)

A temperatura pode influenciar o mecanismo para a formação dos poros da sílica. A Figura 10 mostra imagem de MET de sílica sintetizada com $[C_nMIM]Cl$ ($n = 16$ carbonos) com temperatura de reação a 90 °C. Os poros formados são diferentes daqueles formados com estrutura lamelar sintetizada a 40 °C. A mudança na mesoestrutura resultante da temperatura diferente de reação pode ser em função da transição cristalina do líquido iônico. A sílica apresenta morfologia amorfa.

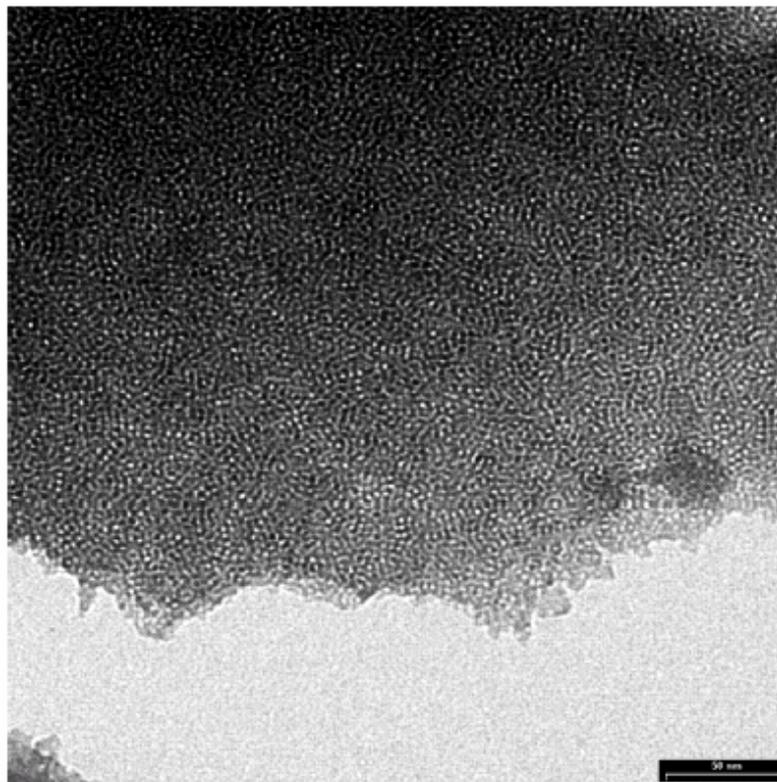


Figura 10. Imagem de MET para sílica preparada com $[C_nMIM]Cl$ ($n = 16$) com a temperatura de $90^\circ C$ pela técnica sol gel. Escala da barra é igual a 50 nm. (Ref.31)

Sílica mesoporosa foi preparada na presença de $BMI.BF_4$ e segundo Antonietti et al²⁵ o mecanismo de interação π - π stack (Figura 11) é proposto para a formação da estrutura mesoporosa, onde os anéis imidazólio estão empilhados paralelamente. A ligação de hidrogênio formada entre o grupo silanol da sílica e o anion BF_4^- do líquido e a interação π - π stack dos anéis imidazólio vizinhos podem contribuir mutuamente para a formação dos canais da sílica mesoporosa.

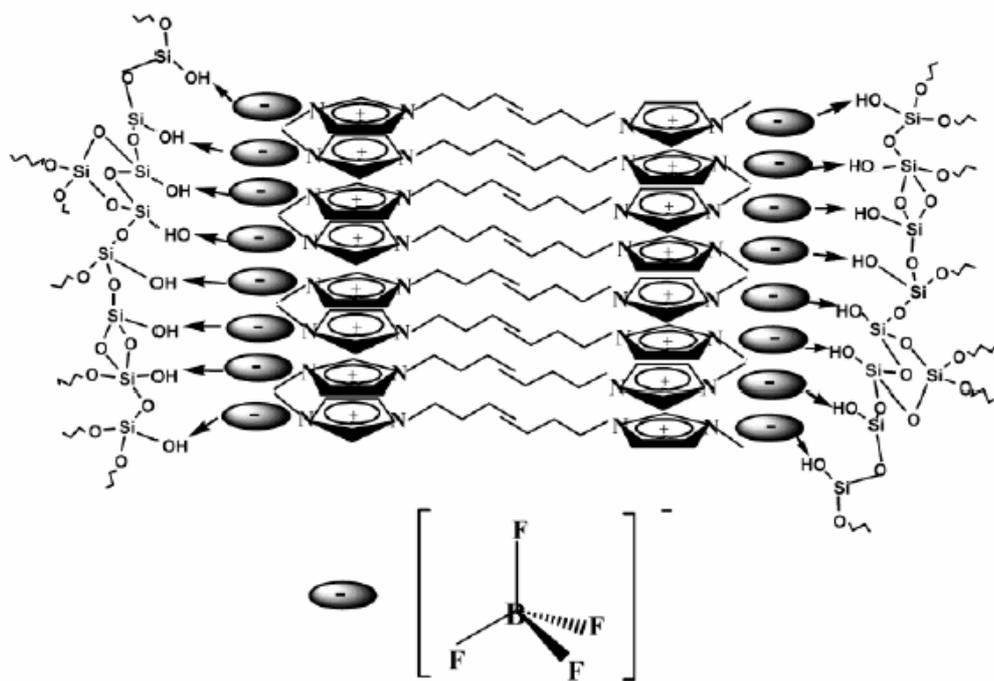


Figura 11. Ilustração esquemática mostrando as interações entre moléculas e formação do canal de sílica. É evidenciado o mecanismo π - π stack proposto e as interações paralelas dos anéis de imidazólio, as pontes de hidrogênio entre o ânion e o grupo silanol. (Ref.25)

A sílica foi preparada pela hidrólise e condensação do tetrametóxido de silício (TMOS) em meio ácido (HCl) e envelhecida por 48 horas a 60°C na presença de BMI.BF₄. O líquido foi extraído com acetonitrila em autoclave a 90°C. O processo foi repetido por várias vezes até a remoção total do líquido. O material foi caracterizado por MET, SAXS, BET e IV. O possível mecanismo π - π stack foi confirmado por análise no infravermelho pela mudança na densidade eletrônica da ligação C-H do anel imidazólio e no modo de vibração C-H da cadeia alquílica mostrando que a interação dos anéis pode influenciar a cadeia lateral ligada ao nitrogênio do anel de imidazólio. O mecanismo descrito demonstra que o anion BF₄⁻ tem grande influência na formação da estrutura do poro na sílica.

Líquido iônico foi confinado ou encapsulado em matriz de sílica pelo processo sol gel (na presença ou não de complexos metálicos de ródio ou de paládio) nos poros do sólido (Figura 12).²⁹ Os resultados permitem dizer que o líquido iônico é confinado fisicamente nos poros da matriz de sílica e medidas de adsorção de N₂ confirmam a presença de mesoporos com diâmetro de 50 a 110 Å e após a remoção do líquido iônico a matriz de sílica foi caracterizada por MET de DRX mostrando matriz amorfa e poros não contínuos.

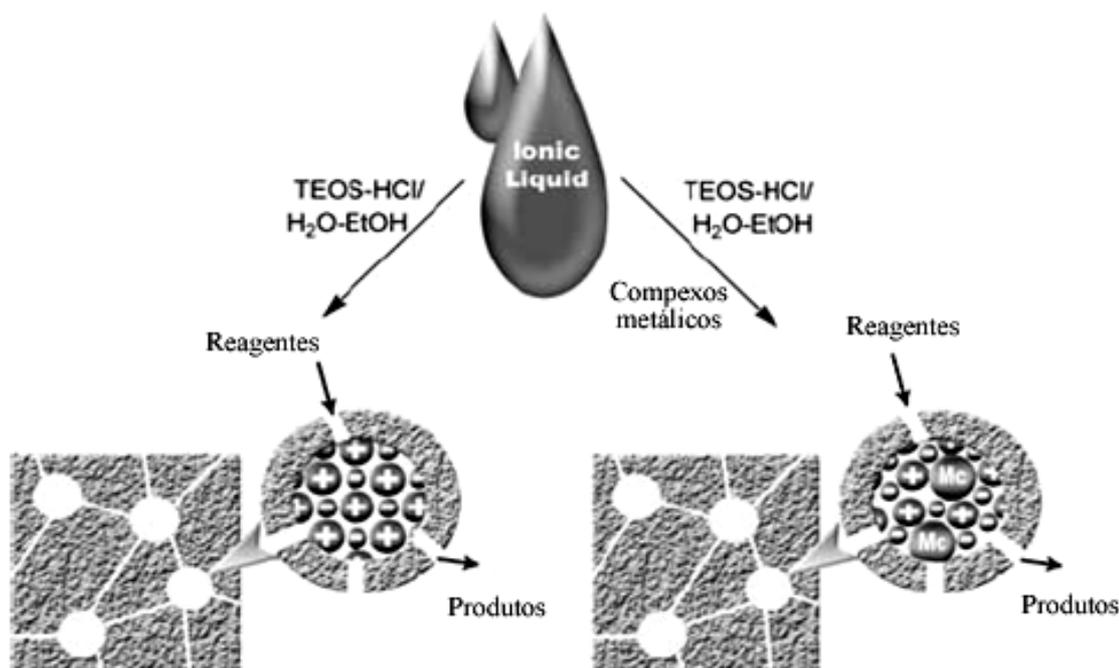


Figura 12. Ilustração da síntese líquido iônico confinado em sílica gel com e sem complexos metálicos. (Ref.29)

A matriz de sílica foi preparada pela hidrólise e condensação de tetraóxido de silício (TEOS) a 60°C em meio ácido com HCl e envelhecida por 12 horas, resultando num material sólido. Vários líquidos iônicos foram utilizados dentre eles o BMI.BF₄, DMI.BF₄ e EMI.BF₄. Complexos metálicos como [Pd(PPh₃)₂Cl₂] e [Rh(PPh₃)₃Cl] foram incorporados na matriz de sílica com teor de metal entre 0,1 e 0,15 % em massa, respectivamente.²⁹ O líquido iônico BMI.BF₄, confinado nos nanoporos da sílica gel, foi caracterizado por DRIFTS⁴² (Figura 13). Pode-se perceber que a banda de vibração da ligação B-F (1135 cm⁻¹) do ânion quase desapareceu quando confinado em 8% de LI e ao mesmo tempo as bandas de vibração em 1576 cm⁻¹ referentes as ligações C-C e C-N do anel imidazol permaneceram fortes depois do LI confinado. Efeito semelhante pode ser observado por espectroscopia FT-RAMAN, quando ocorre a substituição do ânion BF₄⁻ por PF₆⁻, verifica-se que o efeito ainda permanece.

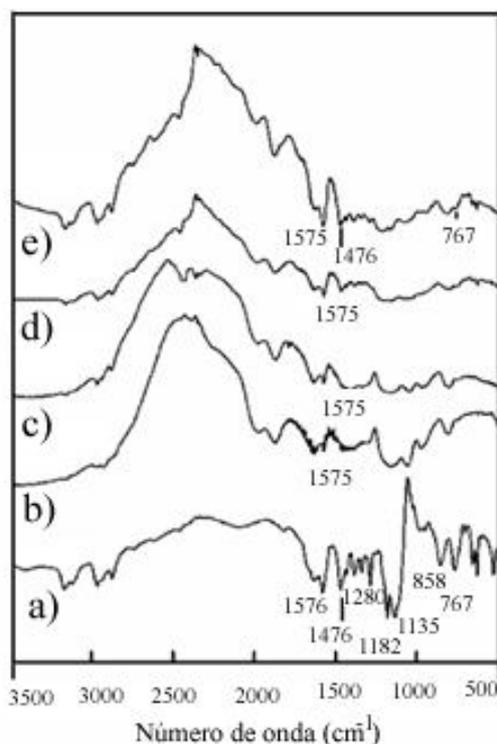


Figura 13. Espectro de DRIFTS do líquido iônico antes de depois do confinamento: a) BMI.BF₄; b) 8% BMI.BF₄/sílica gel; c) 17% BMI.BF₄/sílica gel; d) 53% BMI.BF₄/sílica gel; e) 53% BMI.BF₄/sílica gel. (Ref.42)

A sílica gel com BMI.BF₄ foi submetida a extração com acetona com refluxo vigoroso e o LI foi facilmente removido mostrando que estava apenas confinado fisicamente, não havendo ligação química entre a sílica e o líquido iônico.

Vários solventes podem ser adicionados como aditivos para controlar a formação da sílica pelo método sol-gel, como exemplo, glicerol, dimetilformamida (DMF) e ácido oxálico como metodologia para a formação e propriedades da sílica.⁸² O cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazol (BMI.Cl) pode ser utilizado como aditivo para a preparação de sílica, pois apresenta a propriedade de pressão de vapor baixa e pode controlar a secagem durante a síntese sol gel, permitindo o controle das propriedades estruturais do gel resultante como alta porosidade e área específica. Os materiais preparados com o BMI.Cl foram caracterizado por MEV (Figura 14) entre outra técnicas como DSC, TGA e MET. A sílica preparada não possui a periodicidade e também apresenta baixa área específica, diferente de quando é preparada com líquidos iônicos com cauda alquílica maior.

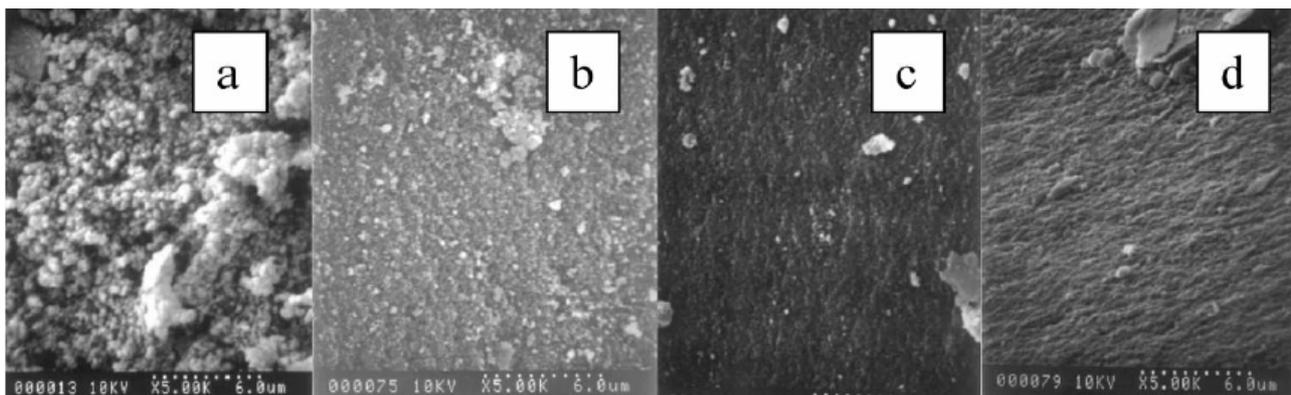


Figura 14. Imagens de MEV de sílica sintetizada 1 : 1 (BMI.Cl – metanol) (a) 0,25 mL LI/0,25 mL metanol; (b) 0,75 mL LI/0,75 mL metanol; (c) 1,0 mL LI/ 1,0 mL metanol e (d) 1,25 mL LI/1,25 mL metanol.(Ref.82)

Imagens de MEV revelam que pequenas quantidades de LI produz um sólido altamente poroso e com poros grandes. Quando se aumenta a quantidade de LI a macroporosidade diminui e a topografia da superfície é mais uniforme. Em baixas magnificações, a superfície é relativamente mais lisa e ainda porosa, mas com poros muito menores e mais ordenados. O gel preparado com pouco líquido é mais opaco e com maior volume é mais transparente.

Esferas de sílica foram preparadas pela hidrólise e condensação de TMOS e TEOS na presença do líquido iônico BMI.PF₆ em diferentes condições de pH e temperatura afetando a morfologia dessas esferas de sílica (Figura 15).⁸³

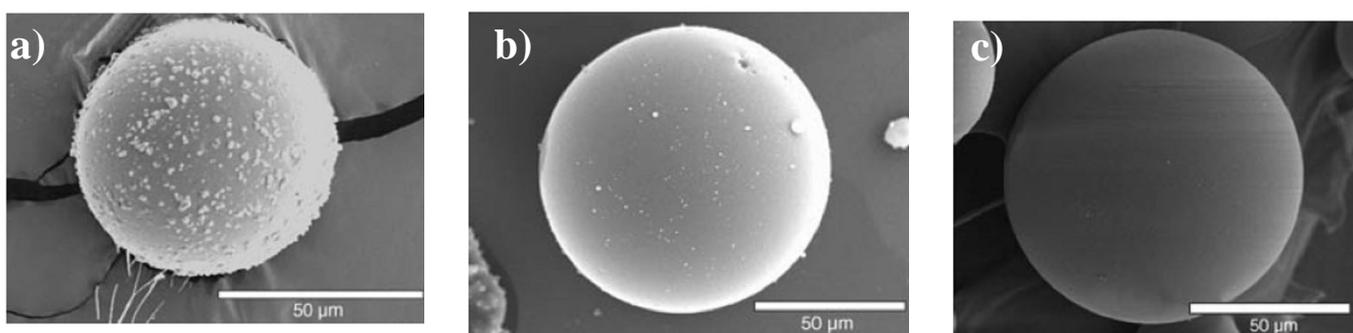


Figura 15. Esferas de sílica com diferentes morfologias: a) sintetizada pela hidrólise do TMOS a 50°C por 1 hora com solução aquosa de HCl (0,25 M); b) sintetizada pela hidrólise do TMOS a 50°C por 1 hora com solução aquosa de HCl (0,1 M) e c) sintetizada pela hidrólise do TMOS a 50°C por 5 minutos com solução aquosa de HCl (0,25 M).(Ref.83)

Mudanças no tempo de reação, no pH da solução aquosa e na temperatura têm importante efeito na morfologia das esferas de sílica. Diminuindo o tempo de reação, a tendência é a formação de esferas mais lisas enquanto que mudança no pH da solução pode tornar a superfície das sílicas mais ásperas. Tanto o pH quanto a temperatura podem afetar a taxa de hidrólise dos precursores alcóxidos.

A síntese convencional do método sol-gel consiste na hidrólise e condensação de precursores inorgânicos (TEOS ou TMOS) para formar o gel em solução alcoólica. Durante o processo de envelhecimento, o solvente evapora causando uma diminuição antes da formação da rede sol gel. Se o período de envelhecimento for muito longo, o volume do poro tende a reduzir. Se o tempo de envelhecimento for muito curto, pode causar um colapso depois da extração do solvente. Então, controlar o tempo de envelhecimento é crítico para o sucesso da síntese sol gel. Lis são excelentes por controlar longos períodos de envelhecimento sem a destruição da rede sol gel. Quando usado como solvente, a pressão de vapor baixa previne a evaporação do solvente e a força iônica aumenta a taxa de agregação. Estes e outros efeitos permitem a produção de sílica estável antes da extração do solvente. Sílica aerogel foi preparada na presença do líquido iônico $[C_2MIM]NTf_2$ utilizando TMOS como precursor inorgânico e ácido fórmico para iniciar a hidrólise e condensação (Figura 16).⁸⁴

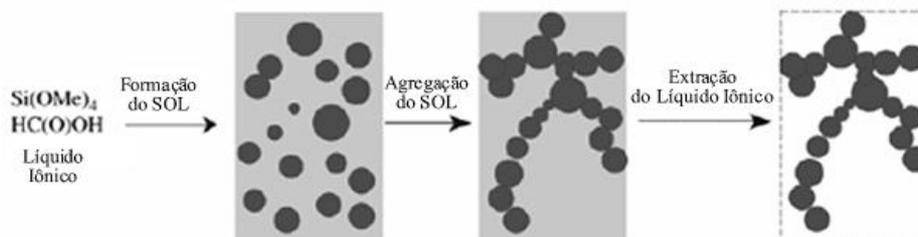


Figura 16. Mecanismo para a formação da rede de sílica no líquido iônico. (Ref.84)

O gel foi envelhecido a temperatura ambiente por três semanas. O LI foi extraído com acetonitrila durante 24 horas. A área específica e o volume de poro foram calculados e apresentaram $720 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. O ácido fórmico inicia a formação da sílica que se agregam no LI formando uma rede sol-gel. O longo tempo de envelhecimento antes da extração de LI aumenta a estabilidade da rede de sílica formada.⁸⁴

3.5. Líquido iônico suportado como precursor para a preparação de materiais inorgânicos mesoporos

Anteriormente, foram revisados os trabalhos sobre os líquidos iônicos em fase líquida confinado em sólido (*SILP*). Nesta seção iremos abordar a síntese de líquido iônico suportado em sólido que consiste em preparar um material sólido onde o líquido está coordenado a superfície por ligação covalente entre o grupo silanol da sílica e o cátion ou ânion do líquido iônico. A imobilização pode ocorrer por diferentes caminhos e pode ser classificado em função da interação com o suporte (Figura 17).⁵⁰

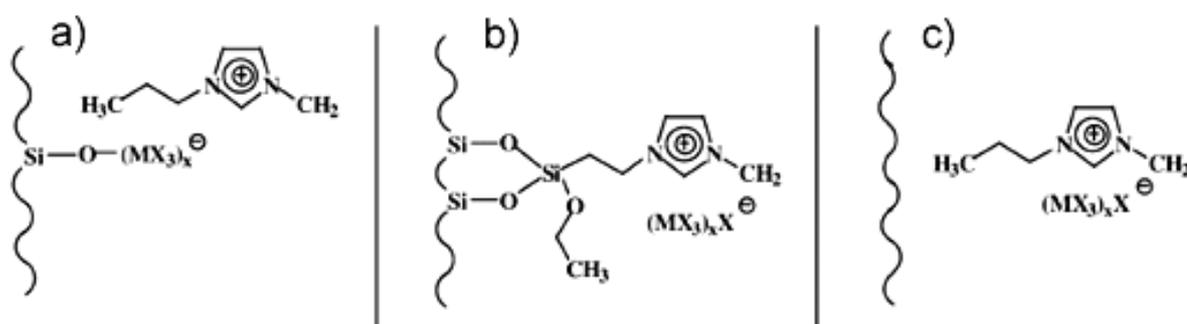


Figura 17. Imobilização de líquido iônico: a) via ânion, b) cátion ou como c) fase líquida suportada. (Ref.50)

Na imobilização via ânion (Figura 18) o LI é lentamente adicionado ao material suporte até o aparecimento de um pó seco. O excesso de LI é removido por extração. Este método é usado para aqueles líquidos iônicos com o ânion ácido de Lewis (AlCl_4^-). Durante a imobilização ocorre a formação da ligação covalente entre o grupo silanol e o ânion sendo observada pela formação de HCl mesmo quando AlCl_3 é suportado em sílica por métodos descritos na literatura. Esse método apresenta desvantagem, pois ocorre a destruição da estrutura do suporte.²⁷

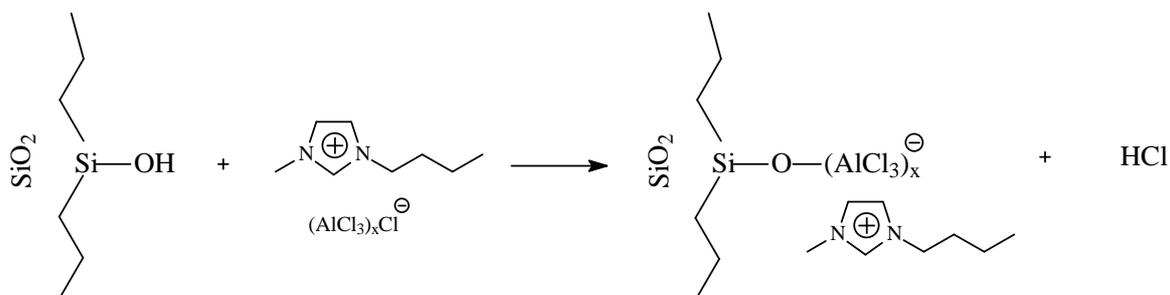


Figura 18. Imobilização de líquido iônico com anion cloro aluminato. (Ref.27)

Para contornar o problema de LI muito ácido, um outro método foi proposto no qual um haleto contendo o cátion imidazólio é ancorado na superfície do suporte (*método grafting*) (Figura 17c).

