

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
BIMETÁLICAS DE Fe/Pt PREPARADAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS
PARA PRODUÇÃO SELETIVA DE HIDROCARBONETOS POR
FISCHER-TROPSCH**

JANICE ADAMSKI

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 24 de novembro de 2016.

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

JANICE ADAMSKI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
BIMETÁLICAS DE Fe/Pt PREPARADAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS
PARA PRODUÇÃO SELETIVA DE HIDROCARBONETOS POR
FISCHER-TROPSCH**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, 24 de novembro de 2016.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas, no período entre novembro/2012 e outubro/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
PGCIMAT/UFRGS

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira
PGCIMAT/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Liane Márcia Rossi
IQ/USP

Prof^a. Dr^a. Carla Weber Sheeren
IQ/FURG

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Janice Adamski

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade concedida para trabalhar em seu grupo de pesquisa, pelo aprendizado e crescimento proporcionado através de sua orientação e amizade.

Ao colega Dr. Muhammad Irfan Qadir por todo apoio, discussões e sugestões e todo aprendizado que isso me trouxe.

Aos professores Daniel Baptista, Miguel Novak e Fabiano Bernardi que colaboraram com as análises de STEM, Magnetização e RBS, XPS e EXAFs respectivamente.

Aos colegas do LAMOCA, pela convivência, amizade e tolerância na vida comum do laboratório.

Ao curso de Pós Graduação em Ciências dos Materiais, pela oportunidade.

O meu agradecimento especial a meus pais, João e Lourdes Adamski pelo apoio, incentivo e amor incondicional.

A meus Irmãos Joice e João Leandro pelo carinho e paciência.

Ao meu namorado Bruno Tubino pelo apoio e incentivo.

A Capes pelo auxílio financeiro.

Muito obrigada a todos.

SUMÁRIO

1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2. O PROCESSO DE FISCHER-TROPSCH	5
2.1. Síntese Fischer-Tropsch	6
2.2. Catalisadores a base de Ferro	9
2.3. Nanopartículas Bimetálicas	12
2.4. Líquidos Iônicos como Agentes Estabilizantes	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1 Síntese dos Líquidos Iônicos	18
3.2 Síntese das Nanopartículas Fe/Pt.....	20
3.2.1 Síntese do precursor de Platina [Pt ₂ (dba) ₃]	20
3.2.2 Síntese das Nanopartículas Bimetálicas FePt em Líquidos Iônicos ..	20
3.3 Caracterização das nanopartículas de Fe/Pt	21
3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	21
3.3.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	21
3.3.3 Análise de Difração de raios X	22
3.3.4 Espectroscopia Mössbauer	22
3.3.5 Análise de Magnetização	23
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	23
3.3.7 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x (XPS).....	24
3.3.8 Espectroscopia de Absorção de raios x (XAS)	24
3.3.9 Redução Termoprogramada (TPR)	24
3.4 Reações de Fischer-Tropsch	25
3.4.1 Quantificação por Cromatografia Gasosa (CG)	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Caracterização das nanopartículas	28
4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
4.1.2. Análise das nanopartículas por DRX	29
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão	31
4.1.4. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	36
4.1.5. Medidas de Mössbauer	37

4.1.6. Medidas de Magnetismo	40
4.1.7. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x (XPS)	47
4.1.8. Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)	51
4.1.9. Redução Termoprogramada (TPR)	54
4.2. Reação Fischer-Tropsch	56
5. CONCLUSÕES	71
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação das estruturas a) <i>core@shell</i> b) heteroestrutura e c) liga metálica.....	12
Figura 2: Ilustração da proteção (a) eletrônica e (b) estérea para NPs metálicas por agentes estabilizantes	14
Figura 3: Variações do líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazól mais utilizadas....	15
Figura 4: Estrutura cristalina tridimensional de líquidos iônicos.....	15
Figura 5: Gráfico de TGA para amostras de NPs Fe/Pt preparadas em BMI.NTf ₂ , BMI.PF ₆ e BMI.BF ₄	29
Figura 6: Difrátogramas de raios X obtido para as NPs de Fe/Pt preparadas em (a) BMI.N(Tf) ₂ ; (b) BMI.PF ₆ ; (c) BMI.BF ₄	30
Figura 7: Espectro da análise de EDS das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.NTf ₂	31
Figura 8: (a) e (b) Micrografias das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.NTf ₂ ; (c) histograma de distribuição de tamanho.	32
Figura 9: (a) e (b) Micrografias das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.PF ₆ e (c) histograma de distribuição de tamanho.	33
Figura 10: (a) e (b) Micrografias das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.BF ₄ ; (c) histograma de distribuição de tamanho.	34
Figura 11: Espectro de EDS para NPs Fe/Pt preparadas em BMI.BF ₄	35
Figura 12: Espectro de RBS para amostras de Fe/Pt preparadas em BMI.NTf ₂ , BMI.PF ₆ e BMI.BF ₄ . O símbolo "N" é o número de átomos por unidade de volume.	37
Figura 13: Espectro Mössbauer de NPs Fe/Pt preparadas em (a) BMI.BF ₄ (b) BMI.PF ₆ e (c) BMI.NTf ₂ a 298 e 95 K.	38
Figura 14. Medidas de magnetização ZFC e FC com campos magnéticos (a) 20 Oe e (b) 100 Oe em nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.NTf ₂	41
Figura 15. (a) Medidas de magnetização ZFC FC com campos magnéticos (a) 500 Oe e (b) 1000 Oe em nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.N(TF) ₂	42
Figura 16: Comportamento da magnetização de acordo com os spins.....	43
Figura 17. Medidas de magnetização em função do campo magnético em diferentes temperaturas para nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.N(TF) ₂	43
Figura 18: Medidas de magnetização ZFC FC com campos magnéticos (a) 20 Oe e (b) 500 Oe em nanopartículas de FePt ₄ - preparadas em BMI.BF ₄	44
Figura 19: Medidas de magnetização ZFC FC com campo magnético de 100 Oe nas nanopartículas de Fe ₂ Pt ₃ - preparadas em BMI.PF ₆	45
Figura 20: Medidas de magnetização ZFC FC com campo magnético de 100Oe.	46

Figura 21: Espectro exploratório de XPS para NPs Fe/Pt preparadas em BMI.NTf ₂ , BMI.PF ₆ e BMI.BF ₄	48
Figura 22: Espectros de XPS para região 4f _{7/2} da platina presente nas NPs Fe/Pt.	49
Figura 23: Espectros de XPS para NPs Fe/Pt na região 2p do Fe.....	50
Figura 24: Comparação das (i) oscilações EXAFS $\chi(k)$ e (ii) as correspondentes FT na (a) borda K do ferro e (b) borda L3 da platina das amostras sintetizadas.....	53
Figura 25: H ₂ -TPR para Nps Fe/Pt preparadas em BMI.NTf ₂	55
Figura 26: H ₂ -TPR para Nps Fe/Pt preparadas em BMI.PF ₆	55
Figura 27: H ₂ -TPR para Nps Fe/Pt preparadas em BMI.BF ₄	56
Figura 28: Espectros de XPS para NPs Fe/Pt – BMI.NTf ₂ na região 4f da platina, nas energias (a)1840 eV e (b) 3000 eV, e na região 2p do ferro (c) 1840 eV e (d) 3000 eV, comparando as NPs sem tratamento com as sob CO a 230°C e H ₂ a 300°C.....	57
Figura 29: Espectros de XPS para NPs Fe/Pt – BMI.PF ₆ na região 4f da platina, nas energias (a)1840 eV e (b) 3000 eV, e na região 2p do ferro (c) 1840 eV e (d) 3000 eV, comparando as NPs sem tratamento com as sob CO a 230°C e H ₂ a 300°C.	58
Figura 30: Espectros de XPS para NPs Fe/Pt – BMI.BF ₄ na região 4f da platina, nas energias (a)1840 eV e (b) 3000 eV, e na região 2p do ferro (c) 1840 eV e (d) 3000 eV, comparando as NPs sem tratamento com as sob CO a 230°C e H ₂ a 300°C.....	59
Figura 31: Oscilações de EXAFS para NPs Fe/Pt – BMI.NTf ₂ e a correspondente FT (a) na borda K do ferro e (b) na borda L3 da Pt.	62
Figura 32: Oscilações de EXAFS para NPs Fe/Pt – BMI.PF ₆ e a correspondente FT (a) na borda K do ferro e (b) na borda L3 da Pt.....	63
Figura 33: Oscilações de EXAFS para NPs Fe/Pt – BMI.BF ₄ e a correspondente FT (a) na borda K do ferro e (b) na borda L3 da Pt.	64
Figura 34: Ilustração da estrutura núcleo@casca sugerida para as NPs Fe/Pt.....	65
Figura 35: Variação da distribuição de hidrocarbonetos por número de carbono catalisadas por NPs (a) Fe ₁ Pt ₁ ; (b) Fe ₂ Pt ₃ ; e (c) Fe ₁ Pt ₄ e conversão de CO para as diferentes temperaturas.	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Quadro comparativo de reações Fischer-Tropsch com catalisadores a base de Ferro.	11
Tabela 2: Parâmetros de Mössbauer para componentes de NPs Fe/Pt.....	39
Tabela 3: Parâmetros magnéticos nas nanopartículas Fe/Pt	46
Tabela 4: Resultados para análises de XPS para NPs Fe/Pt na região 4f _{7/2} da Pt.	49
Tabela 5: Resultados para análises de XPS para NPs Fe/Pt na região 2p _{3/2} do Fe.....	50
Tabela 6: Razão Pt 4f/Fe 2p para NPs Fe/Pt nas energias 1840 eV e 3000 eV...	51
Tabela 7: Parâmetros estruturais obtidos a partir do ajuste FT das amostras para o espalhamento Pt-Pt, Pt-Fe e Fe-O.	54
Tabela 8: Resultados para análises de XPS nas condições reacionais para NPs Fe/Pt na região 4f da Pt nas energias 1840 eV e 3000 eV.....	60
Tabela 9: Resultados para análises de XPS nas condições reacionais para NPs Fe/Pt na região 2p _{3/2} do Fe nas energias 1840 eV e 3000 eV.....	60
Tabela 10: Razão Pt 4f/Fe 2p para NPs Fe/Pt como preparadas e e condições de síntese para na energias 1840 eV e 3000 eV.....	61
Tabela 11: Número de coordenação para a esfera de coordenação	65
Tabela 12: Resultados de seletividade catalíticas com distribuição percentual de hidrocarbonetos formados de C ₁ a C ₆	66
Tabela 12: Comparativo para catalisadores de Fe e Pt aplicados em Fischer-Tropsch	69