Alternadamente, material suporte contendo grupos catiônicos pode ser preparado pelo método sol-gel (Figura 19). O cloro propil trimetóxisilano é adicionado ao metil imidazol formando o cloreto de 1-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio que, na presença de outro precursor inorgânico (TEOS, TMOS), pode sofrer hidrólise e condensação e formar o cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio ligado covalentemente à superfície da sílica. Através de reações de troca de ânion pode-se substituir o ânion cloreto por outros ânions desejados (BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^-).⁴

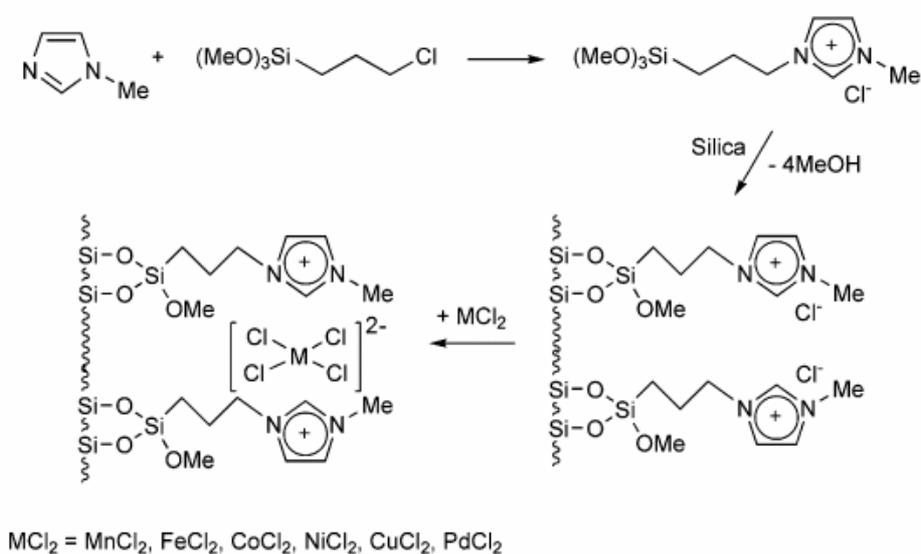


Figura 19. Preparação da sílica 1-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio contendo complexos metálicos (MCl_2 , $M = \text{metal}$). (Ref.4)

Pode-se modular o líquido iônico suportado pela adição do cloreto de butila ao precursor inorgânico 1-metil-3-(trietóxisililpropil)-imidazólio e assim alquilar o outro nitrogênio do anel imidazólio, levando ao composto 1-butil-3-(trietóxisililpropil)-imidazólio e posterior hidrólise e condensação leva ao material sólido com o LI ligado covalentemente a matriz da sílica (Figura 20).⁴⁴

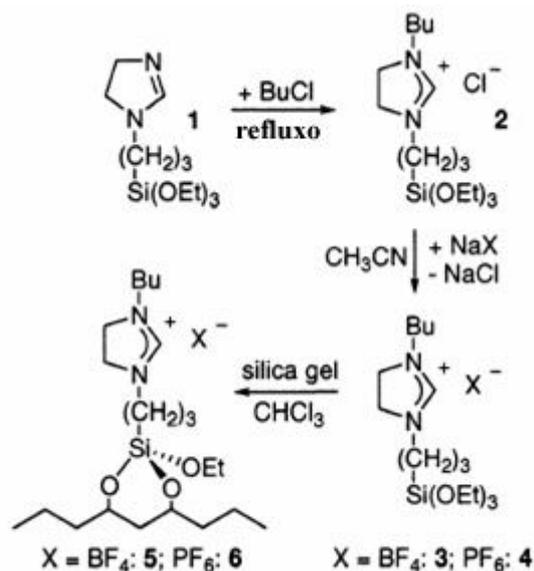


Figura 20. Preparação de líquido iônico suportado. (Ref.44)

Várias espécies iônicas podem ser incorporadas em sílica mesoporosa por *grafting* de grupos alquila em sílica com o anel imidazólio imobilizado nos poros ou por hidrólise e condensação de TEOS com vários haletos de alquilimidazólio trietoxissilano. Esses materiais ordenados contendo espécies iônicas dentro dos poros são interessantes para imobilização de espécies metálicas.⁸⁵

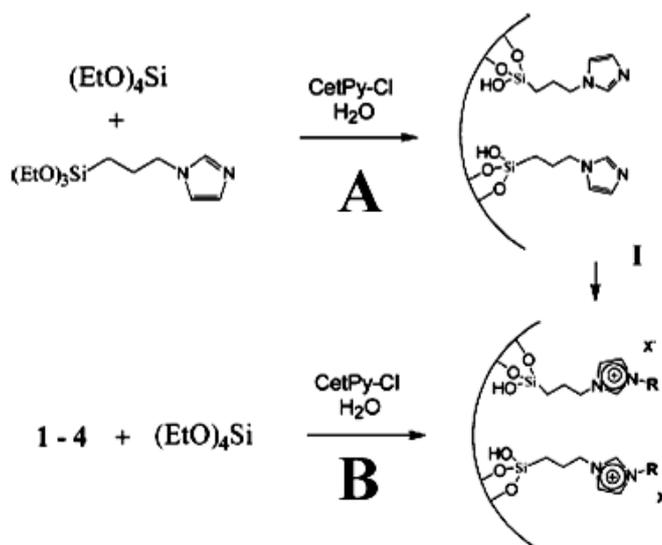


Figura 21. Imobilização de espécies iônicas sob a superfície de sílica mesoporosa nanoestruturada. (Ref.85)

Os materiais formados (Tabela 3) foram caracterizados por difração de raios X de pó (DRX), análise elementar (CHN), adsorção de N₂ (BET) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises confirmam a formação de sílica hexagonal mesoporosa. A alquilação dos anéis imidazólio por *grafting* para a rota A é facilmente alcançada mostrando a boa acessibilidade e reatividades dos anéis imidazólio ligados à superfície da sílica. Para a rota B, o precursor inorgânico contendo o anel imidazólio pode ser alquilado com facilidade, mas a posterior hidrólise e condensação com o TEOS se obtêm sílica com área específica menor quando comparada com o método anterior.⁸⁵

Tabela 3. Precursor inorgânico e espécies iônicas utilizadas.⁸⁵

Material	Haleto de alquila	Haleto	R	BET (m ² /g)
I	-	-	-	1088
II	CH ₃ I	-	-	984
III	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	-	-	830
IV	C ₆ H ₁₃ Br	-	-	814
V	C ₁₂ H ₂₅ Br	-	-	765
VI	III depois da adição de Br ₂	-	-	709
VII		Cl ⁻	CH ₃	415
VIII		Cl ⁻	CH ₂ -CH=CH ₂	502
IX		Br ⁻	C ₆ H ₁₃	734
X		Br ⁻	C ₁₂ H ₂₅	853

Em outro trabalho, o líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio e hexacloreto de rutênio de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (Figura 22) foi empregado como *template* para produzir sílica mesoporosa hexagonal em condições ácida e básica para a hidrólise do TEOS. Em condições ácidas, o *template* interage com o precursor inorgânico como S⁺XI⁺, onde S⁺ é a carga positiva do surfactante (anel imidazol), X⁻ é o ânion Cl e I⁺ é a carga positiva do precursor inorgânico depois da hidrólise. Em condições básicas, eles interagem como S⁺I⁻. Foi observado que em condições ácidas a área específica é maior, sendo o diâmetro dos poros menores e menos organizados do que a sílica preparada em condições básicas.⁴⁶

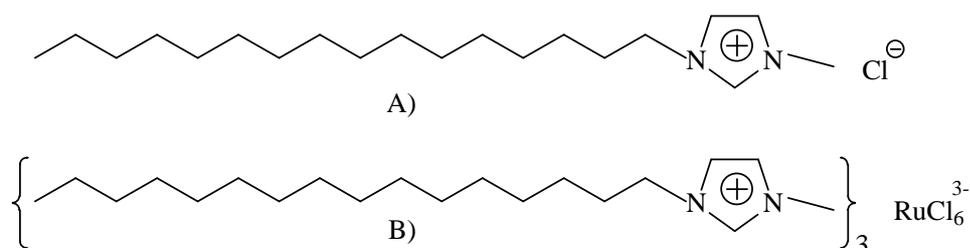


Figura 22. Estrutura molecular do composto: A) cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio e B) hexacloreto de rutênio de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.(Ref.46)

3.6 Aplicações de líquidos iônicos confinados e suportados

Nesta seção serão abordadas algumas aplicações desses sistemas com fase líquida suportada. Serão enfocados primeiramente alguns trabalhos semelhantes ao trabalho proposto pela tese utilizando principalmente sistemas catalíticos com complexos de ródio.

Catálise com líquido iônico suportado em material heterogêneo consiste em dissolver um complexo metálico em uma camada de líquido iônico o qual é confinada na superfície do sólido. O material resultante é um sólido em que as espécies ativas estão dissolvidas na fase iônica e atuam como catalisador homogêneo. A vantagem de usar esses sistemas com líquido iônico suportado é a necessidade de utilizar pouca quantidade de LI, sendo desejável levando em conta os aspectos econômicos e ambientais.

O primeiro exemplo de aplicação de sistema líquido iônico suportado em fase sólida (SILP) foi para o processo catalítico Monsanto, na carbonilação do metanol utilizando complexos de ródio e monóxido de carbono. O catalisador contendo complexos de iodeto de ródio $[(\text{BMI}^+)(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2)^-]$ $[\text{BMI}^+\text{I}^-\text{SiO}_2]$ foi preparado pela impregnação de um suporte de sílica usando uma solução de metanol, líquido iônico (BMI.I) e complexo metálico (Figura 23). Esse sistema catalítico com iodeto de ródio na fase contendo o líquido iônico e suportado em sílica exibe excelente atividade e seletividade para em fase contínua para produção de ácido acético e acetato de metila.⁸⁶

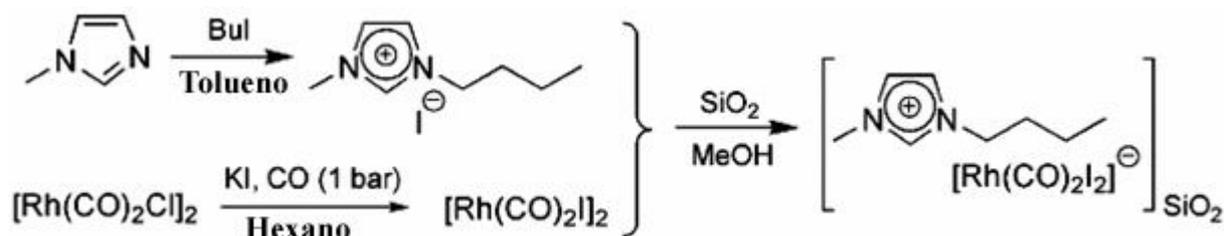


Figura 23. Sistema catalítico SILP para a preparação de iodeto de ródio em fase líquida suportado em sílica (tipo Monsanto). (Ref.86)

Líquidos iônicos são interessantes para a imobilização do catalisador e aplicação neste tipo de reação. Porém a desvantagem para se tornar um processo industrial é a grande quantidade de líquido iônico e precursor metálico necessário para o processo ocorrer. Como a reação catalítica acontece na interface do líquido, poder ser desvantajosa porque grande parte de ródio não participa da reação. Sistemas catalíticos SILP são sólidos contendo um filme de líquido iônico com uma solução catalítica homogênea confinada na superfície do poro da sílica. Esse sistema é interessante, pois demanda pequenas quantidades de líquido iônico e complexo metálico. O desenvolvimento

desses sistemas permite um processo mais simples, comparado com sistemas baseado em líquidos iônicos. As condições reacionais são 180°C e pressão de monóxido de carbono de 10-20 atm. Os produtos obtidos com o sistema SILP são praticamente os mesmos obtidos em sistema racional contendo 100 vezes mais líquido iônico, mostrando claramente a eficiência do catalisador altamente disperso no suporte de sílica.⁸⁶

Outro exemplo bem sucedido de catalisador homogêneo suportado sobre uma fase líquida que foi confinado em uma matriz sólida e aplicado em reações de hidrogenação foi publicada por Christian P. Mehnert, pesquisador da ExxonMobil (USA). Consiste em confinar o catalisador $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (NBD = norbornadieno, PPh_3 = trifenilfosfina) no líquido iônico BMI.PF_6 e depois tratado com sílica gel, obtendo um pó amarelado que foi aplicado em reações de hidrogenação do hexeno, ciclohexeno e 2,3-dimetil-2-buteno (Figura 24).⁸⁷

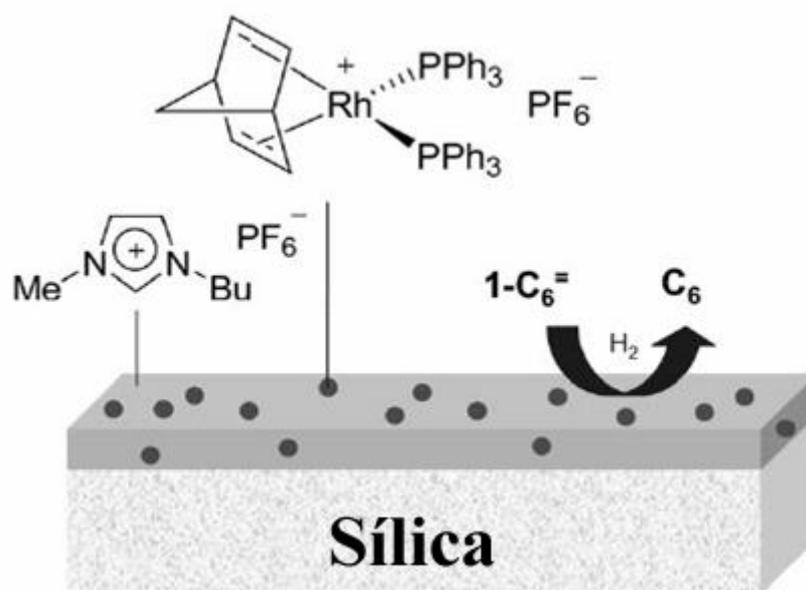


Figura 24. Líquido iônico confinado contendo complexo de ródio suportado na superfície da sílica gel. (Ref.87)

O mesmo grupo de pesquisadores da ExxonMobil utilizou o catalisador de ródio suportado em sílica para reações de hidroformilação.⁴⁴ O conceito de catalisador suportado em líquido iônico e confinado num material sólido pode ser utilizado para diversas reações orgânicas. A preparação da sílica gel com a superfície modificada com o líquido iônico ancorado covalentemente pode ser visualizado pela Figura 20.

O catalisador $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, conhecido como catalisador de Wilkinson, clássico para reações de hidrogenação, foi confinado em sílica gel com e sem a presença de líquido iônico (BMI.NTf_2) e aplicado para reações de hidrogenação do estireno. O catalisador suportado na sílica

gel na presença de líquido iônico foi mais ativo para a reação catalítica quando comparado com o catalisador preparado sem a presença de líquido iônico.⁴³

Um exemplo bem interessante e semelhante ao trabalho da tese é a utilização de um surfactante para a preparação das nanopartículas de Rh(0) e da sílica. Nesse caso o surfactante foi utilizado para preparar as nanopartículas de Rh(0) e para preparação da sílica. Suspensão coloidal contendo nanopartículas de ródio foi preparado em solução aquosa contendo o surfactante N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alkil-amônio⁸⁸⁻⁹⁰ e posteriormente imobilizado na matriz de sílica⁹¹ e aplicado para reações de hidrogenação de aromáticos alquilsubstituído. O material sólido foi caracterizado por MET e XPS. Os resultados mostram nanopartículas de ródio com diâmetro médio entre 2,4 e 5 nm. Análise de XPS sugere a formação de ródio metálico e óxido de ródio sendo as mesmas observações obtidas para quando somente nanopartículas de ródio foram analisadas. Os autores sugerem que as nanopartículas podem estar ancoradas via ligação oxigênio da sílica (Figura 25).

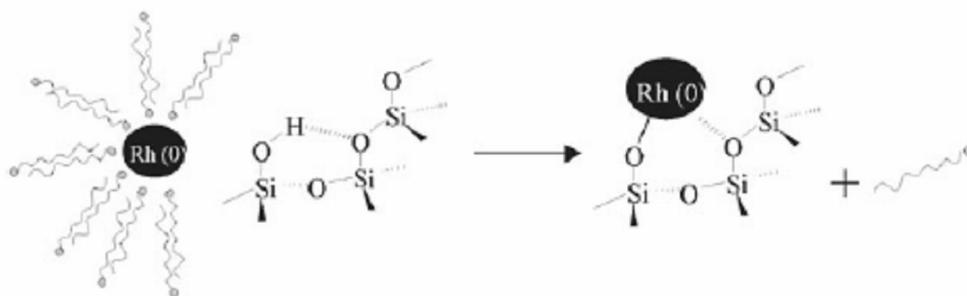


Figura 25. Esquema proposto para o ancoramento das nanopartículas de Rh(0) sobre a superfície de sílica.(Ref.91)

As nanopartículas de ródio foram suportadas na sílica para contornar o problema da aglomeração e conseqüentemente a perda da atividade. Experimentos de reutilização em reações de hidrogenação foram aplicados com este material e nenhuma perda de atividade catalítica foi verificada. O catalisador de ródio suportado em sílica também foi comparado com catalisador clássico e com a suspensão de nanopartículas de ródio. Os estudos comparativos evidência a maior atividade com as nanopartículas imobilizadas.⁹¹

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Métodos gerais

O líquido iônico e as nanopartículas de Rh(0) foram preparadas segundo literatura.^{57,92} Os substratos 1-deceno, 1-hexeno, cicloexeno e benzeno foram destilados sob argônio, tratados com agentes secantes apropriados e mantidos em atmosfera inerte com peneira molecular. O tetraetóxido de silício usado foi da marca ACROS. O precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi obtido da Umicore Brasil. As conversões a decano, hexano e cicloexano foram acompanhadas por cromatografia gasosa e comparadas com tempo de retenção de padrões puros (ACROS). As análises foram feitas em um aparelho Shimadzu GC 14-B, com detector tipo FID com uma coluna capilar DB-1 de 30 m com fase estacionária de polidimetilsiloxano. As condições de cromatografia foram as seguintes: temperatura inicial de 50°C, tempo inicial de 10 minutos, rampa de temperatura de 10°C min⁻¹, temperatura final de 250°C, temperatura do detector e injetor 250°C e volume de injeção de 0,2 µL.

As análises de difração de raios X de pó foram feitas em um difratômetro Philips X Pert MRD com geometria de Bragg-Brentano utilizando um cristal de grafite como monocromador. O equipamento foi operado a 40 kV e 40mA com uma faixa entre 20° e 90°. As nanopartículas de [Rh(0)] e Rh(0)/SiO₂ foram analisadas sobre um substrato de vidro.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas usando microscópio JEOL - JEM 1200ExII operando a 120 kV. O experimento de EDX e imagens a alta resolução foram feitas no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL - JEM 2010 operando a 200kV. Suspensões de nanopartículas de [Rh(0)], ou Rh(0)/SiO₂, foram dispersas em isopropanol e depositadas sobre uma grade de cobre (300 mesh) coberta com um filme fino de carbono. O histograma de distribuição de tamanho foi obtido pela contagem de aproximadamente 150 partículas (mínimo), assumindo-se a forma esférica para as partículas. O diâmetro das partículas nas micrografias foi medido usando o *software* SigmaScan Pro 5.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um aparelho modelo JEOL JSM 6060 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição do pó em um *stub* contendo uma fita adesiva e posterior metalização com ouro. Para as análises de EDX foi realizado no instrumento de microscopia acoplado com espectrômetro de energia dispersiva de raios X JEOL, modelo JSM 5800, operando em 20 kV. A distância de trabalho foi 8 cm. As amostras também foram analisadas no Centro de Microscopia e Microanálises da PUC-RS num aparelho Phillips XL 30 operando a 20 kV. As amostras foram preparadas e metalizadas conforme descritas acima.

Para análise de BET as amostras foram submetidas a tratamento térmico de 150°C por 3 horas. Para a análise termogravimétrica, utilizou-se 100 mg de amostra de Rh/SiO₂/HF(1). As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador Universal V2.6D (TA instruments). As amostras foram aquecidas de 0 a 1000°C em uma taxa de 20 °C/min. sob atmosfera de N₂ ou ar atmosférico. As nanopartículas de Rh(0) confinadas na matriz de sílica foram caracterizadas por retroespalhamento de íons (RBS ou Rutherford Backing Scattering) no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS que conta com um acelerador Tandetron 4130 HC (High Voltage Engineering Europa B. V.). As amostras de Rh(0)/SiO₂ foram analisadas por RBS na forma de pastilhas.

As reações de hidrogenações em meio heterogêneo foram feitas em reator Fischer-Porter. A razão utilizada [subst.]/[Rh] foi igual a 1179 (0,0106 mmol de Rh(0) e 12,5 mmol do substrato) para (1) Rh/SiO₂/HF e 919 para (2) Rh/SiO₂/NH₄OH (0,0136 mmol de Rh(0) e 12,5 mmol de substrato), a pressão de hidrogênio (H₂) foi mantida constante a 4 atm e a temperatura constante de 75 °C. A evolução da reação foi acompanhada pelo consumo do hidrogênio contido num reservatório. Os dados foram coletados pelo software FieldChart Novus e as curvas de conversão construídas com ajuda do software Microcal Origin 5.0.

4.2. Formação e isolamento das nanopartículas de Rh(0)

A formação de nanopartículas ocorreu em reator Fischer-Porter modificado com entrada para colocar o substrato e ou retirada das alíquotas dos substratos para análise por cromatografia gasosa. Foi adicionado 0,0245g (0,1mmol) de RhCl₃.3H₂O dissolvido em 3 mL de metanol seguido de 1 mL do líquido iônico. O metanol foi removido através de pressão reduzida (0,1 mbar) à temperatura ambiente por 30 minutos. O sistema foi imerso em óleo de silicone e mantido a 75°C sob agitação constante e 4 atm de pressão de hidrogênio molecular foram admitidas ao sistema. A temperatura foi mantida constante com um controlador digital (ETS-D4 IKA) mergulhado no banho de silicone. Após 1 hora, ocorreu o escurecimento da mistura. A solução escura obtida, composta de nanopartículas, foi centrifugada a 3500 rpm por 3 minutos e lavada com acetona, por no mínimo 5 vezes, para retirar o líquido iônico. A solução sobrenadante foi retirada e o sólido preto residual foi colocado em tubo Schlenk e seco a pressão reduzida.