LISTA DE ABREVIATURAS

LI: Líquido iônico

NP: Nanopartícula

BMI.MeSO₃: metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazól

BMI.NTf₂: Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazól

BMI.PF₆: Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazól

BMI.BF₄: Tetrafluorborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazól

Pt₂(dba)₃: Tris(dibenzilidenoacetona) diplatina (0)

Fe(CO)₅: Ferro (0) pentacarbonil

Fe@Pt: *Core-Shell* (Caroço-Casca)

Fe-Pt: *Alloy* (Liga)

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

RMN 1H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TGA: Análise Termogravimétrica

RBS: Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

DRX: Difração de Raios-x

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

HSTEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

EDS: Espectrometria de Energia Dispersiva

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X

XAS: Espectroscopia de Absorção de raios X

EXAFS: Estrutura Fina estendida de absorção de raios X

TPR: Redução Termoprogramada

CG: Cromatografia Gasosa

FID: *Flame Ionization Detector* (Detector de Ionização por Chama)

CG-MS: Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas

fcc: Cúbico de face centrada

u.a: Unidades arbitrárias

Conv.: Conversão

CO:H₂ : Razão entre Monóxido de Carbono e Hidrogênio.

FT: Transformada de Fourier

u.m.a.: unidade de massa atômica

EQ: Interação Quadrupolar

IS: Deslocamento Isomérico

ZFC: Zero Field Cooling

FC: Field Cooling

M_{ZFC} : magnetização ZFC

T_B :temperatura de bloqueio

Oe: Oerst

RESUMO

A possibilidade de adaptar as estruturas eletrônicas e geométricas de nanopartículas pela adição de um segundo metal é uma das abordagens mais importantes para obtenção de catalisadores mais eficientes. Líquidos iônicos de base imidazol, como 1-butil-3-metilimidazol de tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato (BMI.NTF₂), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.PF₆) e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.BF₄) foram usados como suportes para preparar nanopartículas core-shell de Fe/Pt com 1.7 nm, 1.8 nm e 2.5 nm de diâmetros por redução/hidrogenação do complexo de Ferro(0) Pentacarbonil e [tris(dibenzilidenoacetona) bisplatina(0)] a 120°C sob pressão de hidrogênio (30 bar) por 18 horas. As propriedades físico-químicas dos LIs apresentam significativa influencia no tamanho, forma e relação platina/ferro das NPs. As nanopartículas bimetálicas (isoladas de LIs) foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TGA), Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Análise de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Mössbauer, Análises de Magnetização, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM e STEM), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) e Redução Termoprogramada (TPR). Essas análises confirmaram que as NPs apresentam estrutura do tipo core-shell Fe_xO_y@Pt. A atividade catalítica foi avaliada quanto a síntese gasosa Fischer-Tropsch utilizando gás de síntese (CO/H₂) em uma célula DRIFT. Os catalisadores apresentaram atividade catalítica eficaz (15-34% de conversão) para produção seletiva de parafinas com baixo peso molecular (C₁-C₆).

ABSTRACT

The possibility of tailoring the electronic and geometric structures of monometallic nanoparticles (NPs) by the addition of a second metal is one of the most important approaches to obtaining more efficient catalysts. Imidazolium-based ionic liquids such as 1-Butyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (BMI.NTf₂), 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMI.PF₆) and 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) have been used as templates to prepare core-shell bimetallic Fe/Pt nanoparticles with 1.7nm, 1.8 nm and 2.5 nm diameters by reduction/hydrogenation of [iron(0) pentacarbonyl] and [tris(dibenzylideneacetone)bisplatinum (0)] complexes at 120°C under hydrogen (30 bar) for 18h. As a result, organic hydrocarbons were formed as side products, which has poor coordination properties to the surface of nanoparticles produces and were easily removed under vacuum. Physiochemical properties of the ILs have profound on the size, shape and platinum/iron ratio. These bimetallic NPs (Isolated from ILs) were characterized by Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), X-Ray Diffraction (XRD), Mössbauer Spectroscopy, SQUID magnetization analyses, Transmission Electron Microscopy (TEM and HAADF-STEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and Temperature-Programmed Reduction (TPR). These analyses confirm that these nanoparticles have a core-shell Fe_xO_y@Pt structure. Their catalytic activity was evaluated against gas phase Fischer-Tropsch synthesis using synthesis gas (CO/H₂) in DRIFT cell. These catalysts showed efficient catalytic activities (15-34% Conv.) to produce highly selective low molecular weight paraffins (C₁-C₆).

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa em nanotecnologia vem se destacando dentre as pesquisas com grande desenvolvimento na atualidade devido a sua larga aplicabilidade em materiais e dispositivos, podendo variar desde chips para computadores, sensores¹ a catalisadores para a indústria química.

O desenvolvimento da nanoquímica viabilizou a síntese de nanopartículas metálicas de alta atividade catalítica, visto que oferecem uma grande área superficial devido a suas pequenas dimensões^{2,3}, já que apresentam aproximadamente 10 nm de diâmetro⁴. Suas propriedades catalíticas dependem do tamanho, forma e composição⁵.

As nanopartículas de metais de transição podem ser preparadas através da redução ou decomposição de compostos organometálicos até seu estado de valência zero, utilizando hidrogênio como agente redutor. Também podem ser bimetalicas, ou seja, compostas por dois diferentes metais que combinados conferem propriedades ao nanomaterial que também poderá melhorar seu desempenho catalítico⁶.

Apesar das atrativas qualidades de estabilidade e alta atividade, a tendência termodinâmica desses materiais é a agregação formando “bulks” metálicos⁷, provocando a diminuição da atividade catalítica em diversos tipos de reações químicas. Os métodos de estabilização de nanopartículas metálicas podem ser estéreos e/ou eletrostáticos, e dentre as espécies estudadas para estabilização destacam-se polímeros⁸, polioxoânions⁹, surfactantes¹⁰ e sais de amônio quaternários⁹.

Os líquidos iônicos (sais fundidos) apresentam as vantagens de se obter tanto a estabilização estérea quanto a eletrostática e portanto, potenciais agentes estabilizantes de catalisadores metálicos evitando a aglomeração desses e permitindo a síntese de nanopartículas metálicas com forma e tamanho bem definidos¹¹.

Os líquidos iônicos se diferenciam dos sais clássicos por apresentar estruturas pré-organizadas principalmente através de ligações de hidrogênio proporcionando direcionalidade estrutural¹². O arranjo tridimensional dos líquidos

iônicos proporcionado especialmente pelos anéis imidazólios, gera canais onde os ânions são acomodados como cadeias¹³, e devido a capacidade de combinações entre os variados cátions e ânions podem alterar as propriedades superficiais e estruturais dos materiais estabilizados^{14,15}. Os líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio são extensivamente empregados devido a sua elevada eficiência em reações de hidrogenação¹⁶.

As nanopartículas metálicas estabilizadas em líquidos iônicos são produzidas com controle de propriedades superficiais e estruturais, o que permite sua vasta aplicabilidade em processos como: eletrocatalise em células combustíveis¹⁷, biossensores¹⁸, ozonização de efluentes industriais¹⁹, hidrogenação de arenos²⁰ e produção de hidrocarbonetos através do processo Fischer-Tropsch²¹.