4.3. Preparação das sílicas

4.3.1 Método sol-gel

O confinamento das nanopartículas de Rh(0) em matriz de sílica obtida em condições ácidas (1) (Figura 26) ocorreu, em uma preparação típica, onde cerca de 10 mL (9,34g, 45 mmol) de tetraetóxido de silício (TEOS) foram introduzidos em um becker, dotado de agitação magnética e aquecimento (60°C). As nanopartículas de Rh (0) (10 mg, 0,1 mmol) foram preparadas previamente e redispersas em BMI.BF₄ (1 mL, 5,1 mmol) juntamente com 5 mL de etanol. Esta solução foi submetida à agitação em ultra-som por 2 minutos e, em seguida, adicionada à solução de TEOS. Por último, foi adicionada uma solução ácida contendo 2 mL de água e 0,5 mL de ácido fluorídrico (HF) para promover a hidrólise e polimerização do alcóxido. A mistura foi homogeneizada sob agitação magnética branda por 10 minutos e em seguida submetida ao ultra-som por 2 minutos e finalmente deixada em repouso à temperatura de 60 °C durante 18 horas, obtendo-se ao final um pó cinza. O material resultante foi lavado várias vezes com acetona, seco em atmosfera a vácuo.

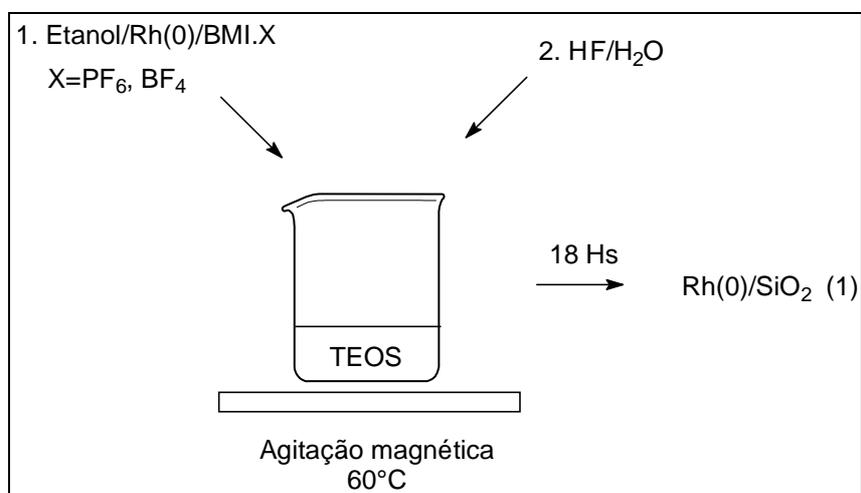


Figura 26. Preparação de Rh(0)/SiO₂ pela via ácida (1) pelo método sol-gel .

O confinamento das nanopartículas de Rh(0) em sílica pelo método sol-gel em condições básicas (2) (Figura 27) ocorreu em uma preparação típica, onde, cerca de 10 mL (9,34g, 45 mmol) de tetraetóxido de silício (TEOS) foram adicionados a uma solução alcoólica (5mL), contendo 1 mL de líquido iônico (BMI.BF₄ e ou BMI.PF₆) e as nanopartículas de Rh(0) (10 mg, 0,1 mmol) previamente isoladas. Posteriormente, foram adicionados 95 mL de etanol e, finalmente, 20 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH). A mistura foi mantida sob agitação branda durante 3 horas a

temperatura ambiente e posteriormente mantida em repouso durante 18 horas. O material sólido obtido foi filtrado e lavado com acetona e, seco em atmosfera de vácuo durante 1 hora.

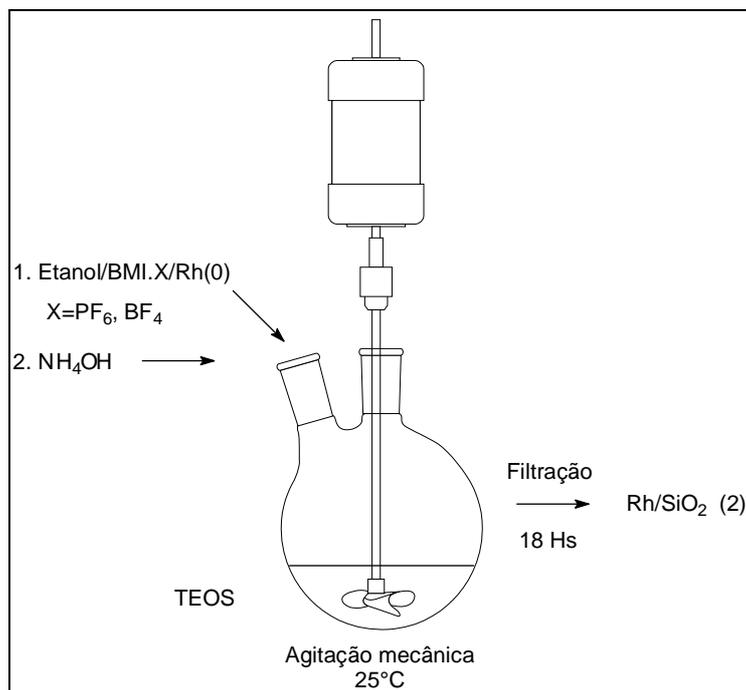


Figura 27. Preparação de Rh(0)/SiO₂ pela via básica (2) pelo método sol-gel.

4.3.2 Método Grafting

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio utilizando técnica de Schlenk. Cerca de 2,0 g de sílica (MS3030) foram tratadas termicamente em ampola de vidro a 110°C por 18 horas sob vácuo (10⁻⁵ bar). Em seguida, o sistema foi resfriado sob vácuo e a sílica foi transferida para um tubo Schlenk para posterior uso. Em uma preparação típica (Figura 28), em reator Fischer-Porter, foi adicionado 0,1 mmol (25 mg) de RhCl₃.3H₂O, seguido de 2 mL de metanol para dissolver o complexo de ródio, seguido de 1 mL de BMI.BF₄ e por final 150 mg de sílica pré-tratada recentemente e manipulada sob argônio. Deixou ao vácuo por 30 minutos para a evaporação do metanol. Ao final, o reator foi carregado com 4 atm de hidrogênio molecular e deixando a 75°C por uma hora. A solução passou de vermelho para preto. A solução foi lavada com metanol (3x 15 mL) para retirada do líquido iônico, e posterior secagem sob vácuo a temperatura ambiente. Foi obtido um pó preto homogêneo que foi utilizado para testes catalíticos.

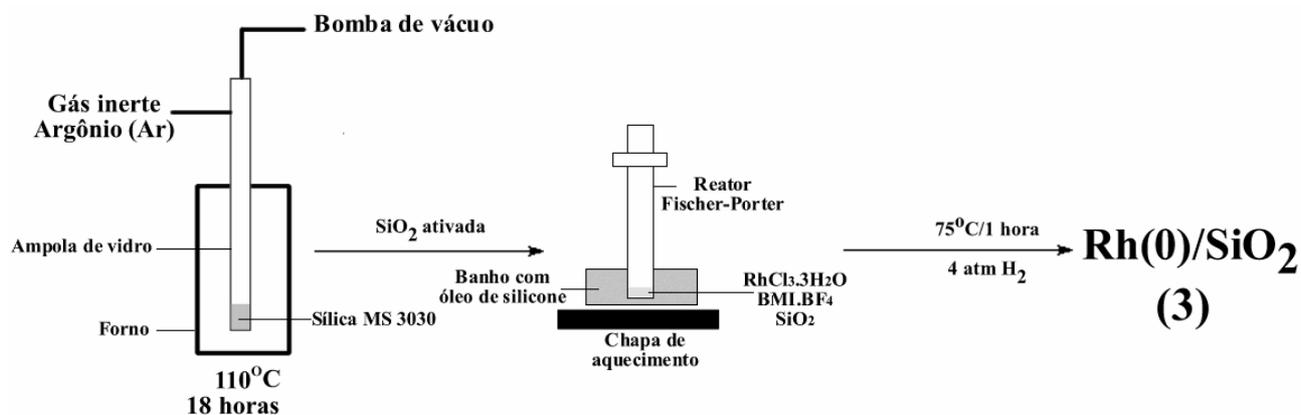


Figura 28. Preparação de $\text{Rh}(0)/\text{SiO}_2$ pelo método *grafting* (3).

4.4. Reações de hidrogenações de compostos insaturados: procedimentos gerais

As reações de hidrogenações em meio sem solvente foram feitas em reator Fischer-Porter (Figura 29A), modificado com entrada para adicionar o substrato ou o líquido iônico e para retirada das amostras para cromatografia. A pressão de hidrogênio foi mantida constante a 4 atm e a temperatura constante de 75°C . Em todas as reações utilizou 100 mg de $\text{Rh}(0)/\text{SiO}_2$ (ácida ou alcalina) juntamente com 12,5 mmol do substrato. A evolução da reação é acompanhada pelo consumo do hidrogênio contido num reservatório, acoplado, simultaneamente, ao reator Fischer-Porter e a um sistema de monitoramento com um transdutor de pressão Novus Field Logger, conectado a um computador. Os dados foram coletados pelo software FieldChart Novus e as curvas de conversão plotadas com ajuda do software Microcal Origin 5.0. A conversão do substrato ao produto foi analisada através de cromatografia gasosa.

4.5. Aparelhagem utilizada para preparação das nanopartículas de $\text{Rh}(0)$, $\text{Rh}(0)/\text{SiO}_2$ (método sol-gel e *grafting*) e testes catalíticos

O reator Fischer-Porter e o sistema utilizado para a preparação dos materiais e atividade catalítica podem ser visualizados pelas imagens da Figura 29.

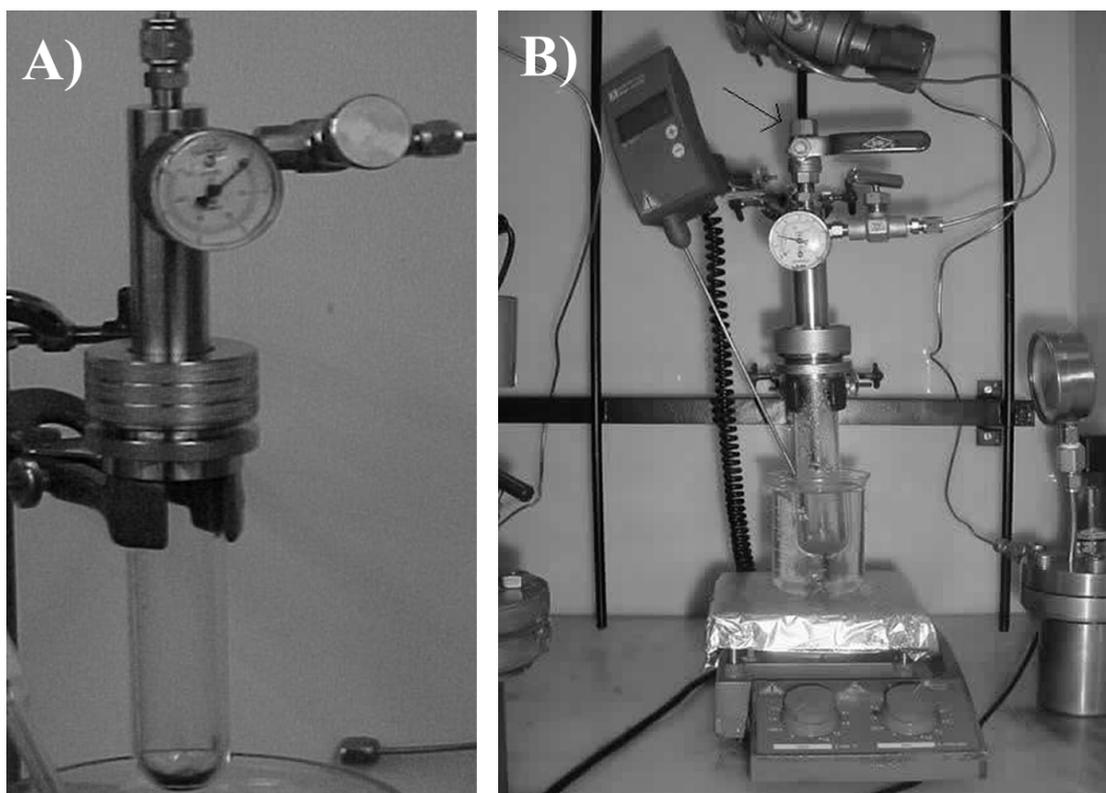


Figura 29. Esquema utilizando na preparação dos materiais e testes catalíticos: A) Reator Fischer-Porter e B) Sistema reacional.

O sistema reacional utilizado para a preparação das nanopartículas e verificação da atividade catalítica é visualizado na Figura 30 e a seguir explicado os detalhes de cada etapa.

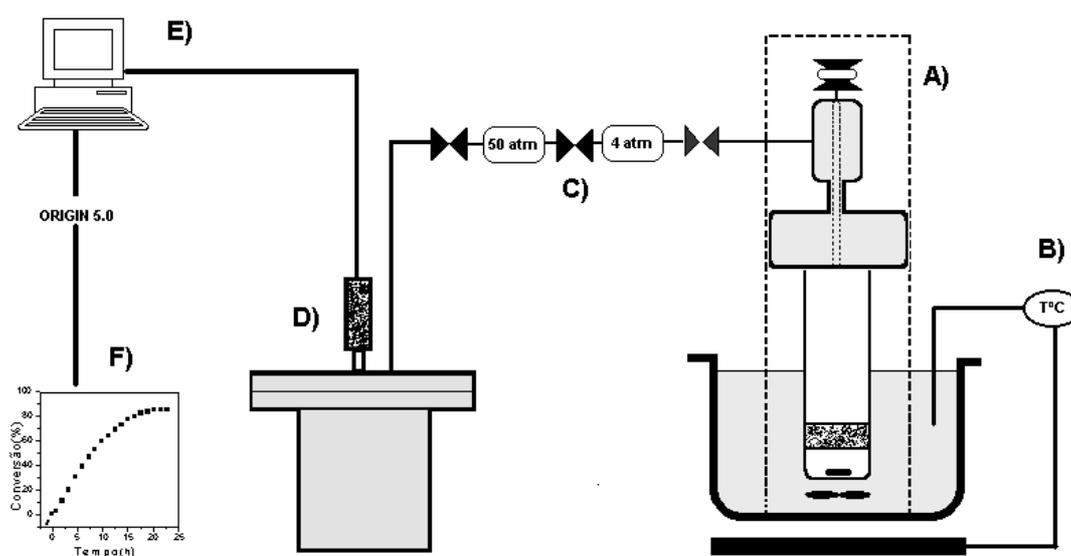


Figura 30. Sistema utilizado para a preparação dos catalisadores e as reações de hidrogenação catalítica. (Ref.70)

Consiste em:

- A) Reator Fischer-Porter modificado com abertura para adicionar a amostra ou líquido iônico, e retirada de alíquotas para análise cromatográfica;
- B) Controlador de temperatura para manter em 75 °C constante, o reator deve estar mergulhado num banho com silicone e agitação controlada;
- C) Válvula de diafragma para controle da pressão a 4 atm, pois a pressão no interior do reator deve ser mantida constante mesmo tendo consumo estequiométrico de hidrogênio;
- D) Reservatório de H₂ de aço inoxidável, onde é observada a queda de pressão durante o consumo da reação;
- E) Transdutor de pressão;
- F) Comunicador com o transdutor para obtenção dos dados de queda de pressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a preparação dos catalisadores Rh(0)/SiO₂ pelo método sol-gel (Figura 31), nanopartículas de Rh(0) preparadas previamente, foram imobilizadas em sílica através da hidrólise e condensação do tetraetóxido de silício (TEOS) em uma mistura contendo nanopartículas e líquido iônico derivados do cátion imidazólio, como BMI.BF₄ e ou BMI.PF₆. Esse processo foi realizado alternadamente pelas vias catálise ácida (com HF) e alcalina (com NH₄OH).

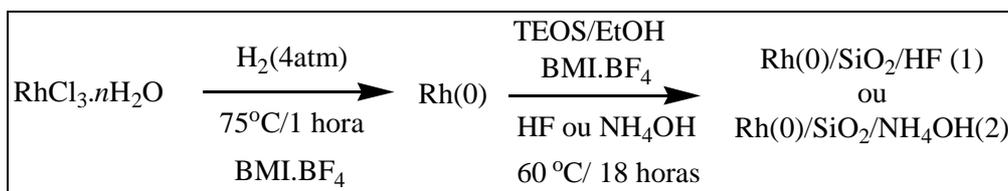


Figura 31. Esquema de preparação das nanopartículas de Rh(0) e o encapsulamento na sílica (SiO₂), pelo método sol-gel utilizando o líquido iônico BMI.BF₄.

Para o método *grafting* (Figura 32), nanopartículas de Rh(0) foram suportadas sobre sílica (tratada previamente a 110°C por 18 horas ao vácuo) pela redução *in-situ* de RhCl₃.3H₂O em uma mistura contendo sílica comercial (MS3030), líquido iônico BMI.BF₄ a 75 °C, H₂ (4 atm), 1 hora. O material obtido foi lavado com metanol (3x), isolado por centrifugação e seco sob pressão reduzida. Obteve-se um pó escuro homogêneo, qual foi utilizado para testes catalíticos.

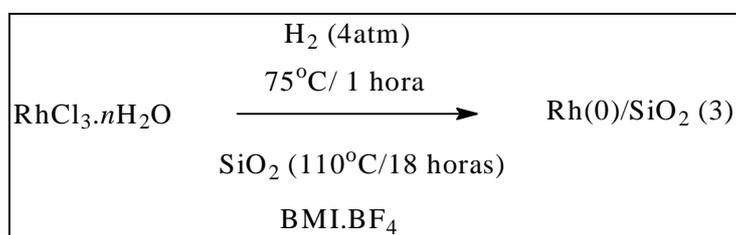


Figura 32. Esquema de preparação das nanopartículas de Rh(0) pelo método *grafting* utilizando o líquido iônico BMI.BF₄.

Cabe salientar que para a metodologia de imobilização de nanopartículas de Rh(0) pelo método *grafting* não se pode utilizar o líquido iônico BMI.PF₆ pois no momento da redução do precursor metálico, ocorre a formação de HF, que por sua vez ataca (solubiliza) a sílica. A concentração de HF produzida no momento da redução é alta, diferentemente de quando se utiliza HF para promover a hidrólise do precursor alcóxido, para o método sol-gel.

Primeiramente serão apresentados os resultados de análise elementar para as nanopartículas de Rh(0), para a matriz de sílica e para o líquido iônico. As nanopartículas de Rh(0) foram caracterizadas por espectroscopia de dispersão de energia, associada com microscopia eletrônica de varredura (MEV - EDX), a fim de verificar a existência e distribuição do metal na matriz de sílica. As nanopartículas de Rh(0) foram caracterizadas por difração de raios X de pó e retroespalhamento de íons (RBS, sigla em inglês) para perceber a presença do metal e para quantificação do metal em relação a matriz de sílica. A análise elementar (CHN) dos materiais preparados foi realizada para verificar a presença de líquido iônico na matriz de sílica.

Posteriormente, serão apresentados os resultados de morfologia e textura, tanto da matriz de sílica quanto da morfologia das nanopartículas de Rh(0). A superfície e organização da matriz de sílica foram analisadas por MEV. A forma e o tamanho das nanopartículas de Rh(0) foram analisadas por MET/EDX. A morfologia da sílica, como área específica, volume e diâmetro de poro serão analisadas por adsorção-dessorção de nitrogênio (método BET).

A análise estrutural da matriz de sílica e o líquido iônico foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV-Vis) e reflectância difusa (DRIFTS). A estabilidade do líquido iônico será analisada por termogravimetria (TGA).

As propriedades catalíticas dos materiais preparados foram avaliadas em reações de hidrogenação de olefinas e aromáticos em condições reacionais comparáveis àquelas reportadas na literatura, utilizando como catalisadores as nanopartículas de Rh(0) dispersas e imobilizadas. Serão apresentados os resultados de atividade catalítica em reações de hidrogenação com catalisadores preparados pelos métodos *grafting* e sol-gel e comparados com catalisadores clássicos e da literatura. Serão demonstrados os resultados de reutilização catalítica para hidrogenação do 1-deceno (método sol-gel) e hidrogenação do benzeno (método *grafting*). Também serão apresentados os resultados de atividade catalítica do material exposto a extração com acetona.

5.1. Análise Elementar

A análise por microscopia eletrônica de varredura acoplada com EDX consiste na varredura de pontos da amostra com feixe de elétrons de alta energia. Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Dessa interação surgem os elétrons secundários (choques inelásticos), que são originados abaixo da superfície da amostra a partir das interações do feixe eletrônico com os elétrons da camada mais externas de átomos constituídos na amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV).⁹³ Já os elétrons retroespalhados possuem energia maior e que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles

que sofreram espalhamento elástico.⁹³ A partir dos elétrons retroespalhados, que dependem do número atômico dos elementos constituintes, é possível efetuar a análise elementar da amostra. Desta maneira, as amostras preparadas neste trabalho foram analisadas por MEV - EDX para verificar a composição da matriz de sílica e a presença de nanopartículas de ródio. Além de quantificar as amostras também é interessante saber a dispersão de ródio na matriz de sílica. Pela análise de EDX procuramos fazer sempre a relação entre silício e ródio para diversos pontos da amostra. Sendo assim, podemos ter uma noção sobre a dispersão de ródio na matriz de sílica, sendo que ele pode estar concentrado em ilhas ou pode estar homoganeamente disperso em toda a matriz de sílica.

Para todas as análises envolvendo EDX, os dados adquiridos foram obtidos no modo detecção *backscattering* (BSE) operando a 20 kV. A Figura 33 apresenta uma micrografia de varredura de uma amostra de Rh(0)/SiO₂ preparada pelo método sol-gel em meio ácido. As regiões mais claras da micrografia indicam partículas de Rh sobre a matriz de sílica (regiões em cinza). A composição elementar da região focadas na micrografia confirma essa estrutura (Figura 33.b). Na micrografia é possível identificar uma superfície plana e compacta vizinha a outras superfícies rugosas, a qual representa a morfologia característica de sílicas preparadas pelo método sol-gel.