Nanopartículas metálicas são conhecidas por catalisar a hidrogenação de CO e CO₂, que dependendo da natureza do metal empregado, das propriedades físico-químicas das nanopartículas e das condições de reação pode ser obtido metano com alta seletividade ou uma mistura de metano com produtos Fischer-Tropsch (alcanos, alquenos, oxigenados etc.)^{22,23}.

Os metais de maior aplicação para este tipo de reações são ferro e cobalto devido as suas propriedades catalíticas e pelo fato de serem mais acessíveis para a indústria química. Há outros metais que também são eficientes, como o ruthênio, porém a sua utilização elevaria muito os custos de produção e tornaria o processo inviável economicamente^{23, 24}. Entre os metais ferro e cobalto, os catalisadores de ferro apresentam relativamente baixo custo, elevada seletividade para olefinas, e são estáveis a altas razões H₂:CO²⁵. O maior problema destes sistemas catalíticos é a sua grande tendência a serem desativados por oxidação o que reduz em grande medida a sua produtividade. A possibilidade de síntese de nanopartículas bimetálicas, nas quais o segundo metal (geralmente platina) atua como agente promotor para ativar o gás hidrogênio (H₂) e facilitar a redução do primeiro (geralmente CO) por *splitting* do hidrogênio^{26, 27}.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar sistemas catalíticos baseados em nanopartículas de ferro e platina (NPs de Fe/Pt) utilizando líquidos iônicos como agentes estabilizantes, para aplicação como catalisadores em reações de hidrogenação de monóxido de carbono (Reação Fischer Tropsch).

1.1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar os líquidos iônicos BMI.NTf₂, BMI.PF₆, BMI.BF₄ e o precursor de platina, Pt₂(dba)₃, conforme a literatura.

- Sintetizar nanopartículas bimetálicas de ferro e platina por redução com gás hidrogênio (H₂) dissolvidos em líquidos iônicos.

- Caracterizar as nanopartículas utilizando as técnicas: Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Análise de Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia Mössbauer, Análises de Magnetização, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM e STEM), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio-X (XPS), Espectroscopia de Absorção de raio-X (XAS) e Redução Termoprogramada (TPR).

- Estudar a eficiência das Nanopartículas bimetálicas Fe/Pt em reações Fischer Tropsch.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. O PROCESSO FISCHER-TROPSCH

A síntese de combustíveis em vez de processos tradicionais de extração-refinamento é um conceito inovador que tem sua origem no início do século 20 ²⁷.

Probstein e Hick²⁸, Al-Shalchi²⁹ e Gerosa³⁰ apontam que a síntese de hidrocarbonetos via hidrogenação do monóxido de carbono data de 1902 quando os químicos franceses Paul Sabatier (1854-1941) e Jean Baptiste Sanderens (1856-1937) ao utilizarem a passagem de hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese) por catalisadores a base de ferro, cobalto ou níquel obtiveram metano e metanol.

No mesmo período da reação Sabatier-Sanderens, em 1910, os químicos Fritz Habor (1868-1934) e Carl Bosch (1874-1940) desenvolveram o processo Haber-Bosch baseado na síntese do amoníaco a partir de altas pressões de hidrogênio e nitrogênio, sendo que o hidrogênio fora obtido a partir do gás de síntese. Esse processo significou um grande avanço para a indústria química, pois viabilizou a produção de produtos químicos a partir do gás de síntese, mesmo que de forma indireta. Poucos anos mais tarde o processo Fischer-Tropsch se valeria do gás de síntese para se tornar um grande avanço na síntese dos combustíveis alternativos.

A síntese de Fischer-Tropsch consiste na hidrogenação catalítica de monóxido de carbono para obtenção de hidrocarbonetos, e atualmente é uma das alternativas mais estudadas para produção de combustíveis. Descoberta em 1923 pelos pesquisadores alemães Franz Fischer e Hans Tropsch num período de guerra onde a Alemanha pobre em petróleo, mas rico em carvão passou a usar o processo para produzir combustíveis sintéticos alternativos ³¹.

O processo teve grande repercussão e na década de 30 os pesquisadores Fischer e Tropsch passaram a usar o cobalto como catalisador em plantas industriais. Já em 1936 Fischer e Pichler descobriram que as pressões de 5 a 20 atm eram ideais para os catalisadores de cobalto ³².

Os catalisadores de ferro passaram a ser usados no ano seguinte quando verificaram que na mesma faixa de pressão a síntese era bastante melhorada. Tanto que o catalisador de ferro passou a ser utilizado em plantas comerciais alemãs ³².