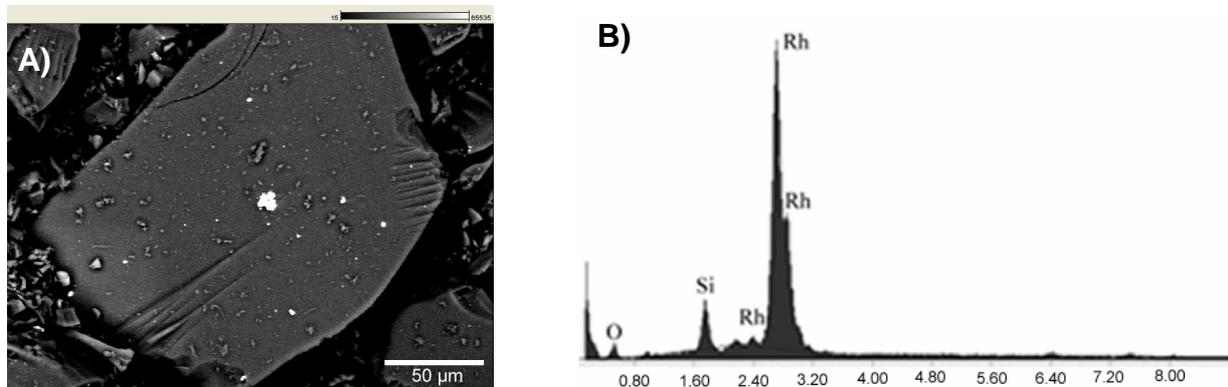


Figura 33. A) Micrografia eletrônica de varredura e B) espectro de dispersão de energia EDX de uma amostra de Rh(0)/SiO₂ preparada pelo método sol-gel em meio ácido.

As amostras de Rh(0)/SiO₂ foram analisadas pela varredura pontual e área exposta ao feixe de elétrons. Todas as áreas selecionadas apresentaram a presença de ródio na matriz de sílica. Primeiramente foi investigada a dispersão do metal na matriz de sílica pela técnica de mapeamento químico, ou seja, depois de identificar os elementos químicos presentes nas amostras, o aparelho nos dá a distribuição dos elementos identificados nesta área irradiada.

A Figura 34 apresenta as micrografias de varredura (à esquerda) e o correspondente mapeamento de átomos de Rh (à direita) para cada caso. Para as três amostras, a análise indica claramente uma dispersão homogênea de Rh sobre a superfície do suporte. Pode-se observar a porosidade da amostra, confirmada por outras imagens de MEV. Em diversas regiões das mesmas amostras, o mapeamento elemental indica a mesma homogeneidade na distribuição do metal sobre o suporte, de forma que as imagens apresentadas na Figura 34 são representativas de todo o material.

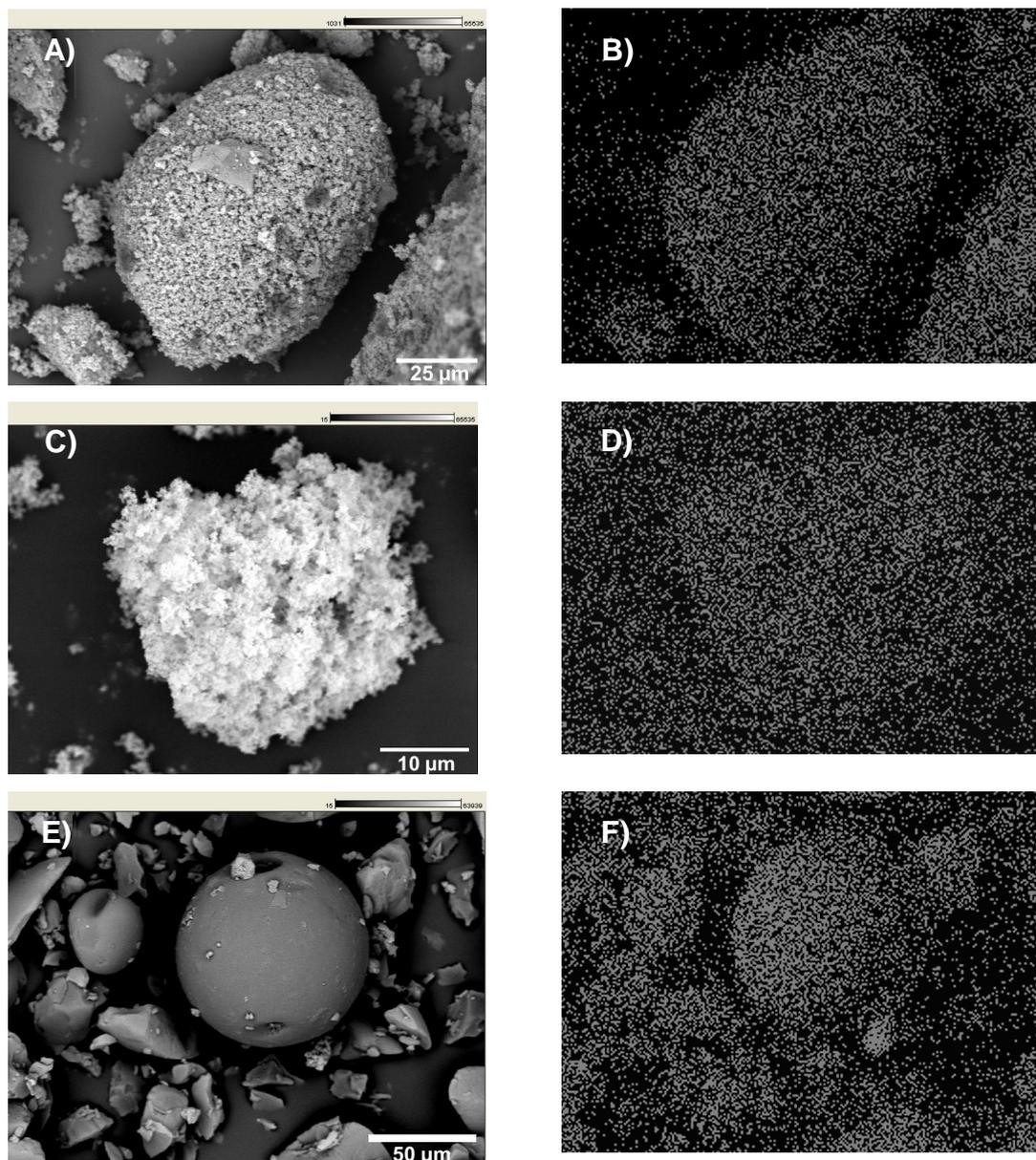


Figura 34. Micrografia eletrônica de varredura (esquerda) e mapeamento dos elementos químicos (direita) mostrando nanopartículas de Rh(0)/SiO₂ preparadas pelo método sol-gel via ácida (A e B); idem para método sol-gel via alcalina(C e D); e idem para método grafting (E e F).

Convém salientar, que esta técnica permite a visualização de todos os elementos químicos encontrados (silício, oxigênio, flúor), mas como a intenção é verificar a distribuição de ródio, é visualizado apenas o metal (a direita) na Figura 34.

A análise de mapeamento químico nos dá o percentual dos elementos como concentração atômica e concentração em massa. Na Tabela 4 é apresentado o teor de Rh(0) e de outros elementos químicos encontrados pela análise de EDX, obtidos a partir do mapeamento químico mostrado na Figura 34. Pode-se perceber a presença de flúor na amostra preparada pelo método-sol gel via ácida sendo oriundo do catalisador HF utilizado na hidrólise e condensação da sílica.

Tabela 4. Teor dos elementos encontrados por EDX para amostras preparadas pelo método sol-gel (vias ácida e alcalina) e pelo método *grafting*.

Elemento	Teor Encontrado (m/m%)		
	Sol-gel via ácida % atômica [% massa]	Sol-gel via alcalina % atômica [% massa]	<i>Grafting</i> % atômica [% massa]
F	7,4 [6,0]	0 [0]	0 [0]
O	10,1 [9,8]	4,7 [3,0]	9,0 [16,7]
Si	28,8 [15,9]	18,8 [9,1]	74,4 [78,5]
Rh	0,7 [0,1]	0,4 [0,05]	16,6 [4,8]

Em todas as amostras foi verificada a presença de silício, oxigênio e ródio. Indicando que houve a formação da matriz de sílica e que o metal está ancorado neste suporte. Como as amostras foram metalizadas com ouro, o somatório das percentagens não fecha em 100% pois o ouro não foi descontado nas análises de EDX. A fim de avaliar a homogeneidade da dispersão do metal sobre a sílica, o espectro de dispersão de energia foi realizado sobre diversas regiões das mesmas amostras e as relações entre Rh e Si foram determinados em concentração em massa. A Figura 35 apresenta as relações de Rh/Si (m/m %) obtidos em diferentes pontos (pontual e área) nos espectros para cada uma das amostras. Foi traçada uma reta entre os pontos obtidos e procurou avaliar a dispersão dos pontos em relação a esta reta. Quanto mais próximos os pontos estariam da reta, mais homogeneamente estaria distribuído o metal na matriz de sílica. Pelo gráfico da Figura 35 pode-se observar que a amostra sintetizada em meio ácido é homogênea na distribuição de ródio na matriz de sílica, demonstrados pelos pontos EDX que apresentam uma menor dispersão dos pontos entre ródio e silício em relação à reta traçada. A amostra sintetizada em meio básico também pode ser

considerada homogênea na distribuição do metal na superfície, apesar de que os pontos de EDX são mais dispersos em relação à reta traçada comparando com os pontos da amostra ácida.

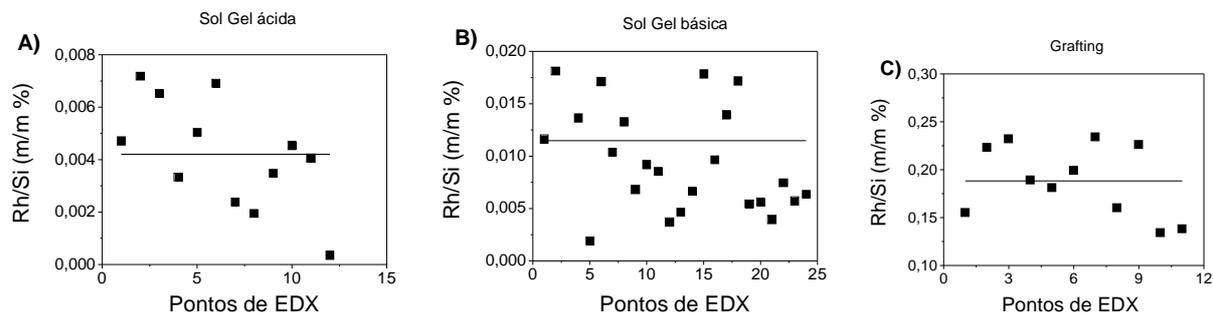


Figura 35. Relação elementar Rh/Si obtida por análise de EDX de amostras de Rh(0)/SiO₂ preparadas A) pelo método sol-gel via ácida ($Rh/Si = 0,0042 \pm 0,0006$), B) pelo método sol-gel via alcalina ($Rh/Si = 0,011 \pm 0,002$) e C) pelo método grafting ($Rh/Si = 0,19 \pm 0,01$).

Nos gráficos da Figura 35 pode-se traçar uma reta entre os pontos de relação Rh/Si o que nos dará a aproximação dos pontos (relação Rh/Si) em relação à reta. Pode-se perceber que para Rh(0)/SiO₂ preparada pelo método sol-gel via ácida apresentou um valor menor (0,0042), ou seja, os pontos estão mais próximos da reta e conseqüente mais homogêneamente distribuídos. O mesmo acontece para os valores obtidos para a amostra preparada via alcalina. Desta maneira poder-se-ia concluir, em função da relação Rh/Si (concentração em massa) que o metal apresenta distribuído em toda a matriz de sílica.

Para efeito comparativo, os valores de aproximação da reta foram plotados na forma de colunas (Figura 36) e pode-se perceber que tanto a amostra preparada via ácida quanto via alcalina apresentam quantidade de Rh(0) incorporado na matriz de sílica semelhante para os dois sistemas (ácida e alcalina). Para o método *grafting* surgiu uma relação Rh/Si (0,19) maior, pois a mesma encontra-se mais concentrada de ródio em relação ao silício.

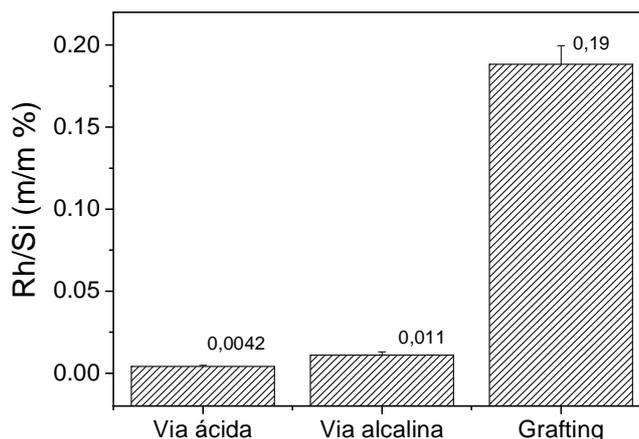


Figura 36. Aproximação da dispersão sobre os pontos de Rh/Si obtido por EDX para amostras preparadas pelo método sol-gel e pelo método grafting.

Convém salientar que os valores expressos na Figura 35 são em função da concentração em massa (m/m%) e são relações entre silício e ródio, diferentemente dos valores expostos na Tabela 4 que evidencia o teor de cada elemento químico encontrado, tanto percentagem em massa quanto percentagem atômica.

É importante destacar que as amostras preparadas pelo método sol-gel foram analisadas por MEV-EDX no centro de microscopia eletrônica da PUC-RS onde se encontra amostra padrão para ródio e para silício, a fim de comparar com os dados obtidos anteriormente. Os resultados confirmaram a homogeneidade na distribuição de ródio em relação ao silício. Os dados adquiridos também foram obtidos no modo de detecção *backscattering* (BSE). A amostra preparada via básica não apresenta uma superfície plana e regular, o que pode evidenciar o baixo teor de metal encontrado, em função do grande espalhamento de elétrons. Na amostra preparada via ácida a superfície é mais regular e plana, consequentemente os elétrons espalhadas são facilmente detectados.

A Figura 37 apresenta o difratograma de raios X de pó típico para nanopartículas de Rh(0) preparadas no líquido iônico BMI.BF₄. A presença de Rh metálico é determinada pela identificação dos planos de difração da amostra que coincidem com aqueles da estrutura de Rh metálico (cela cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 0,38034$ nm). Assumindo que as partículas apresentam uma forma esférica, seus diâmetros médios podem ser obtidos através da equação de Debye-Scherrer, $L = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$, onde L é o diâmetro médio das nanopartículas, $\beta_{1/2}$ é a largura do

pico de difração a meia altura, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto {h k l} de planos, λ é o comprimento de onda da radiação CuK _{α} (1,5406 Å) e $K = 0,893$ é uma constante para partículas ou

grãos esféricos.⁹⁴ A equação de Debye-Scherrer⁹⁴ aplicada aos planos de difração para o Rh neste difratograma resulta um diâmetro médio de partícula igual a 5,8 nm.

A Figura 38 apresenta o difratograma de raios X de pó das mesmas nanopartículas de Rh encapsuladas na matriz de sílica pelo método sol-gel via ácida, mostrando o plano de difração da sílica amorfa e os planos de difração de índices (111) e (200) do Rh metálico cristalino. O halo em $2\theta = 22^\circ$ corresponde à estrutura da sílica amorfa. Devido à baixa concentração relativa de ródio ($< 0,2$ mol%) não se observam os demais planos de difração do ródio metálico, dessa forma optou-se por analisar uma amostra de Rh(0)/SiO₂ com maior teor de metal.

A aplicação da equação de Debye-Scherrer sobre os dois planos de Rh da amostra mais concentrada, revela que houve pequeno aumento do diâmetro das nanopartículas durante o processo de imobilização sobre a sílica. Este efeito pode estar relacionado à gaussiana traçada no plano de difração mais intenso, que não foi totalmente sobreposta. Como o diâmetro da partícula é proporcional à largura a meia altura, qualquer pequena diferença pode afetar o tamanho da partícula. Nessa análise é importante confirmar a formação da sílica e a presença de ródio metálico.

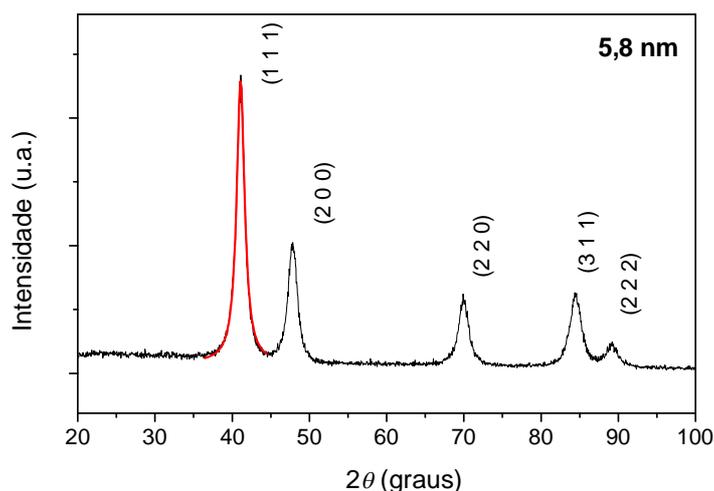


Figura 37. Difratograma de raios X de pó de nanopartículas de Rh(0) preparadas por redução por hidrogênio (4 atm, 75 °C) de RhCl₃.3H₂O disperso em BMI.BF₄. Os picos estão identificados pelos índices de difração referente à estrutura do Rh metálico.

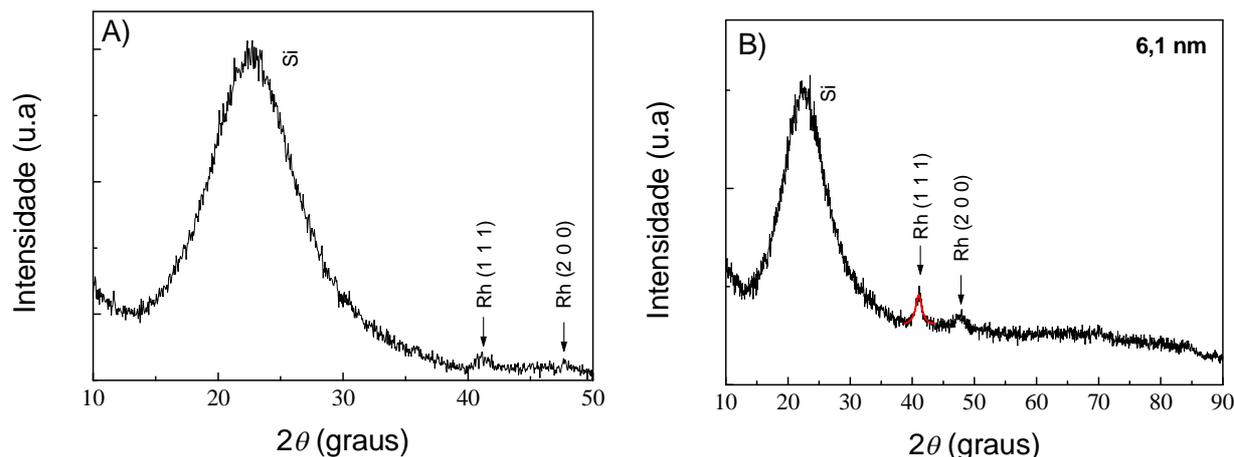


Figura 38. A) Difratoograma de raios X de pó de uma amostra de Rh(0)/SiO₂ preparada pelo método sol-gel via ácida com o líquido iônico BMI.BF₄: os planos de difração em $2\theta = 41^\circ$ e $2\theta = 47^\circ$ referentes aos planos (111) e (200), respectivamente, do Rh metálico e apresentam-se com intensidade relativa muito baixa. B) Difratoograma de uma amostra mais enriquecida preparada pelo mesmo procedimento, onde os mesmos planos de difração aparecem com mais intensidade.

Para a técnica de difração de raios X de pó, nas amostras com sílica, a dificuldade encontrada foi que as amostras apresentaram um teor de metal menor quando comparado com o teor de silício. Sendo assim, a matriz de sílica absorve muita radiação e conseqüentemente torna mais difícil a visualização dos planos do ródio metálico.

A técnica de RBS é baseada na análise com feixes de íons.^{95,96} Um feixe de íons energéticos pode interagir com os átomos no alvo de diferentes formas, dependendo da natureza e da energia dos íons. As detecções de íons elasticamente espalhados por núcleos atômicos em um alvo e de raios gama produzidos por reações nucleares induzidas com feixe de íons podem ser aplicadas para caracterização de materiais, dando uma informação sobre a composição da amostra obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas por núcleos no alvo. Destaca-se a precisão da técnica de RBS para elementos pesados em matrizes leves, conferindo ao RBS a capacidade de realizar análise elementar qualitativa e quantitativa.

Condições usuais na técnica por RBS são o uso de feixes de H⁺, ⁴H⁺, partículas alfa ou outros íons leves com energia de 1 a 3 MeV. A resolução lateral corresponde ao diâmetro de feixe, usualmente entre 0,5 e 4 mm. Correntes iônicas típicas vão de 2 a 20 nA, para tempo de análises de 15 a 30 minutos. A espessura da amostra é da ordem de alguns micrômetros, com resolução em profundidade entre 20 e 30 nm. A sensibilidade é da ordem de 10⁻² a 10⁻⁴ monocamadas para elementos pesados, 10⁻¹ a 10⁻² para os leves.

Na Figura 39 apresenta-se um espectro típico espalhado por uma amostra de Rh(0)/SiO₂ preparada em condições ácidas. No espectro são identificados os sinais correspondentes a oxigênio

(732), silício (1140) e Rh (1725). Verificou-se a contaminação com Fe (1502) (provavelmente proveniente do molde utilizado na confecção das pastilhas).

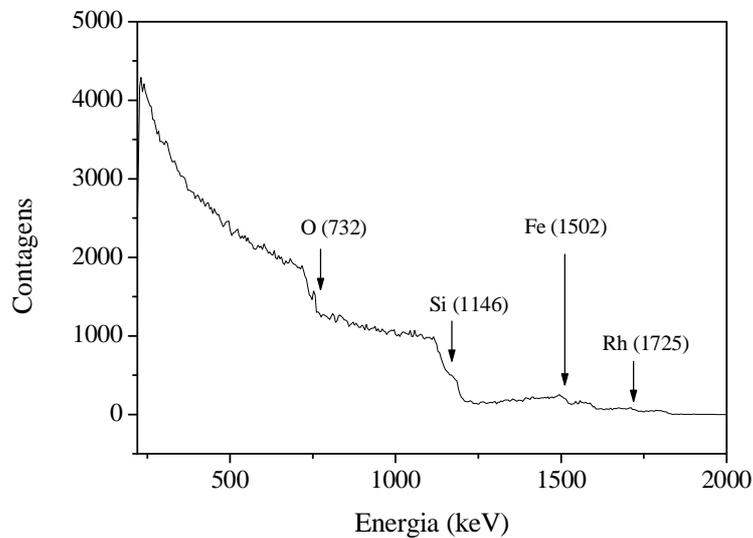


Figura 39. Espectro completo de energia dos íons He^+ espalhados por uma amostra de $Rh(0)/SiO_2$ obtido pelo método sol-gel. Encontram-se identificados os sinais correspondentes as energias dos elementos constituintes na superfície.

A Figura 40 apresenta espectros típicos de amostra $Rh(0)/SiO_2$ preparada pelo método *grafting*, obtidos por RBS, sendo identificáveis as seções correspondentes ao espalhamento provocado pelo silício e pelo ródio. A diferença no número de contagens decorre da maior quantidade de Si em relação ao Rh presente na amostra.

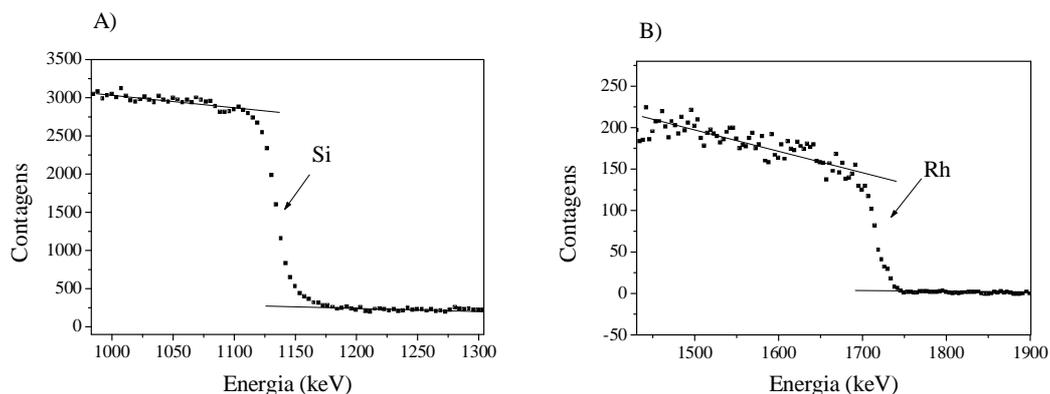


Figura 40. Seções correspondentes à localização e número de contagens de Si (A) e Rh (B) de um típico espectro de $Rh(0)/SiO_2$ pela análise por RBS.

Primeiramente foram analisadas amostras de Rh(0) obtidas pelo método *grafting* em diferentes concentrações de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 5). Os resultados observados permitem dizer que o teor de Rh fixado foi inferior àquele inicialmente empregado e os valores plotados na Tabela 5 mostram a saturação da superfície para este metal em teores próximos a 1,5% de Rh(0)/ SiO_2 .

Para o caso *grafting* o teor de metal incorporado está diretamente ligado à formação de grupos silanóis formado durante a ativação da sílica. Conseqüentemente, não se variou a quantidade de sílica utilizada no momento da redução do precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, então a quantidade de metal incorporado não variou. Convém salientar que para esse sistema torna-se limitado a quantidade de sílica em função da quantidade de líquido iônico utilizando. Aumentando a quantidade de líquido utilizado poderia aumentar a quantidade sílica e conseqüentemente mais metal poderia ser incorporado.

Tabela 5. Percentual de Rh(0) determinado por RBS para amostras de Rh(0)/ SiO_2 preparadas pelo método *grafting*.

RhCl ₃ .3H ₂ O	Rh (m/m %)	Rh (m/m %)
	Teórico	Fixado (RBS)
24,6 mg	6,8	1,8
12,3 mg	3,4	1,5
6,15 mg	1,7	1,2

Condições de síntese: Foram utilizadas 150 mg de SiO_2 (previamente ativada), 1 mL de líquido iônico ($\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$) e variou-se a quantidade de precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ utilizado para a redução (4 atm de H_2), 75 °C, 1 hora

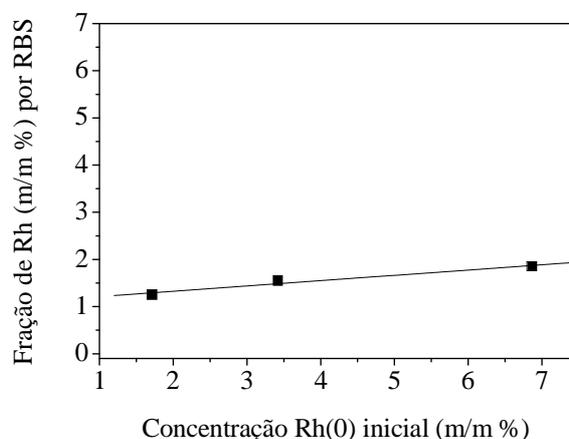


Figura 41. Isoterma de adsorção de Rh(0) na matriz de sílica por análise de RBS.

Pelos resultados apresentado na Tabela 5 pode-se verificar que o mínimo de complexo metálico adicionado (6,5 mg) seria o suficiente para saturar a superfície de sílica. Mostrando desta maneira que o método *grafting* é economicamente viável. Os materiais obtidos pelo método sol-gel também foram analisados pela técnica de RBS.

Na Tabela 6 são apresentados os teores de Rh(0) para os xerogéis sintetizados pelo método sol-gel. Os resultados permitem dizer que o teor de metal fixado está parcialmente de acordo com aquele teor de Rh calculado pela concentração inicial.

Tabela 6. Percentual do Rh sobre a sílica por RBS para amostras de Rh(0)/SiO₂ preparadas pelo método sol-gel.

Ent.	Amostra	Rh Fixado (m/m %)	Rh Teórico (m/m %)
1	Rh(0)/SiO ₂ /HF ^{a)}	0,11	0,17
2	Rh(0)/SiO ₂ /HF ^{a)}	0,11	0,17
3	Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH ^{b)}	0,14	0,22
4	Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH ^{b)}	0,24	0,22
5	Rh(0)/SiO ₂ /HF ^{c)}	1,24	3,14
6	Rh(0)/SiO ₂ /HF ^{d)}	0,91	2,42

Condições de síntese: ^{a)} 10 mL de TEOS, 5 mL de EtOH, 1 mL de BMI.BF₄, 10 mg de nanopartículas de Rh(0), 2 ml de H₂O, 0,5 mL de HF. ^{b)} 10 mL de TEOS, 100 mL de EtOH, 1 mL de BMI.BF₄, 10 mg de nanopartículas de Rh(0), 20 mL de NH₄OH. ^{c)} 2 mL de TEOS, 2 mL de EtOH, 1 mL de BMI.BF₄, 10 mg de nanopartículas de Rh(0), 1 ml de H₂O, 0,5 mL de HF. ^{d)} 2 mL de TEOS, 2 mL de EtOH, 0,5 mL de BMI.BF₄, 10 mg de nanopartículas de Rh(0), 1 ml de H₂O, 0,5 mL de HF.

As amostras preparadas em condições ácidas e básicas apresentaram teores de Rh(0) em 0,11 e 0,14 (m/m %), respectivamente. Para amostras preparadas em condições ácidas procurou-se variar a relação entre TEOS/LI/Rh(0) em 10:1:10 e 2:1:10 (V/V/m) e a concentração de HF/H₂O foi mantida.

Nas entradas 5 e 6 utilizou-se apenas 2 mL de TEOS para a hidrólise e condensação e variou-se a quantidade de líquido iônico utilizado, obtendo-se, desta forma, material com maior quantidade de metal em relação a sílica.

As análises elementares de CHN das amostras preparadas indicam a presença do líquido iônico no material final (Tabela 7). A partir dos resultados de CHN, pelo teor de nitrogênio, pode-se observar que para as amostras preparadas em meio ácido, o conteúdo orgânico resultante foi entre 3,5 mmol g⁻¹ e 4,0 mmol g⁻¹ e as amostras preparadas em meio alcalino, o conteúdo orgânico

máximo foi em 1,74 mmol g⁻¹, independentemente do líquido iônico utilizado na preparação. Pode-se afirmar que o maior teor de líquido iônico incorporado na matriz de sílica foi quando preparado em condições ácidas.

Tabela 7. Resultados de análise elementar por CHN para as amostras Rh(0)/SiO₂ preparadas em meio ácido com HF e HCl e em meio alcalino com NH₄OH nos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.BF₄.

Amostra	Rh (m/m %) ^{a)}	Rh (m/m %) ^{b)}	CHN ^{c)} (N)mmol g ⁻¹	
			BMI.BF ₄	BMI.PF ₆
Rh(0)/SiO ₂ /HF	0,11	0,10	4,23	3,52
Rh(0)/SiO ₂ /HCl	-		3,48	-
Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH	0,14	0,05	1,74	1,72

^{a)} Determinado por RBS; ^{b)} Determinado por EDX; ^{c)} Teor de nitrogênio oriundo do anel imidazólio do líquido iônico.

A maior incorporação de líquido iônico pode ser útil para a melhor estabilização das nanopartículas de Rh(0). Para a amostra preparada pelo método sol-gel via ácido, os valores de teor de metal encontrados foram os mesmos por EDX e por RBS. A técnica por RBS é mais precisa na quantificação do metal.

5.2. Análise Morfológica e Textural

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é amplamente empregada na caracterização morfológica da superfície de sólidos. As amostras de Rh(0)/SiO₂ foram analisadas por MEV (Figura 42). Imagens foram obtidas por MEV para amostras do material preparado pelo método sol-gel com aumento de 15000 vezes para Rh(0)/SiO₂ (via ácido) e aumento de 10000 vezes para Rh(0)/SiO₂ (via alcalina) mostrando a morfologia da superfície da matriz de sílica. As amostras foram analisadas no modo de detecção íon secundário (SE).

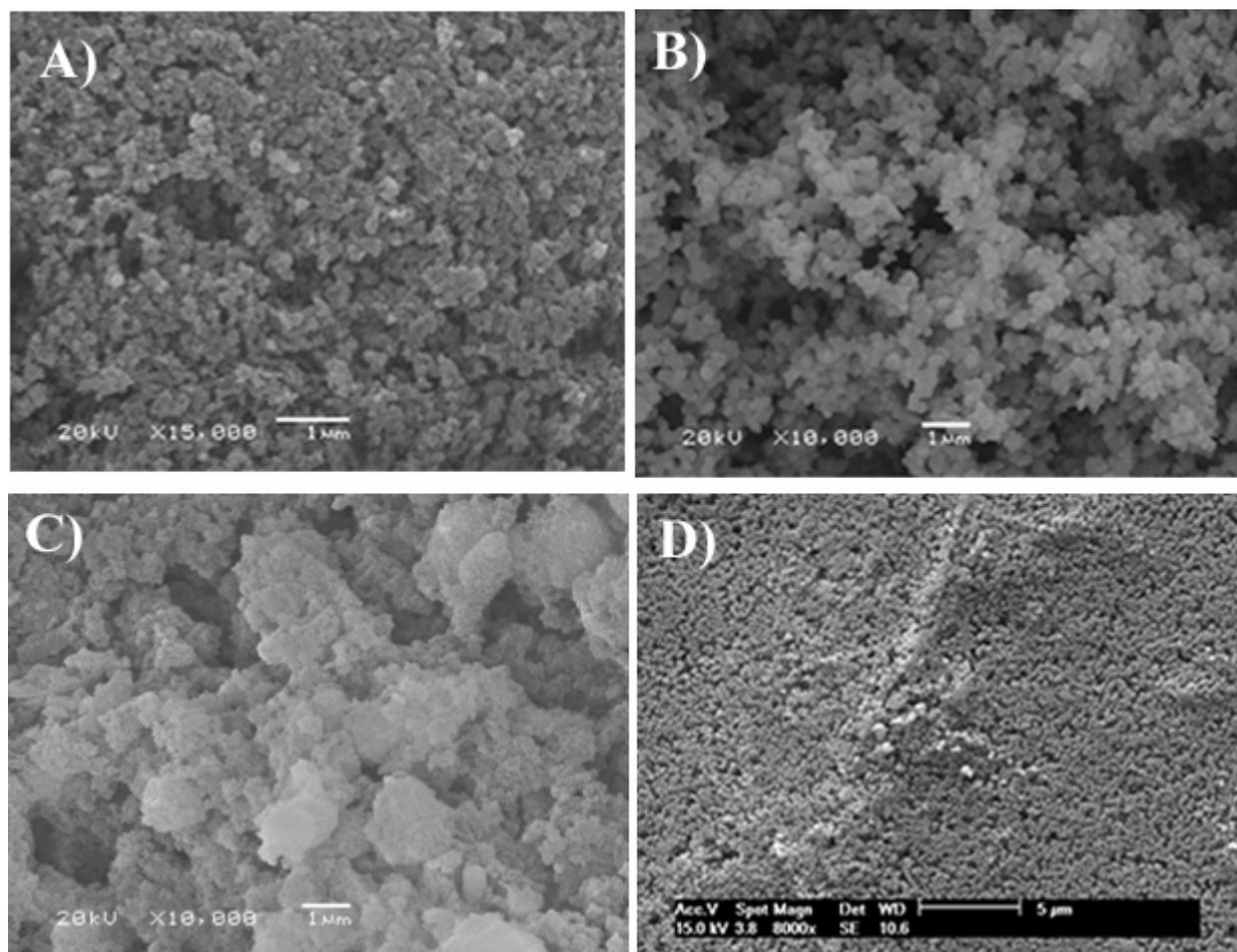


Figura 42. Micrografia eletrônica de varredura de $Rh(0)/SiO_2$ preparado com $BMI.BF_4$ pelo método sol-gel em: A) meio ácido; B) meio alcalino; C) meio ácido sem nanopartículas e D) meio alcalino com amostra preparada na forma de pastilha.

De acordo com a Figura 42, pode-se observar diferenças distintas na morfologia dos materiais. A amostra A mostrou uma estrutura mais compacta com partículas menores e menos organizadas. Na amostra B as partículas de sílica apresentaram-se mais organizadas, mais próximas da morfologia esférica e maiores, característico da rota alcalina. Alguns fatos chamam a atenção, o tamanho das esferas e a superfície. Na amostra preparada via básica observamos maior homogeneidade no diâmetro de partículas e a superfície dessas partículas é aparentemente lisa. Para a amostra C, pode-se perceber que o material apresenta morfologia menos organizada quando comparados com o material na presença das nanopartículas. A amostra de $Rh(0)/SiO_2$ (via alcalina) foi compactada em uma pastilha e analisada (Figura 42D). Inicialmente, houve problemas com as análises de EDX para essa amostra, pelo método convencional de fixação do pó em fita dupla, pois a mesma apresentava muito porosa, o que dificultava a detecção do metal em função do espalhamento da radiação. Então se optou por compactar essa amostra para contornar as regiões de

elevada porosidade e torná-la mais lisa, ou seja, para que as partículas ficassem mais próximas. Percebeu que mesmo compactando o material as partículas não perderam a morfologia esférica e os espaços entre as partículas mantiveram-se.

Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é muito utilizada para observar o tamanho, a forma, a dispersão, a estrutura e a morfologia das nanopartículas de Rh(0). A Figura 43 mostra a micrografia de nanopartículas de Rh(0) preparadas pela redução do precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no líquido iônico BMI.BF₄, durante 1 hora a 75 °C e 4 atm de hidrogênio (H₂). As nanopartículas Rh(0) apresentaram uma distribuição monomodal e um diâmetro médio de $(4,8 \pm 1,1)$ nm observado pelo histograma de distribuição de diâmetro médio. Foram feitas 300 medidas de diâmetro (mínimo).

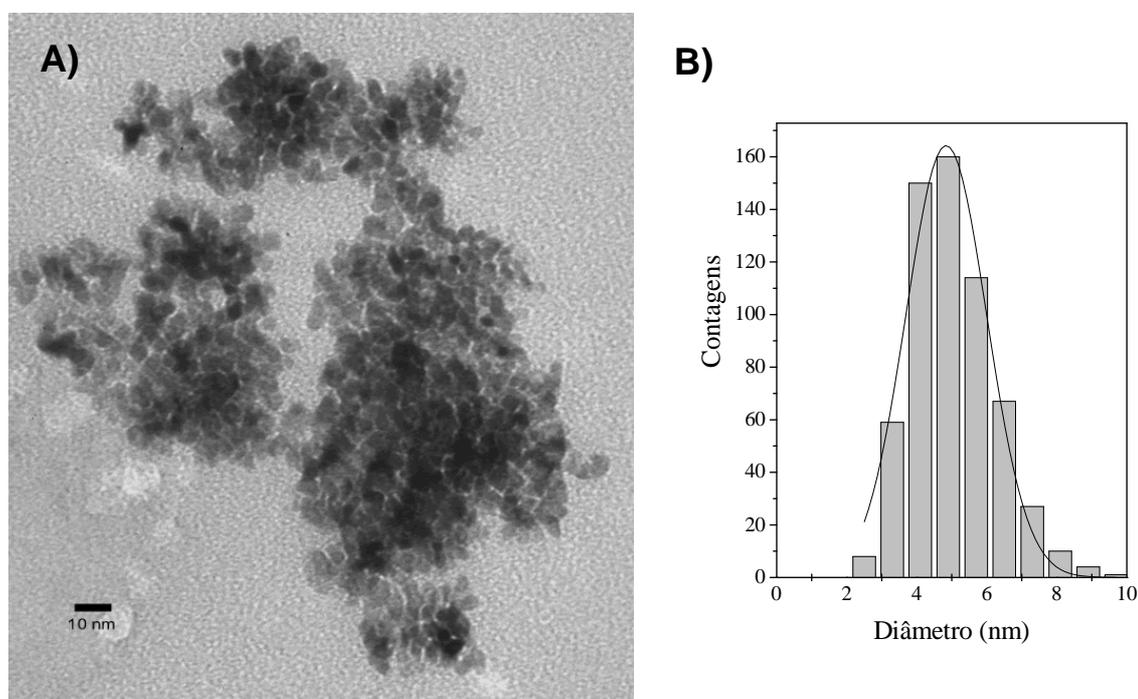


Figura 43. A) Microscopia eletrônica de transmissão e B) histograma de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas de Rh(0) obtidas pela redução por hidrogênio (4 atm) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disperso em BMI.BF₄, a 75 °C durante 1 hora. O diâmetro de partícula encontrado foi de $(4,8 \pm 1,1)$ nm.

Essas nanopartículas de Rh(0) foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão em microscópio operando a 200 kV e acoplado com análise de EDX. Na Figura 44 é apresentada a micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a cristalinidade das nanopartículas de Rh(0) visualizadas pelos planos cristalinos da imagem sinalizados pelas setas na imagem. Não houve mudança significativa no diâmetro médio das nanopartículas de Rh(0) quando

analisadas em alta resolução. Estas nanopartículas foram analisadas por EDX (Figura 45) e apresenta na sua composição a presença de ródio metálico, confirmando, como esperado, a presença deste elemento. Os valores de energia identificados estão de acordo com valor de energia padrões tabelados para o ródio. Os valores de energia são para o ródio ($L_{\alpha}=2,696$, $K_{\alpha}=20,217$), silício ($K_{\alpha}=1,74$), oxigênio ($K_{\alpha}=0,523$), flúor ($K_{\alpha}=0,677$), ouro ($L_{\alpha}=9,712$, $K_{\alpha}=2,12$) e cloro ($K_{\alpha}=2,622$). Não apresentaram contaminações de cloro, fósforo, flúor ou boro.

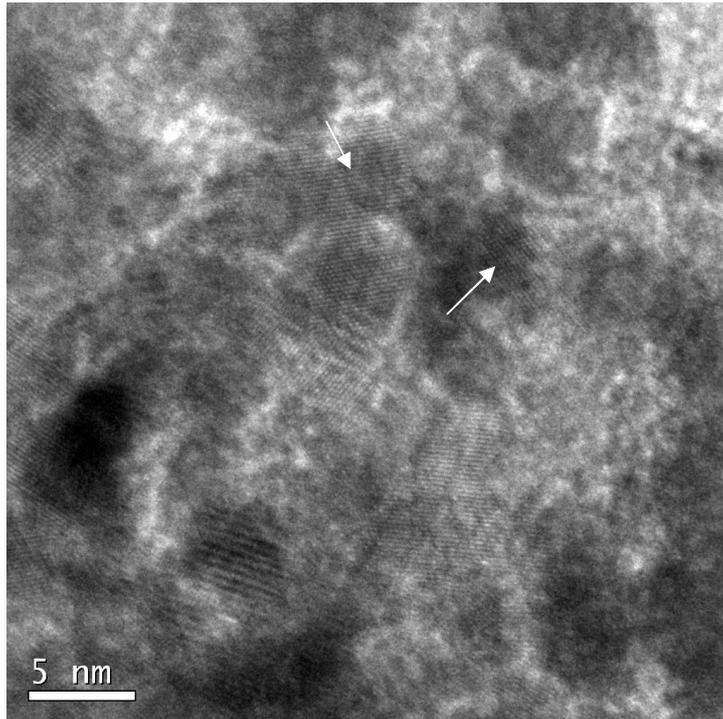


Figura 44. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET) de nanopartículas de Rh(0) preparadas em $BMI.BF_4$, 75 °C, H_2 (4 atm), 1 hora de redução.

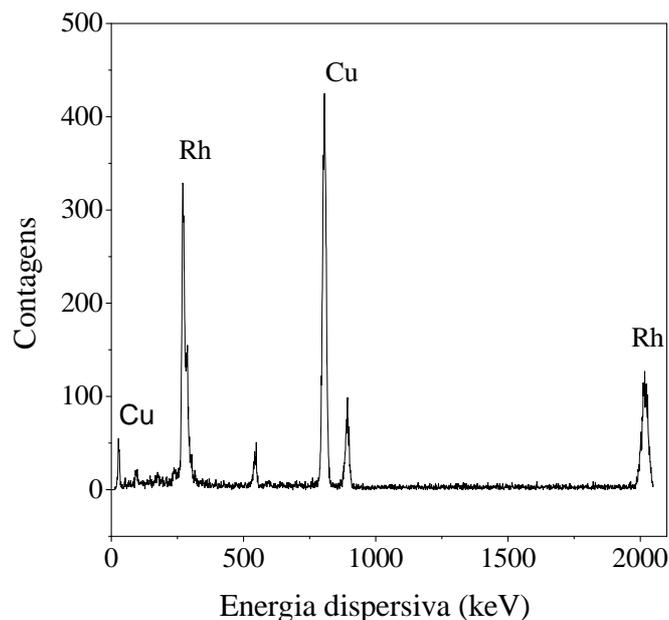


Figura 45. EDX de nanopartículas de Rh(0) preparadas em BMI.BF₄, 75 °C, H₂ (4 atm), 1 hora de redução.

O catalisador Rh(0)/SiO₂ preparado pelo método sol-gel de síntese com BMI.BF₄ em condição ácida foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 46), para verificar a morfologia das nanopartículas de Rh(0) e se estavam ancoradas na matriz de sílica.