Na década de 40 em meio a Segunda Guerra Mundial, o catalisador de ferro substituiu definitivamente o de cobalto e o processo Fischer-Tropsch foi utilizado em escala industrial, alimentando os motores das máquinas de guerra, chegando a produzir 44.000 barris/dia³². E assim o processo se manteve em alta, durante a Guerra, e depois, na década de 70 com a crise mundial do petróleo. Na atualidade o interesse pelo processo esta relacionado pela necessidade de fontes sustentáveis de produção de combustíveis com menos danos ambientais, já que suas propriedades têm sido reconhecidas no que diz respeito a combustíveis mais limpos e a percepção entre oferta e demanda³³.

2.1 Síntese Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch é um processo catalítico heterogêneo para transformação de gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) em hidrocarbonetos de cadeia linear. Essa reação ocorre na superfície dos metais de transição no estado de valência zero, que tem a capacidade de adsorver ambos e dissociar o monóxido de carbono e hidrogênio³⁴. Para a maioria dos metais de transição, no entanto, a natureza da adsorção (dissociativo ou molecular) é muito sensível à temperatura e estrutura da superfície (por exemplo, os planos cristalinos dos Índices de Miller), e a presença de quaisquer locais de coordenação mais baixos, tais como sítios e defeitos. Em contraste, a quimissorção do hidrogênio é ativada dando origem a um processo de hidrogênio monoatômico³⁵. Esse processo bem como a cobertura do metal é favorecido pelo aumento da temperatura, diferente da adsorção de CO. Finalmente, a reação entre os produtos de dissociação, hidrogênio, carbono e oxigênio, resulta na reação de polimerização de produtos de Fischer-Tropsch.

Os principais produtos da síntese Fischer-Tropsch são n-alcenos, n-alcenos, metano e água (representados no Esquema 1), mas, dependendo do catalisador, suporte, temperatura, pressão, e até mesmo do tipo de reator utilizado, as reações também podem dar origem a pequenas quantidades de outros compostos orgânicos incluindo hidrocarbonetos ramificados e compostos oxigenados tais como alcoóis, aldeídos e ácidos carboxílicos^{36,37}. Várias outras reações catalisadas por metais envolvendo hidrogênio e monóxido de carbono,

mas que originam outros produtos, também podem ocorrer. Essa incluem a síntese de metanol e a reação de deslocamento de água e gás - WGS ³⁷.

Esquema 1: Equações dos produtos formados nas reações Fischer-Tropsch.

Alcanos	$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$
Alcenos	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
Alcoóis	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{(2n+1)}OH + (n-1)H_2O$
Aldeídos	$(2n-1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n}O + (n-1)H_2O$
Ácidos	$nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n}O_2$
Metanol	$2H_2 + CO \rightarrow CH_3OH$
WGS	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Nos casos onde ocorre a reação secundária a razão H_2/CO é aumentada, e prefere-se o uso de catalisadores de ferro, já que eles são mais ativos na reação de reforma. Entretanto, para altas razões de H_2/CO são preferidos os catalisadores a base de cobalto por sua atividade de reforma ser mais baixa ³⁸.

Uma grande variedade de produtos de diferentes comprimentos de cadeia e diferentes funcionalidades são formados na síntese de Fischer-Tropsch. Para as reações que utilizam catalisadores a base de Co, Fe e Ru, os produtos formados têm algumas características em comum ³⁹.

- A distribuição dos produtos de hidrocarbonetos apresenta a concentração mais elevada para C_1 e diminui para os números de carbono elevados, embora o máximo, frequentemente, se encontra em torno de C_3 - C_4 .

- O número de olefinas diminui com o aumento do número de carbonos.

Os principais fatores que influenciam a seletividade dos produtos em reações Fischer-Tropsch é a temperatura da reação, a natureza do catalisador metálico, a composição do gás e as pressões parciais dos gases em contato com o catalisador no reator ³⁴.

- Temperatura: independente do catalisador, o aumento da temperatura desloca o espectro dos produtos formados para os de menor número de

carbonos. Dessorção de espécies que crescem na superfície é uma das principais etapas de terminação de cadeia e, uma vez que a dessorção é um processo endotérmico, temperaturas mais elevadas aumentam a taxa de desadsorção, o que resulta num aumento de produtos de menor massa molecular. Portanto, termodinamicamente a formação de metano será preferencial em relação a outros produtos de massa molecular mais elevada para todas as temperaturas de funcionamento de Fischer-Tropsch ⁴⁰.