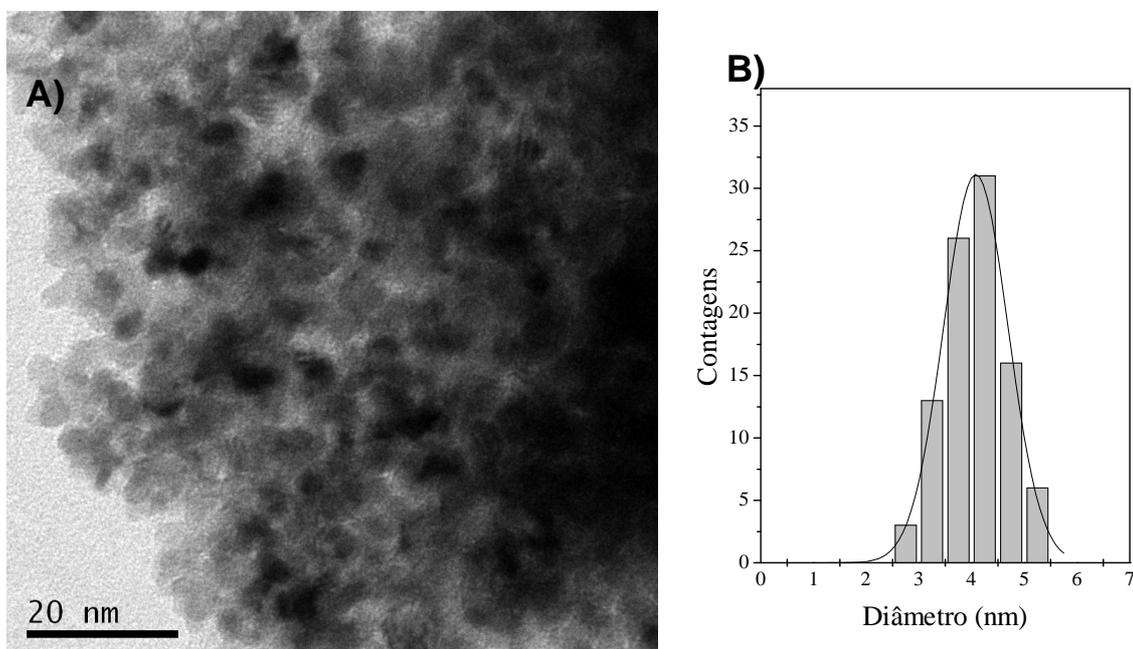


Figura 46. A) Microscopia eletrônica de transmissão e B) histograma de distribuição de diâmetro médio do catalisador Rh(0)/SiO₂ preparado em condição ácida. O diâmetro de partícula de ródio encontrado foi de $(4,1 \pm 0,6)$ nm.

As nanopartículas de Rh(0) podem ser identificadas pelos pontos mais escuros sob a matriz de sílica e pela forma esférica. As partículas de Rh(0) apresentaram uma distribuição monomodal e o diâmetro médio de $(4,1 \pm 0,6)$ nm, demonstrado pelo histograma de distribuição de diâmetro médio, obtida pela contagem de 300 medidas de diâmetro (mínimo). As nanopartículas mantiveram a morfologia quando ancorada na matriz de sílica.

Esta amostra de Rh(0)/SiO₂ foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em microscópio operando a 200 kV e acoplado com análise de EDX. Na Figura 47 é apresentada a micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a cristalinidade das nanopartículas de Rh(0) visualizadas pelos planos cristalinos na imagem. Não houve mudança significativa no diâmetro das nanopartículas quando analisadas em alta resolução. Esta amostra foi analisada por EDX (Figura 48) e apresenta na sua composição a presença de ródio metálico e silício, confirmando pela imagem a presença do metal sob a matriz de sílica.

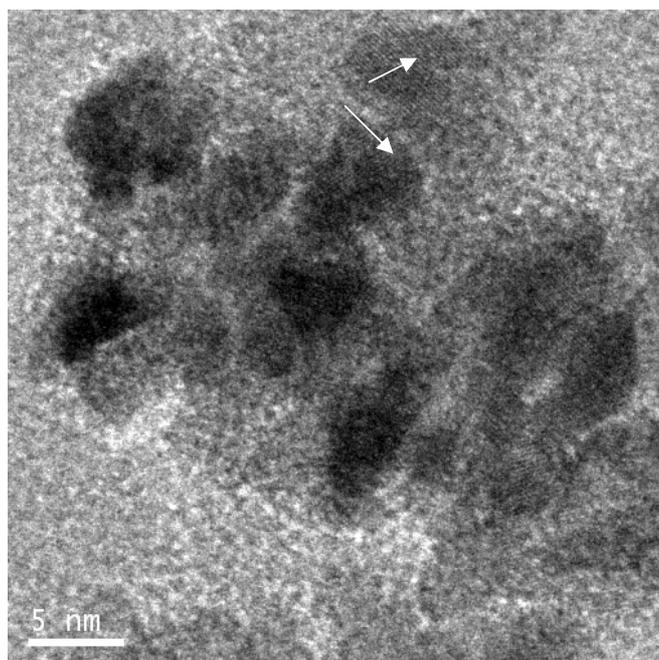


Figura 47. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET) de nanopartículas de ródio para a amostra Rh(0)/SiO₂ preparado em condição ácida utilizando BMI.BF₄.

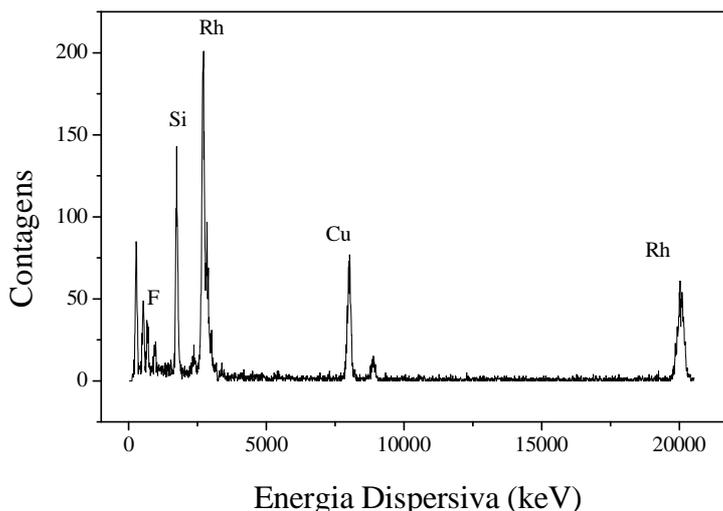


Figura 48. EDX de nanopartículas de $Rh(0)/SiO_2$ preparadas com $BMI.BF_4$ em condição ácida.

A morfologia da matriz de sílica foi analisada por MET. Na Figura 49 são apresentadas micrografias das amostras preparadas pelo método sol-gel (meio ácido) e pelo método *grafting*. As partículas de SiO_2 apresentaram uma forma esférica e pela contagem das partículas pode-se obter um diâmetro médio de (15 ± 4) nm para partículas preparadas pelo método sol-gel em condição ácida com nanopartículas de $Rh(0)$ e (22 ± 4) nm para partículas preparadas, também em condição ácida, porém sem a presença de nanopartículas. Para o método *grafting*, as partículas de sílica apresentaram diâmetro médio de (14 ± 4) nm na presença das nanopartículas de $Rh(0)$.

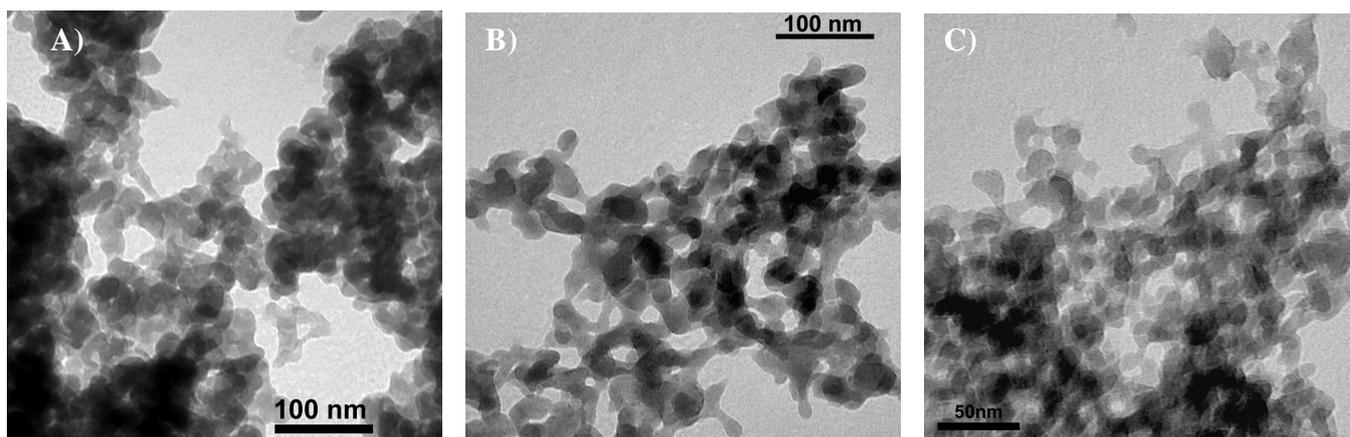


Figura 49. Microscopia eletrônica de transmissão de amostras de $Rh(0)/SiO_2$ preparadas pelo método sol-gel e método *grafting* mostrando apenas a morfologia da sílica: A) em condição ácida com nanopartículas de $Rh(0)$, B) em condição ácida sem as nanopartículas e C) SiO_2 pelo método *grafting* com nanopartículas de $Rh(0)$.

A sílica obtida pelo método sol-gel via ácida foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (Figura 50) para observar se havia alguma regularidade nos poros. Foi verificado que o material preparado neste trabalho, com BMI.BF₄, não apresentou a regularidade e a ordem como a daqueles materiais que são preparados com líquidos iônicos com uma cauda alquílica maior.

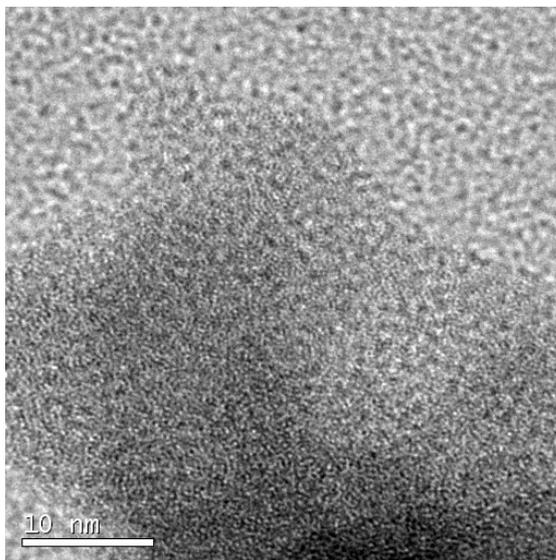


Figura 50. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET) de sílica (SiO₂) preparada pelo método sol-gel em condição ácida utilizando BMI.BF₄.

O catalisador Rh(0)/SiO₂ preparado pelo método sol-gel de síntese com BMI.BF₄ em condições básicas (NH₄OH) foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 51, para verificar a morfologia e textura da matriz de sílica.

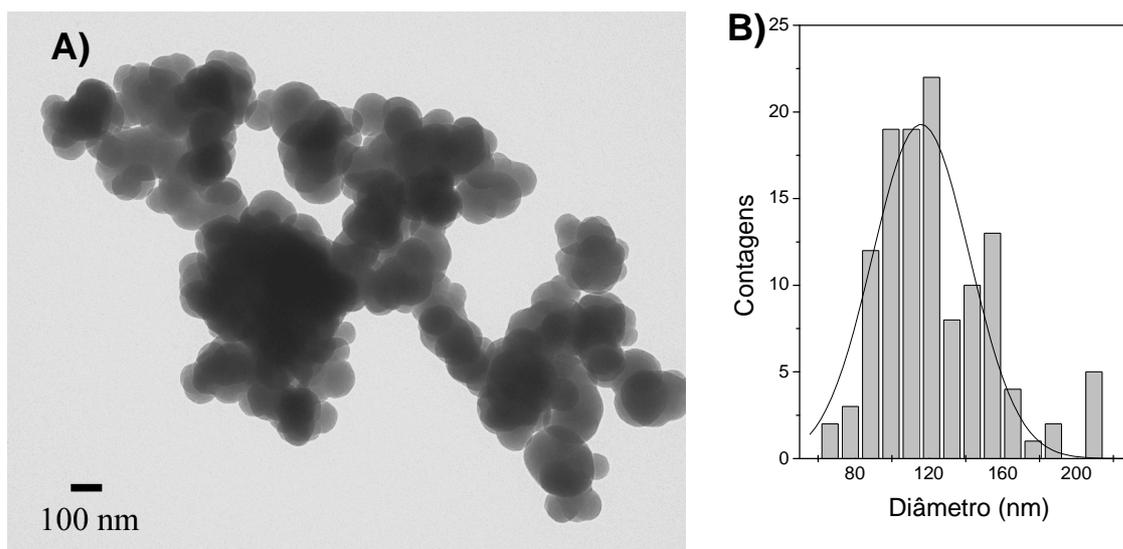


Figura 51. A) Microscopia eletrônica de transmissão e B) histograma de distribuição de diâmetro médio de amostras de SiO_2 preparadas pelo método sol-gel em condição básica mostrando apenas a morfologia da sílica.

A micrografia da Figura 51 mostra partículas de sílica que foram preparadas em condição básica. As partículas foram definidas pela forma esférica e o diâmetro médio foi determinado pelo histograma de distribuição mostrando um diâmetro médio de $(115,8 \pm 26)$ nm. As partículas de sílica apresentam diâmetro médio maior em relação partículas preparadas em condição ácida. Os resultados de MET para a matriz de sílica podem ser comparados com os resultados de MEV que mostram também partículas maiores e mais definidas quando são preparadas pela via alcalina.

O catalisador $\text{Rh}(0)/\text{SiO}_2$ preparado pelo método sol-gel de síntese com BMI.BF_4 em condição básica foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 52, para verificar a morfologia das nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ na matriz de sílica.

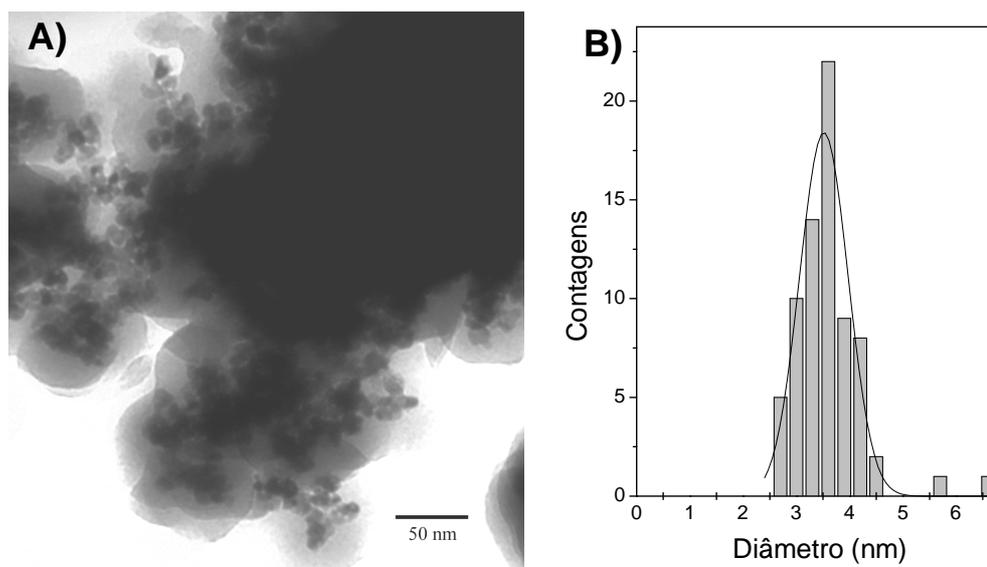


Figura 52. A) Microscopia eletrônica de transmissão e B) histograma de distribuição de diâmetro médio de amostras de $Rh(0)/SiO_2$ preparadas pelo método sol-gel em condição básica mostrando a morfologia das nanopartículas de $Rh(0)$.

A micrografia da Figura 52 mostra a morfologia das nanopartículas de $Rh(0)$ na matriz de sílica preparada em condição básica. As nanopartículas podem ser visualizadas pelos pontos mais escuros na matriz de sílica. As partículas foram definidas pela forma esférica e o diâmetro médio foi determinado pelo histograma de distribuição mostrando um diâmetro médio de $(3,5 \pm 0,4)$ nm.

As propriedades texturais dos catalisadores obtidos foram determinadas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e calculadas pelo método BET (área específica) ou BJH (para distribuição do tamanho médio dos poros). As medidas foram realizadas em um sistema Micromeritics Gemini a temperatura de 77 K. As amostras foram pré-aquecidas a 110 °C sob vácuo durante 6 horas. Os resultados para os diversos sistemas preparados pelo método sol-gel são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Área específica (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio (d_p) de poro das sílicas suportadas com ou sem nanopartículas metálicas de Rh(0).

E.	Catalisador ^a	$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1} (\text{BET})$ ^b	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ^c	$d_p / \text{nm} (\text{BJH})$ ^d
1	SiO ₂ /BMI.BF ₄ /HF	106	0,13	8,4
2	Rh(0)/SiO ₂ /BMI.BF ₄ /HF	65	0,11	7,8
3	SiO ₂ /BMI.BF ₄ /NH ₄ OH	96	0,11	4,2
4	Rh(0)/SiO ₂ /BMI.BF ₄ /NH ₄ OH	64	0,10	3,4
5	SiO ₂ (<i>grafting</i>)	300	3,00	40
6	Rh(0)/SiO ₂ (<i>grafting</i>)	267	0,51	8,3

^a) 100 mg de Rh(0)/SiO₂ ou SiO₂. ^b) Área específica por BET. ^c) Volume de poro. ^d) Diâmetro médio do poro.

Na Tabela 8 é apresentado os resultados de propriedades texturais dos materiais obtidos em condições ácidas, básicas e *grafting*. As entradas 1 e 2 mostram a sílica preparada com e sem a presença de nanopartículas de Rh(0) pelo meio ácido, enquanto que nas entradas 3 e 4 são sílica gel preparada com e sem a presença de nanopartículas de Rh(0) pelo método básico. Nas entradas 5 e 6 tem-se as amostras preparadas com e sem nanopartículas, respectivamente, pelo método *grafting*. Os valores mostram-se semelhantes para as áreas superficiais e valores diferentes para o diâmetro de poros. O diâmetro de poro é o dobro para a amostra preparada pela via ácida. Pelo diâmetro dos poros pode-se classificar como mesoporosos. Pelos resultados da Tabela 8 pode-se perceber a redução da área específica quando incorporado nanopartículas metálicas e ou líquido iônico. Provavelmente porque tanto o líquido iônico quanto as nanopartículas estão obstruindo os poros da sílica.

5.3. Análise Estrutural

A espectroscopia no infravermelho é uma importante técnica para identificação molecular. O espectro vibracional envolve: a) estiramentos, que são movimentos ao longo do eixo de uma ligação covalente; b) deformação angular, que consiste na variação do ângulo de ligações e c) modos de combinação de deformação molecular, que envolvem tanto deformações angulares como estiramentos. O espectro vibracional molecular poderá ser observado no infravermelho sempre que a vibração resultar em variação no momento dipolar molecular. ⁹⁷

Primeiramente, um espectro típico do líquido iônico BMI.BF₄ está representado na Figura 53. Pode-se observar a presença do cátion orgânico (1-*n*-butil-3-metil-imidazólio) e do ânion (BF₄⁻) pelas bandas de vibrações IV: (filme): 3163 e 3121 cm⁻¹ [v_{C-H} aromáticos], 2965, 2938 e 2874 cm⁻¹ [v_{C-H} alifático], 1060 cm⁻¹ [v_{B-F}], 1572 cm⁻¹ [v_{C-N}], 1461 cm⁻¹ [v_{C=C}].

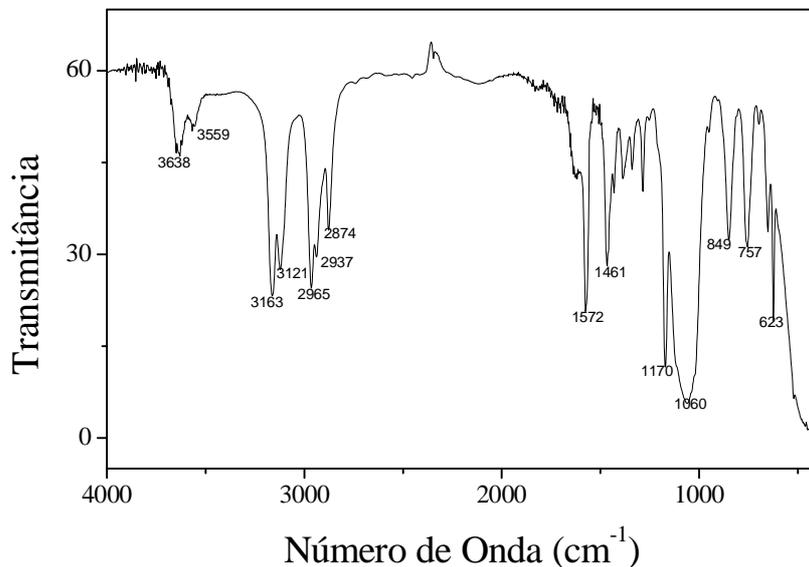


Figura 53. Espectro no infravermelho do líquido iônico BMI.BF₄.

A seguir são apresentadas na Tabela 9 algumas atribuições das bandas de vibrações encontradas para o líquido iônico BMI.BF₄ e para as amostras de Rh(0)/SiO₂ preparadas via ácida e via alcalina. As amostras preparadas pelo método sol-gel foram analisadas na forma de pastilhas. Pelo resultado das análises no infravermelho pode-se perceber que houve a formação da matriz de sílica e que o líquido iônico permanece e foi observado pelas atribuições das bandas de vibração do líquido iônico. A presença das atribuições moleculares, no líquido e nos materiais preparados é marcada (letra X) na Tabela 9 para evidenciar a formação da camada de sílica e a presença do cátion imidazólio.

Tabela 9. Atribuições moleculares das bandas vibracionais e os respectivos tipos de ligações determinados por espectroscopia no infravermelho para o líquido iônico BMI.BF₄, para Rh(0)/SiO₂ preparado por via ácida e para Rh(0)/SiO₂ preparado por via básica.

Nº de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição Molecular	BMI.BF ₄	Rh(0)/SiO ₂ /HF	Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH
3638	ν_{C-N}	X		
3559	ν_{C-N}	X		
3438	O-H em H ₂ O e em Si-OH		X	X
3171	$\nu_{C-H arom}$			X
3163	$\nu_{C-H arom}$	X		
3154	$\nu_{C-H arom}$		X	
3122	$\nu_{C-H arom}$			X
3121	$\nu_{C-H arom}$	X		
3107	$\nu_{C-H arom}$		X	
2963	$\nu_{C-H alif}$	X	X	X
2935	$\nu_{C-H alif}$	X	X	X
2875	$\nu_{C-H alif}$	X	X	X
1867	Banda overtones Si-O-Si		X	X
1632	$\delta_{(O-H)}$ de H ₂ O		X	X
1572	ν_{C-N}	X	X	X
1462	$\nu_{C=C}$	X	X	X
1430		X	X	X
1385		X	X	X
1338		X	X	
1285		X		
1170		X		X
1088	$\nu_{ass(Si-O)}$ de Si-O-Si		X	X
1060	ν_{B-F}	X		
959	ν_{Si-OH}		X	X
800	$\nu_{ss(Si-O)}$ de Si-O-Si		X	X
749			X	X
650		X	X	X
621		X	X	X

Para efeito de comparação são plotados os espectros no infravermelho para as amostras preparadas pelo método sol-gel via rota ácida e alcalina (Figura 54).