- Pressão e pressão parcial de H₂ e CO: a maioria dos estudos apontam que a seletividade dos produtos se desloca para produtos mais pesados e mais oxigenados com o aumento da pressão. O aumento da razão H₂:CO no reator resulta em hidrocarbonetos mais leves e diminui o teor de olefinas devido a maior hidrogenação da mistura do gás de síntese ⁴¹.

- Velocidade da reação: A diminuição da seletividade para metano e para a razão olefina/parafina foi verificada com o decréscimo da velocidade da reação ^{42,43}. A ocorrência de reações secundárias de olefinas explica o efeito da velocidade espacial sobre a seletividade.

A declinação exponencial da quantidade molar de produtos de menor fração molar nas reações Fischer-Tropsch tem sido relacionado a reação de polimerização que ocorre com a adição gradual de um monômero de carbono ⁴⁴. Inspirado na cinética de polimerização, vários modelos têm sido desenvolvidos para a explicação das distribuições de produtos para esta reação ⁴⁵. Como resultado diversas publicações relatam o modelo de Anderson-Schulz-Flory (ASF) que descreve a distribuição de peso molecular dos produtos de polimerização radicalar ⁴⁶.

Embora o modelo ASF descreva adequadamente a distribuição de peso molecular de hidrocarbonetos C₅₊, na maioria dos casos observa-se variação da distribuição prevista para produtos gasosos. Além disso, há relatos de que as limitações de transferência de massa resultam no aumento dos produtos termodinamicamente favorecidos (metano) ⁴⁷. Outros desvios ao modelo ASF são atribuídos a dificuldade analíticas ⁴⁸, condições inconstantes do sistema de reatores ⁵⁰ e as reações secundárias ⁴³.

- Catalisadores para Fischer-Tropsch apesar de vários metais de transição serem ativos para essas reações, apenas ferro, cobalto, níquel e rutênio são

suficientemente ativos para serem aplicados na síntese de Fischer-Tropsch ⁴⁰. As principais propriedades desses metais são seu desempenho, seletividade e preço. O níquel foi utilizado nas investigações iniciais do processo ⁵⁰, produzindo grandes quantidades de metano a baixas pressões de síntese, porém a altas pressões o níquel volatilizava formando complexos de carbonila de níquel e perdendo-se nos reatores. O rutênio se torna inviável devido a sua baixa disponibilidade e alto preço. Com isso os melhores catalisadores são os a base de cobalto e ferro. Os catalisadores de ferro apresentam relativamente baixo custo, elevada seletividade para olefinas, e são estáveis a altas razões H₂:CO ⁵⁰. Em reações de Fischer-Tropsch em presença de catalisadores de ferro (Fe) ocorre a formação de carbono em fase carbeta (C), originando carbeto estáveis (Metal-C), para posterior hidrogenação e formação do (-CH₂-), polimerizando em seguida.

2.2 Catalisadores a base de Ferro

Os catalisadores de ferro alcançam maior estabilidade e atividade somente após a redução com hidrogênio no período inicial da síntese, pois diversas fases de carbeta de ferro e carbono elementar são formados pela presença de óxidos de ferro e ferro metálico⁵¹.

O processo utilizado pela SASOL, para a produção de uma mistura de hidrocarbonetos olefínicos de baixo peso molecular em leito fluidizado, utiliza catalisadores de ferro a temperaturas de reação relativamente altas. Nesse processo as partículas de catalisador são da ordem de 100 µm e a deposição de carbono não perturba a operação do reator. Assim para maximizar o rendimento, as olefinas C₃ e C₄ formadas são oligomerizadas na SASOL. Atualmente os processos de polimerização de olefinas recuperadas, como nesse caso, ainda são vantajosos.

Outro processo utilizado na SASOL é a aplicação de catalisadores de ferro em reações a baixas temperaturas para a formação de hidrocarbonetos, em sua maioria líquida, ceras parafínicas, refinadas posteriormente. A baixas temperaturas não interferem no tamanho dos poros do catalisador facilitando a transferência de massa dos reagentes para a produção dos produtos líquidos.

A síntese de Fischer-Tropsch seletiva a olefinas de terminação linear é possível graças a flexibilidade do catalisador de ferro. No entanto, a atividade do catalisador decresce com a inibição pela água.

Nanopartículas metálicas vêm sendo estudadas para a aplicação em catálise por diversos grupos de pesquisa. Obtidos de diferentes formas, de acordo com o precursor, a escolha das condições reacionais pode variar, entre outros, o tamanho e composição da partícula, o que influencia diretamente na atividade catalítica e seletividade das reações⁵².