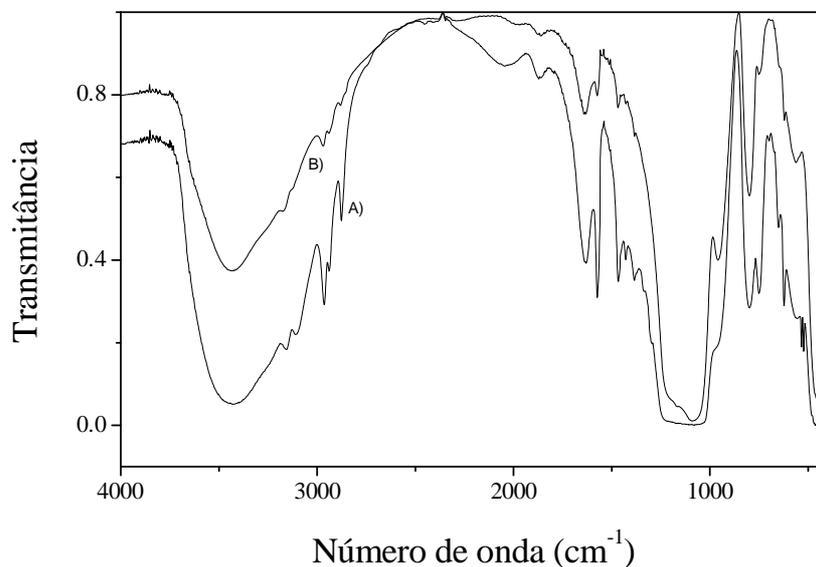


Figura 54. Espectro no infravermelho para amostras preparadas com o líquido iônico BMI.BF₄: A) Rh(0)/SiO₂/HF e B) Rh(0)/SiO₂/NH₄OH.

Pelo espectro da Figura 54 pode-se observar as bandas do líquido iônico e da matriz de sílica, comparando com os estiramentos da Tabela 9. Desta maneira, pode-se observar que as bandas de estiramento do líquido iônico foram mais intensas no material preparado em condição ácida.

O catalisador de Rh(0)/SiO₂ preparado com BMI.BF₄ em condição ácida foi analisado no infravermelho (Figura 55), para verificar a presença do cátion do líquido iônico, logo após a síntese, depois da extração com acetona durante 24 horas e após a calcinação a 450 °C.

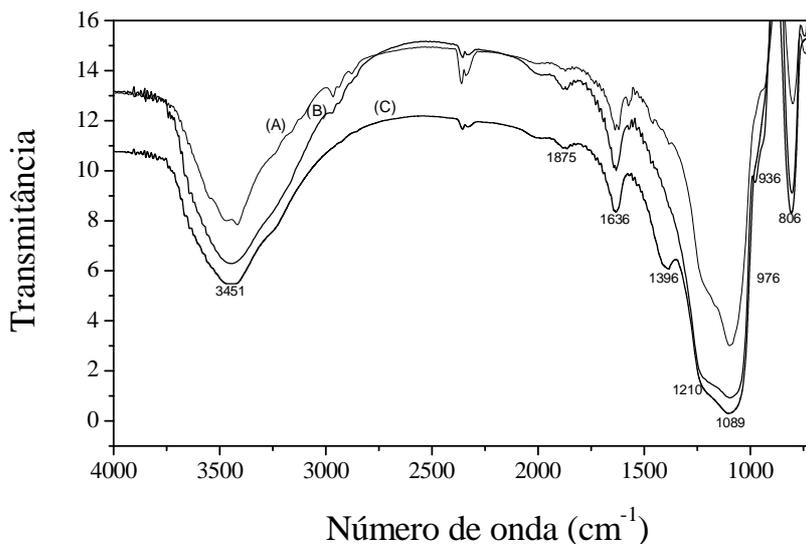


Figura 55. Espectro no Infravermelho da amostra preparada com BMI.BF₄ em condição ácida: (A) após a reação de síntese, (B) após extração (acetona) e (C) calcinação 450°C/6 horas .

Verificou-se a presença do líquido iônico confinado na sílica confirmado pelo estiramento $\nu_{C-H\text{ alif}}$ em torno de 2878 e 2965 cm^{-1} . Após extração com acetona durante 24 horas ainda verificou a presença do líquido iônico e, quando calcinado a 450°C por 6 horas, percebeu-se a perda do líquido iônico. Convém salientar que quando o material é calcinado, tende a colapsar, ou seja, ocorre uma destruição da rede de sílica, provocando uma queda na área superficial (verificado por análise de BET) e conseqüentemente a perda da atividade catalítica.

A presença de compostos orgânicos pode ser também confirmada através das bandas referentes aos estiramentos do líquido iônico obtidas pela análise de DRIFTS. A vantagem desta técnica é a utilização da amostra em pó, sem a preparação de filmes ou de pastilhas, e não depende da transparência do material.

As amostras de Rh(0)/SiO₂ preparadas pelo método sol-gel em condição ácida e básica foram caracterizadas por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) (Figura 56) a fim de verificar a presença do líquido iônico BMI.BF₄ na superfície da matriz de sílica.

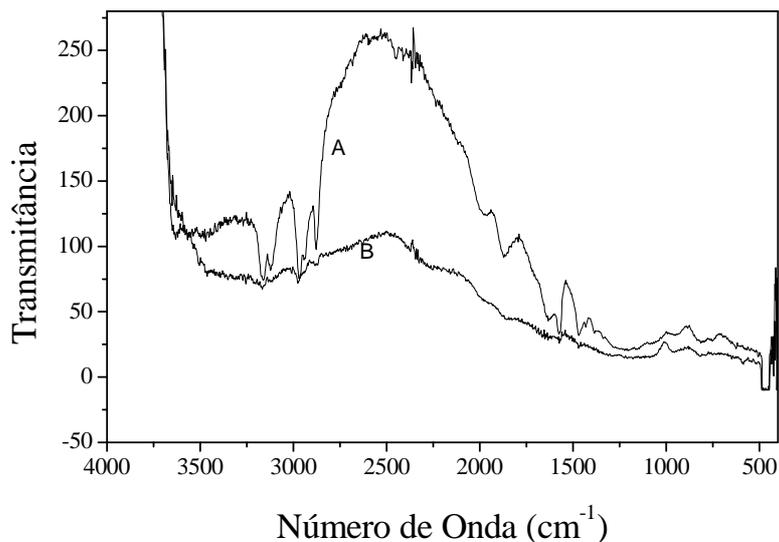


Figura 56. Reflectância difusa (DRIFTS) de amostras: A) Rh(0)/SiO₂/HF e B) Rh(0)/SiO₂/NH₄OH.

Pelo espectro da Figura 56 pode-se perceber que no material preparado em condição ácida houve maior incorporação do líquido iônico observado pelos estiramentos do cátion ν_{C-H} alif em torno de 2878 e 2965 cm⁻¹. Convém salientar que o material preparado pelo método *grafting* foi analisado por infravermelho e DRIFTS, mas não apresentou atribuições moleculares referentes ao líquido iônico, ou seja, o líquido não foi adsorvido na superfície da matriz de sílica.

A análise termogravimétrica⁹⁸ foi realizada utilizando 100 mg de amostra de Rh(0)/SiO₂ preparada com BMI.BF₄ em condição ácida de síntese (Figura 57). A análise foi executada com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

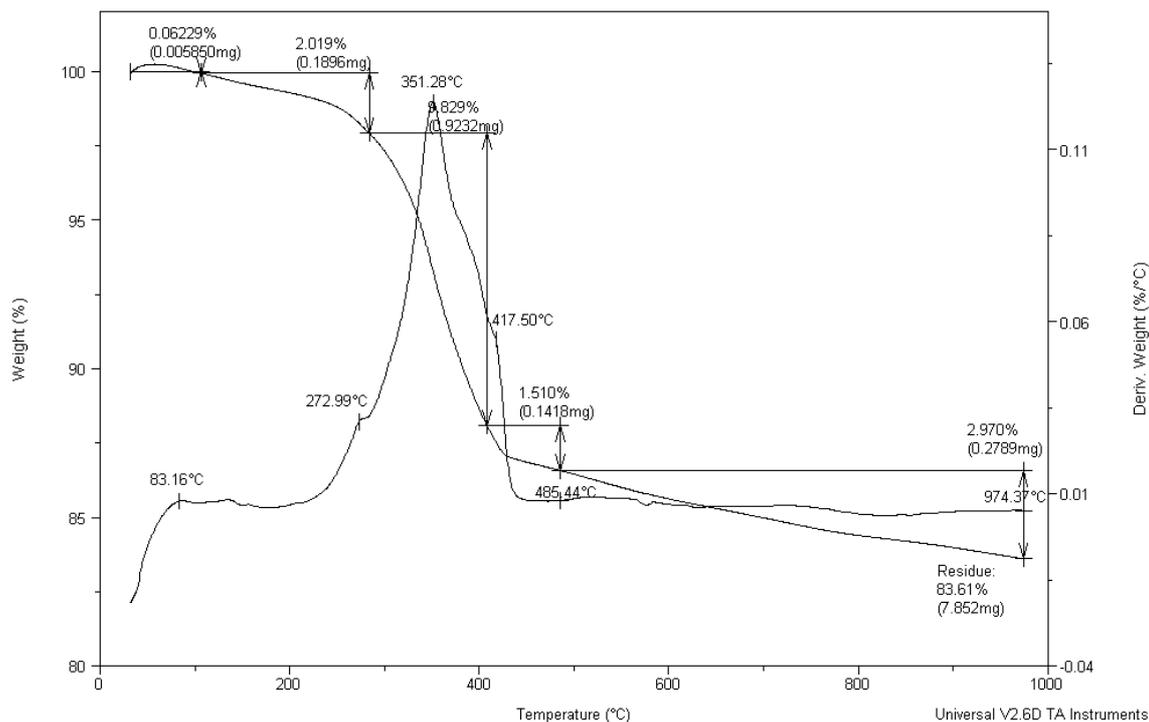


Figura 57. Análise de TGA de amostra Rh(0)/SiO₂ preparada com BMI.BF₄ em condição ácida.

A estabilidade do composto orgânico (cátion 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio) presente na amostra pôde ser confirmada por análise termogravimétrica, sendo possível observar a perda máxima de massa do composto orgânico em 351 °C. Esta perda de massa pode ser verificada pelo espectro no infravermelho (Figura 55) que confirma a ausência do líquido iônico depois da calcinação a 450 °C. Pelo espectro de TGA houve uma perda de 15% de massa orgânica.

5.4. Testes Catalíticos

Os catalisadores de Rh(0)/SiO₂ sintetizados com os líquidos iônicos BMI.BF₄ e ou BMI.PF₆, pelo método sol-gel pelas vias ácida e alcalina foram utilizados em reações de hidrogenação de aromáticos e olefinas. O catalisador Rh(0)/SiO₂ sintetizado com BMI.BF₄ em meio ácido com HF foi utilizado para a reação de hidrogenação do 1-deceno, 1-hexeno e do cicloexeno, a 75 °C, sob pressão constante (4 atm) de hidrogênio. A Figura 58 apresenta os perfis de reação observados para os três substratos.

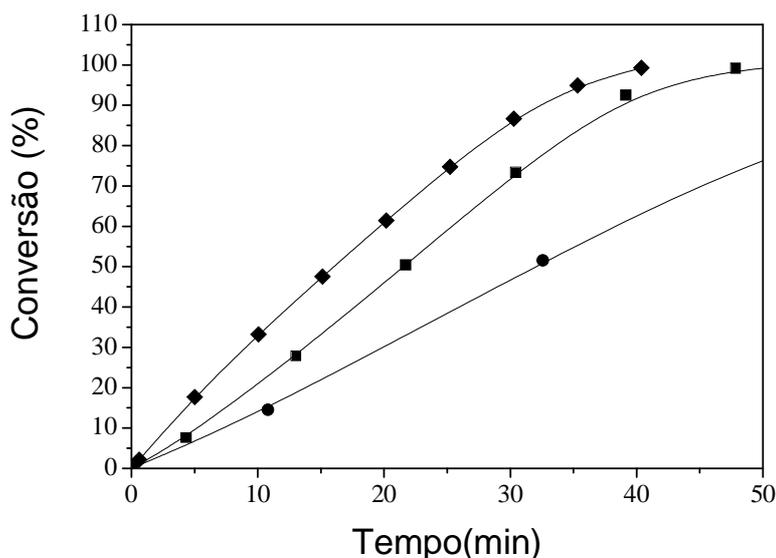


Figura 58. Reação de conversão de cicloexeno (-●-), 1-hexeno (-■-) e 1-deceno(-◆-) com partículas Rh(0)/SiO₂ preparadas com BMI.BF₄ em condição ácida (HF).

O catalisador Rh(0)/SiO₂ sintetizado com BMI.BF₄ preparado em condição ácida (HF) também foi preparado com o líquido iônico BMI.PF₆ e aplicado na reação de hidrogenação de 1-deceno a decano (Figura 59). Os materiais preparados em condição ácida mostraram-se ativos cataliticamente para a hidrogenação de substratos mono-insaturados. No entanto, deve-se salientar que o catalisador Rh(0)/SiO₂ preparado com BMI.PF₆ teve uma atividade mais baixa, em comparação à do catalisador preparado em BMI.BF₄. Esta diferença na atividade catalítica estaria ligada à preparação do catalisador. Quando preparado com o líquido iônico BMI.PF₆ houve problemas de miscibilidade entre os reagentes e o líquido iônico que não é miscível com compostos aquosos.

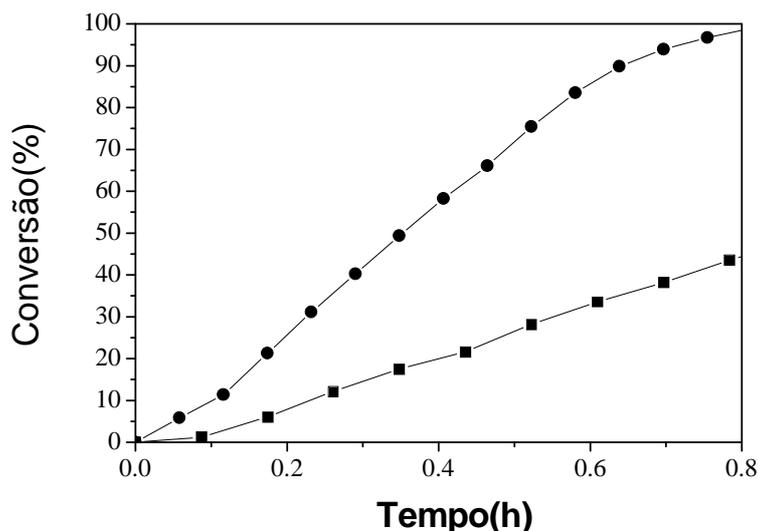


Figura 59. Reação de conversão de 1-deceno a decano com partículas $Rh(0)/SiO_2$ preparadas em condição ácida (HF) com $BMI.BF_4$ (-●-) ou $BMI.PF_6$ (-■-).

Catalisadores de $Rh(0)/SiO_2$ preparados em condição básica com $BMI.PF_6$ ou $BMI.BF_4$ também foram utilizados na reação de conversão do 1-deceno a decano (Figura 60).

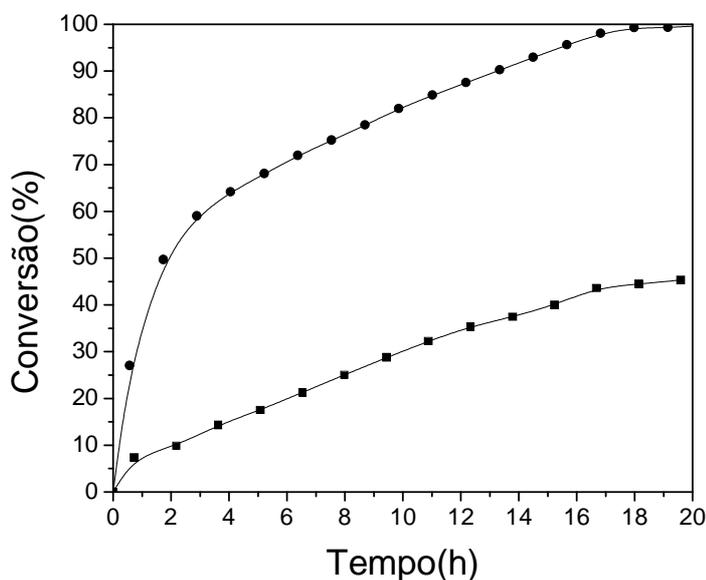


Figura 60. Reação de conversão de 1-deceno a decano com partículas $Rh(0)/SiO_2$ sintetizada em $BMI.PF_6$ (-●-) e ou $BMI.BF_4$ (-■-) preparadas em condição básica (NH_4OH).

Pode-se observar pelas curvas de conversão que o catalisador $Rh(0)/SiO_2$ quando preparado em condição básica apresentou menor atividade catalítica frente a hidrogenação do 1-deceno quando comparado com os dados de hidrogenação com o material preparado em condições ácidas.

Em função das nanopartículas serem de tamanho semelhante aos poros da sílica, estas nanopartículas de Rh(0) poderiam estar impossibilitando o acesso do substrato aos sítios ativos mais internos. O catalisador preparado pelo método sol-gel em condição alcalina apresentou reatividade muito baixa para cicloexeno e nenhuma atividade para benzeno.

O catalisador Rh(0)/SiO₂ preparado pelo método *grafting* foi utilizado para a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexano (Figura 61).

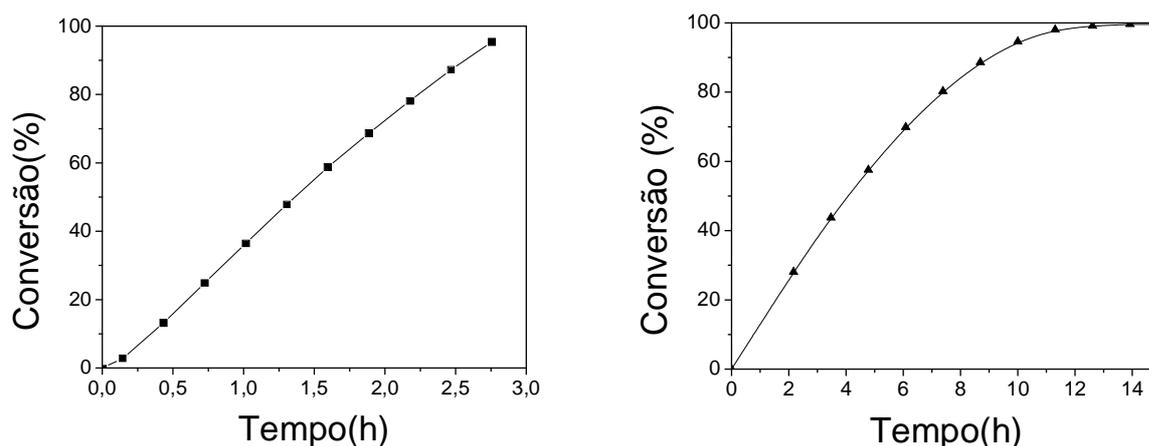


Figura 61. Reação de conversão de benzeno a cicloexano utilizando partículas de Rh(0)/SiO₂ (obtidas pelo método *grafting*) (-■-) e nanopartículas Rh(0) (-▲-) redispersas no próprio substrato.

O catalisador de Rh(0)/SiO₂, preparado pelo método *grafting* foi ativo para hidrogenação do benzeno e comparando com as nanopartículas de Rh(0) verificou-se uma melhora na atividade catalítica. Estas partículas apresentaram atividade catalítica e testes de recargas mostraram-se ativas por 4 recargas (Figura 62) com conversão de 100 % enquanto que nanopartículas de Rh(0) conseguiu apenas 3 recargas sendo que não tiveram 100 % de conversão.

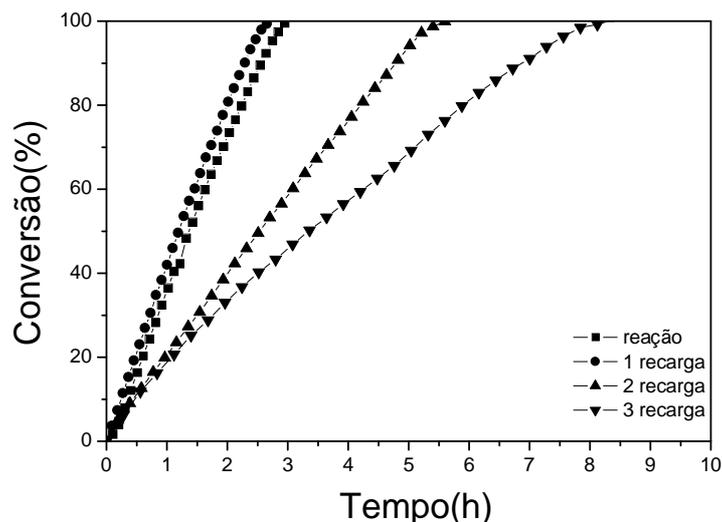


Figura 62. Reações de recargas para reações de hidrogenação do benzeno por nanopartículas de Rh(0) que foram reduzidas sobre SiO₂ (MS 3030) em BMI.BF₄ pelo método grafting. Reação (-●-), primeira recarga (-■-), segunda recarga (-▲-) e terceira recarga (-▼-).

A Tabela 10 mostra os resultados das reações de hidrogenação utilizando amostras preparadas pelo método sol-gel, comparados com reações utilizando nanopartículas de Rh(0), catalisador comercial Rh/C (5% m/m) e catalisadores da literatura. As reações catalíticas para nanopartículas de Rh(0) e Rh/C (5% m/m) foram avaliadas nas mesmas condições reacionais, 75 °C e 4 atm de H₂.

Tabela 10. Hidrogenação de compostos insaturados utilizando Rh(0)/SiO₂, somente nanopartículas de Rh(0), catalisador comercial Rh/C (5%) e catalisadores apresentados na literatura, redispersos no substrato.

E.	Sistema Catalítico	Substrato	Rh(0) mmol	Tempo (min.)	Conv. (%)	TOF ^f (min ⁻¹)	Ref.
1	^a Rh(0)/SiO ₂ /HF	1-Deceno	0,001	44	99	284	
2	^a Rh(0)/SiO ₂ /HF	Cicloexeno	0,001	50	93	250	
3	^a Rh(0)/SiO ₂ /HF	Benzeno	0,001	18(horas)	98	11	
4	^a Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH	1-Deceno	0,001	2(horas)	99	104	
5	^a Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH	Cicloexeno	0,001	6(horas)	97	35	
6	^a Rh(0)/SiO ₂ /NH ₄ OH	Benzeno	0,001	-	-	-	
7	^b Rh(0)/SiO ₂ /HF	1-Deceno	0,001	9,2	93	1359	
8	^b Rh(0)/SiO ₂ /HF	Benzeno	0,001	195	93	29	
9	^b Rh(0)/SiO ₂ /HF	Cicloexeno	0,001	8,6	98	1454	
10	^a Rh/C	1-Deceno	0,01	21	100	60	
11	^a Rh(0)	1-Deceno	0,03	40	100	11	
12	^a Rh(0)	Cicloexeno	0,03	70	100	6	
13	^c [Rh(NBD)(PPh ₃) ₂]PF ₆ /SiO ₂	Cicloexeno	0,018	20	95	329	87
14	^c [Rh(NBD)(PPh ₃) ₂]PF ₆ /SiO ₂	1-Hexeno	0,018	16	100	447	87
15	^d Rh(0)/SiO ₂	Benzeno	0,07	228	100	113	91
16	^e [RhCl(PPh ₃) ₃]/SiO ₂	Estireno	0,0158	30	100	19	43

Condições reacionais: ^a 4 atm de H₂, 75 °C; ^b 40 atm de H₂, temperatura ambiente; ^c 40 atm de H₂, 20°C; ^d 1 atm, 25 °C; ^e

$$20 \text{ atm, } 100 \text{ } ^\circ\text{C; } ^f \text{ TOF (min}^{-1}\text{) - (frequência de rotação) = } \frac{[\textit{subst.}]}{\textit{catal.xtempo}}.$$

Pelos resultados da Tabela 10 pode-se afirmar que as partículas de Rh(0) incorporadas na matriz de sílica (Rh(0)/SiO₂) em meio ácido ou básico apresentou-se mais ativa do que o catalisador comercial Rh/C e nanopartículas de Rh(0) sendo visualizadas pelo TOF (min⁻¹) nas entradas 1, 4, 10, 11, respectivamente, nas mesmas condições reacionais para hidrogenação do 1-deceno.

O catalisador Rh(0)/SiO₂ preparado em condição ácida foi aplicado na hidrogenação catalítica do cicloexeno utilizando pressão de hidrogênio de 40 atm a temperatura ambiente (entrada 9) a fim de comparar com o catalisador da literatura (entrada 13).⁸⁷ Convém salientar que o catalisador utilizado na entrada 13 é preparado pelos pesquisadores da Exxon Mobil pela incorporação de complexo molecular na camada de líquido iônico confinado em suporte e atua

como catálise homogênea. Pelos resultados pode-se afirmar que o catalisador preparado nesta tese apresenta atividade superior (5x) para hidrogenação de cicloexeno quando comparado com o catalisador da entrada 13.

O catalisador preparado em condição ácida apresentou-se ativo para reação de hidrogenação do benzeno a ciclo-hexano enquanto que o catalisador preparado em condições básicas não apresentou atividade catalítica para hidrogenação do benzeno nestas condições.

O catalisador de Rh(0)/SiO₂ preparado em condição ácida foi testado para reações de recargas para hidrogenação do 1-deceno (Figura 63). As reações foram realizadas com a adição contínua de substrato. Após a quinta recarga o substrato foi separado por decantação e retirado o excesso de substrato formado.

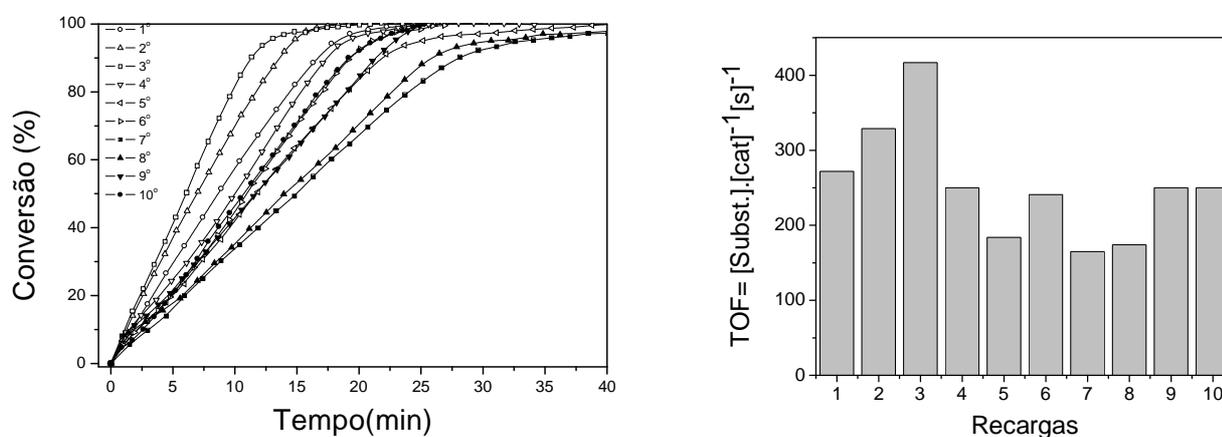


Figura 63. Recargas de 1-deceno sobre o sistema catalítico Rh(0)/SiO₂ preparado em condição ácida (HF) com BMI.BF₄.

Pelos resultados mostrados na Figura 63 pode-se observar que o catalisador Rh(0)/SiO₂ é reutilizado por dez reações sem a perda total da atividade catalítica. Estudos de microscopia eletrônica de transmissão comprovam que houve pouca mudança na morfologia das nanopartículas de Rh(0) após dez reações de recargas (Figura 64).

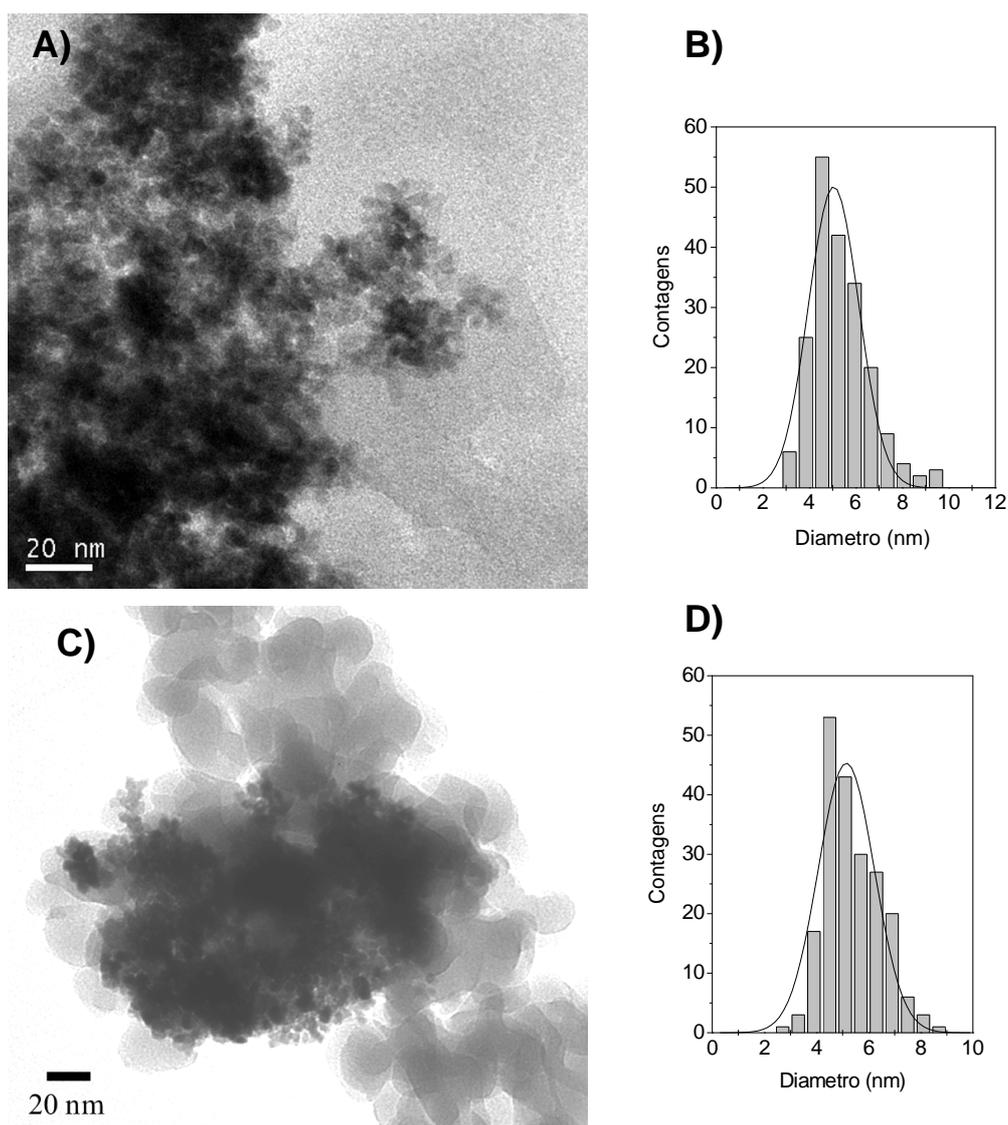


Figura 64. A) Microscopia eletrônica de transmissão de amostras de Rh(0)/SiO₂ preparadas pelo método sol-gel em condição ácida e B) histograma de distribuição de diâmetro médio das nanopartículas dessa micrografia, com diâmetro de (5±1) nm. C) Micrografia das mesmas nanopartículas de após dez recargas de 1-deceno e D) correspondente histograma de distribuição de tamanho, com diâmetro de (5±1) nm.

Pela micrografia da Figura 64 pode-se observar que não houve variação significativa no diâmetro médio das nanopartículas de Rh(0) após as reações de recargas. Esse resultado por microscopia eletrônica de transmissão permite afirmar que a morfologia das nanopartículas de Rh(0) não mudou, ou seja, ocorreu pouca aglomeração das partículas e estas não perderam a atividade catalítica após a reutilização do catalisador. Desta maneira, pode-se afirmar que as

partículas de Rh(0) estão na superfície da sílica e que a morfologia, característica das nanopartículas de Rh(0), não mudou.

O catalisador Rh(0)/SiO₂ preparado via ácida foi submetido a extração com acetona por 24 horas de refluxo, para remoção do líquido iônico, e aplicado na reação de hidrogenação do 1-deceno e comparado com o mesmo catalisador mas sem o processo de extração (Figura 65).

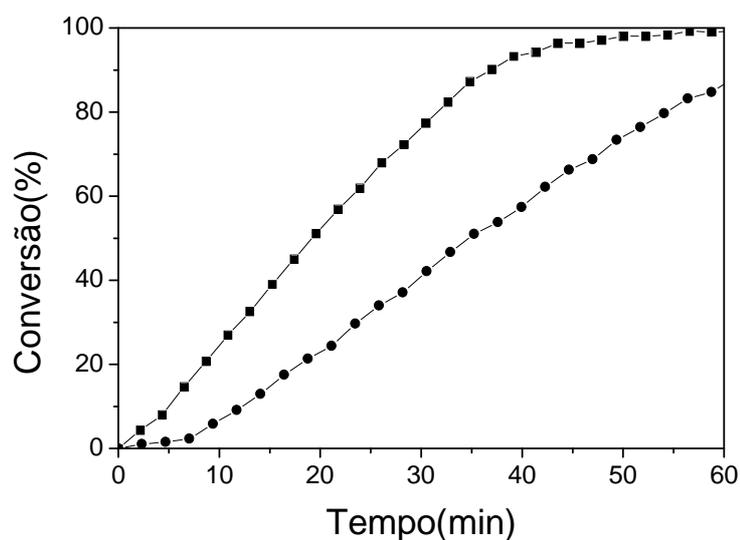


Figura 65. Reação de conversão de 1-deceno a decano com partículas Rh(0)/SiO₂ preparadas em condição ácida (HF) em BMI.BF₄ com extração (-■-) e sem extração (-●-) com acetona.

Pela Figura 65 pode-se perceber que o catalisador submetido ao processo de extração do líquido iônico apresenta maior atividade catalítica para a reação de hidrogenação do 1-deceno quando comparado com o catalisador que não foi submetido à extração com acetona. Este fato ocorre devido a problemas de difusão, ou seja, a presença de líquido iônico nos poros na matriz de sílica dificultaria a miscibilidade do substrato e prejudicaria a chegada aos sítios ativos de ródio.

6. CONCLUSÕES

Nanopartículas de Rh(0) redispersas em líquidos iônico foram facilmente imobilizadas em matriz de sílica quando preparada pelo método sol-gel (catálise ácida ou básica) e *grafting*. A quantidade de Rh(0) incorporada foi (0,1% m/m), para ambas rotas de preparação pelo método sol-gel. A condição ácida ofereceu maior quantidade de líquido iônico encapsulado e diâmetro de poro maior permitindo maior atividade catalítica na hidrogenação de compostos insaturados.

O uso do líquido iônico na preparação das nanopartículas e da sílica permitiu obter material (L.I./nanopartículas de Rh(0)/sílica) com diferente morfologia, textura e atividade catalítica. Esta combinação exibe um efeito sinérgico de excelente aumento da atividade catalítica e no potencial do catalisador de Rh(0) pois todos os sistemas suportados foram mais ativos do que as nanopartículas isoladas.

As nanopartículas de Rh(0), preparadas previamente foram incorporadas em matriz de sílica obtida pelo método sol-gel e pelo método *grafting* e foram caracterizadas por MEV(EDX), DRX, MET, IV, DRIFTS, TGA, verificando-se a obtenção de nanopartículas de Rh(0) suportadas na camada de sílica e, apresentaram diâmetro médio em torno de 5 nm, o mesmo de quando as partículas foram preparadas previamente. O catalisador Rh(0)/SiO₂ apresentou-se ativo para reações de hidrogenação de compostos insaturados. O catalisador de Rh(0)/SiO₂ obtido pelo método sol-gel via ácida pode ser utilizado para reações de hidrogenação 1-deceno e pode ser reutilizado sem perda da atividade catalítica. Para o método *grafting* pode ser utilizado para reações de hidrogenação do benzeno, sendo que pode ser reutilizado.

Os métodos de preparação apresentaram algumas limitações como baixa área específica provavelmente porque o líquido iônico está obstruindo os poros da matriz de sílica. A quantidade de metal e líquido iônico incorporado foi menor para o material preparado pelo método sol-gel em condição alcalina e a baixa atividade catalítica pode ser em função da morfologia da matriz de sílica, que apresenta diâmetro de poro (3,4 nm) semelhante ao diâmetro das nanopartículas de Rh(0) (3,5 nm) sendo que as nanopartículas podem estar obstruindo os poros e dificultando a difusão do substrato na matriz de sílica. Quando os materiais foram calcinados, houve perda da atividade catalítica, provavelmente em função da oxidação das nanopartículas de Rh(0) e o colapso da matriz de sílica.

O trabalho refere-se a um novo método simples e reprodutível de preparação *in situ* de nanopartículas de Rh(0) dispersas em líquido iônico e suportadas na rede de sílica obtida pelo método sol-gel de síntese ou pelo método *grafting* que pode ser aplicados a outros metais de transição, como Ir(0), Pt(0), Ru(0), Pd (0) e aplicadas para outras reações catalíticas.

7. REFERÊNCIAS

- ¹ Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988.
- ² Schlögl, R.; Abd Hamid, S. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628.
- ³ Tanabe, k.; Hölderich, W. F. *Appl. Catal. A. Gen.* **1999**, *181*, 399.
- ⁴ Riisager, A.; Fehrmann, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P. *Topics in Catalysis* **2006**, *40*, 91.
- ⁵ Marcilly, C. J. *Catal.* **2003**, *206*, 47.
- ⁶ Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- ⁷ Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
- ⁸ Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738.
- ⁹ Fonseca, G.S.; Umpierre, A.P.; Fichtner, P.F.P.; Teixeira, S.R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
- ¹⁰ Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734.
- ¹¹ Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404.
- ¹² Gelesky, M. A.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Correia, R. R. B.; Magno, W. C.; Morais, J.; Ebeling, G.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4588.
- ¹³ Rossi, L. M.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Catal. Lett.* **2004**, *92* (3-4), 149.
- ¹⁴ Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
- ¹⁵ Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- ¹⁶ Olivier-Bourbigou, H. ; Magna, L. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2002**, 419.
- ¹⁷ Holbrey, J. D. ; Seddon, K. R. *Clean Prod. Process.* **1999**, *1*, 223.
- ¹⁸ Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- ¹⁹ Dupont, J.; de Souza, R. F. ; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
- ²⁰ Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- ²¹ Dupont, J.; Spencer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5296.
- ²² Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Quim. Nova* **2001**, *24* (6), 830.
- ²³ Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H. ; Lough, A. J.; Loh, W. ; da Silva, L. H. M. ; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341.
- ²⁴ Dai, S.; Ju, Y. H.; Gao, H. J.; Lin, J. S.; Pennycook, S. J.; Barnes, C. E. *Chem. Commun.* **2000**, 243.

- ²⁵ Zhou, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 477.
- ²⁶ Zhou, Y. *Current Nanoscience* **2005**, *1*, 35.
- ²⁷ Mehnert, C. P. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50.
- ²⁸ Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2.
- ²⁹ Shi, F.; Zhang, Q.; Li, D.; Deng, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5279.
- ³⁰ Wang, T.; Kaper, H.; Antonietti, M.; Smarsly, B. *Langmuir* **2007**, *23*, 1489.
- ³¹ Zhou, Y.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 544.
- ³² Liu, Y.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Li, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 1618.
- ³³ Néouze, M. A.; Bideau, J. L.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3931.
- ³⁴ (a) Sakka, S. *J. Sol-Gel Sci Techn.* **2006**, *37*, 135; (b) Li, D.; Shi, F.; Guo, S.; Deng, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 265; (c) Lambert, C. K.; Gonzalez, R. D. *Microporous Materials* **1997**, *12*, 179; Zheng, N.; (d) Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14278.
- ³⁵ Corriu, R. J. P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420.
- ³⁶ Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
- ³⁷ Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.
- ³⁸ Chane-Ching, J. Y.; Cobo, F.; Aubert, D.; Harvey, H. G.; Airiau, M.; Corma, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 979.
- ³⁹ Lu, Z.-L.; Lindner, E.; Mayer, H. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543.
- ⁴⁰ Jacob, D. S.; Joseph, A.; Mallenahalli, S. P.; Shanmugan, S.; Makhluf, S.; Calderon-Moreno, J.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*.
- ⁴¹ Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243.
- ⁴² Shi, F.; Deng, Y. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *62*, 239.
- ⁴³ Craythorne, S. J.; Crozier, A. R.; Lorenzini, F.; Marr, A. C.; Marr, P. C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3518.
- ⁴⁴ Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932.
- ⁴⁵ Mévellec, V.; Nowicki, A.; Roucoux, A.; Dujardin, C.; Granger, P.; Payen, E.; Philippot, K. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1214.
- ⁴⁶ Zhu, K.; Pozgan, F.; D'Souza, L.; Richards, R. M. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *91*, 40.
- ⁴⁷ Boutros, M.; Launay, F.; Nowicki, A.; Onfroy, T.; Herledan-Semmer, V.; Roucoux, A.; Gédéon, A. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2006**, *259*, 91.
- ⁴⁸ Fonseca, G. S.; Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2006**, *248*, 10.
- ⁴⁹ Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011.

- ⁵⁰ Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Hölderich, W. F. *Green Chem.* **2002**, *4*, 88.
- ⁵¹ Kumar, P.; Vermeiren, W.; Dath, J. P.; Hoelderich, W. F. *Appl. Catal. A. Gen.* **2006**, *304*, 131.
- ⁵² Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F. *J. Braz. Soc.* **2000**, *11(3)*, 293.
- ⁵³ Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- ⁵⁴ Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207.
- ⁵⁵ Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. *Catal. Today* **2002**, *74*, 157.
- ⁵⁶ Consorti, C. S.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14(3)*, 401.
- ⁵⁷ Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal* **2006**, *348*, 243.
- ⁵⁸ Plechkova, N. V.; Seddon, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
- ⁵⁹ 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**, *Vol 1*, 291.
- ⁶⁰ Finke, R. G. *Transition-Metal Nanoclusters* (Eds. D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.) Marcel Dekker, New York, **2002**, cap. 2, 17.
- ⁶¹ Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2003**, *191*, 187.
- ⁶² Bönnemann, H.; Richards, Ryan M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.
- ⁶³ Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
- ⁶⁴ Ott, L. S.; Finke, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075.
- ⁶⁵ Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **1999**, *145*, 1.
- ⁶⁶ Finke, R.G.; Aiken, J. D.; Lin, Y. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **1996**, *114*, 29.
- ⁶⁷ Niemantsverdriet, J. W.; *Spectroscopy in Catalysis: an introduction* **1995**, Ed. VCH (Germany).
- ⁶⁸ Williams, D. B.; Carter, B.; *In transmission electron microscopy: a text book for materials science: diffraction II*, 179, **1994**.
- ⁶⁹ Marín-Almazo, M.; Ascencio, J.A.; Pérez-Álvarez, M.; Gutiérrez-Wing, C.; José-Yacamá, M. *Microchemical Journal* **2005**, *81*, 133.
- ⁷⁰ Gelesky, M. A.; *Preparação e Caracterização de Nanopartículas de Ródio (0) Imobilizadas em Líquidos Iônicos: Novo Sistema Para Hidrogenação de Aromáticos*, Dissertação de Mestrado, IQ-UFRGS, **2004**.
- ⁷¹ Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.
- ⁷² Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press, London, **1990**.
- ⁷³ Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- ⁷⁴ Smith, D. M.; Scherer, G. W.; Anderson, J. M. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *188*, 191.

- ⁷⁵ Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2.
- ⁷⁶ Taubert, A.; Li, Z. *Dalton Trans.* **2007**, 723.
- ⁷⁷ King, N. C.; Blackley, R. A.; Zhou, W.; Bruce, D. W. *Chem. Commun.* **2006**, 3411.
- ⁷⁸ Antonietti, M. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, *6*, 244.
- ⁷⁹ Liu, Y.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Li, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 1618.
- ⁸⁰ Zhou, Y.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1452.
- ⁸¹ Wang, T.; Kaper, H.; Antonietti, M.; Smarsly, B. *Langmuir* **2007**, *23*, 1489.
- ⁸² Klingshirn, M. A.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5174.
- ⁸³ Jacob, D. S.; Joseph, A.; Mallenahalli, S. P.; Shanmugam, S.; Makhluif, S.; Calderon-Moreno, J.; Kolytyn, Y.; Gedanken, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2.
- ⁸⁴ Dai, S.; Ju, Y. H.; Gao, H. J.; Lin, J. S.; Pennycook, S. J.; Barnes, C. E. *Chem. Commun.* **2000**, 243;
- ⁸⁵ Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Chem. Commun.* **2004**, 1768.
- ⁸⁶ Riisager, A.; Jørgensen, B.; Wasserscheid, P.; Fehrmann, R. *Chem. Commun.* **2006**, 994.
- ⁸⁷ Mehnert, C. P.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A. *Chem. Commun.* **2002**, 3010.
- ⁸⁸ Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Commun.* **1999**, 535.
- ⁸⁹ Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618.
- ⁹⁰ Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 222.
- ⁹¹ Mévellec, V.; Nowicki, A.; Roucoux, A.; Dujardin, C.; Granger, P.; Payen, E.; Philippot, K. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1214.
- ⁹² Bruss, A. J.; Gelesky, M. A.; Machado, G.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2006**, *252*, 212.
- ⁹³ Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores* Porto Alegre, EDIPUCRS, **2007**.
- ⁹⁴ (a) Niemantsverdriet, J. W.; *Spectroscopy in Catalysis: an introduction* **1995**, Ed. VCH (Germany); (b) Hall, B. D.; Zanchet, D.; Ugarte, D. *J. Appl. Cryst* **2000**, *33*, 1335.
- ⁹⁵ Grant, W. A. *Rutherford backscattering spectrometry*. In: Walls, J. M. *Methods of surface analysis*. Cambridge: Cambridge University Press, **1998**, chap. 9.
- ⁹⁶ Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z. *Phys. Status Solidi A* **1999**, *173*, 123.
- ⁹⁷ Colthup, N. B. *Introduction to infrared and raman spectroscopy* 2^o Ed., **1990**.
- ⁹⁸ Charles M. Earnest *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, ASTM, **1998**.