As nanopartículas apresentam propriedades magnética, eletrônicas e catalíticas, de acordo com o tamanho, forma e estrutura do material. Despertando assim o interesse dos grupos de pesquisa para a síntese de nanocatalisadores e aperfeiçoamento de métodos de síntese de nanopartículas.

As partículas metálicas com uma faixa de distribuição de tamanho de diâmetro menor que 10 nm apresentam propriedades únicas que são distintas do material "bulk". Quando se trata de metais de transição elas podem ser constituídas por um aglomerado de átomos metálicos, e devem apresentar composição definida, síntese reprodutível, serem solúveis em solventes orgânicos e poderem ser isoladas⁵³. No entanto, algumas nanopartículas com dimensões maiores de 10 nm ou partículas com camadas de óxidos, formando estruturas *core@shell* (núcleo@casca) também podem apresentar propriedades únicas⁵⁴.

De acordo com a termodinâmica, nanopartículas tendem à aglomeração, sendo importante o uso de surfactantes ou agentes estabilizantes para o controle cinético, já que o tamanho e a forma influenciam diretamente em sua atividade catalítica.

As nanopartículas apresentam alta porcentagem de átomos na superfície por se tratar de pequenos aglomerados de átomos⁵⁵. A estrutura eletrônica das nanopartículas é um intermediário entre compostos de coordenação monomoleculares, com sistemas eletrônicos bem definidos e níveis de energia discretos, e *bulk* (aglomerados metálicos), com sistemas eletrônicos deslocalizados, e bandas de energia mais largas. O número de níveis eletrônicos ligantes e antiligantes cresce, enquanto que o *gap* de energia entre os níveis eletrônicos decresce, com o aumento do número de átomos metálicos em uma partícula^{56,57}.

O controle de tamanho e forma das nanopartículas possibilita uma variedade de aplicação⁵⁸, por isso, duas etapas são fundamentais na sua formação; a nucleação e o crescimento. A nucleação refere-se a formação do agregado de átomos, enquanto que, o crescimento ocorre a formação dos parâmetros de rede cristalina⁵⁹.

A Tabela 1 apresenta algumas pesquisas recentes de reações Fischer-Tropsch com catalisadores a base de ferro mostrando que é a reação com esse tipo de catalisador apresenta boa conversão de CO com destaque para formação de hidrocarbonetos C₂-C₄.

Tabela 1: Quadro comparativo de reações Fischer-Tropsch com catalisadores a base de Ferro.

Catalisador	Temp. (°C)	Pressão (CO:H ₂)	Tempo (h)	Tamanho (nm)	Conversão CO	Seletividade (%)	Ref.
ε-Fe ₂ C	200	30 (2:1)	-	13,5	78%	C ₂ -C ₄ – 40	60
Fe-Co	230	32 (1:1)	90	13	20%	C ₅ -C ₂₇ – 40	27
Fe/αAl ₂ O ₃	340	20 (1:1)	64	14	77%	C ₂ -C ₄ – 61	61
Fe@C	340	20 (-)	90	2,5-3,6	72%	CH ₄ -14	62
Fe ₂ C	270	13 (-)	24	-	85%	-	63
Fe/Cu/La	290	17 (1:1)	105	14,6	-	C ₂ -C ₄ – 36	64

Kou e colaboradores⁶⁰ destacam ainda, que altas temperaturas não são necessárias devido as reações serem muito exotérmicas e que a ativação do ferro ocorre a 443K o que torna o catalisador de ferro comparável ao de rutênio que é muito mais caro. Para Santos⁶² apesar dos catalisadores de cobalto serem preferíveis para o processo Fischer-Tropsch, os catalisadores a base de ferro podem ser bastante ativos com alta capacidade de manter essa atividade estável.

2.3 Nanopartículas Bimetálicas

As nanopartículas bimetálicas são compostas pelo arranjo de dois diferentes metais e apresentam padrão de mistura, geometria, sequência química e, desta maneira, funções específicas^{65,66}, que lhes conferem, em muitos casos, melhor desempenho que seus homólogos monometálicos devido ao efeito sinérgico dos nanomateriais⁶⁷.

Com uma estrutura complexa, as nanopartículas bimetálicas podem ser sintetizadas através da decomposição controlada de compostos organometálicos em seu estado de oxidação zero como é o caso da $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ ⁶⁸, $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ ⁶⁹, $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ou da redução com H_2 de complexos de metal de transição como $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ⁷⁰, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ RhCl_3 ⁷¹ e RuO_3 ⁷², dispersos em líquidos iônicos.

No processo de formação das nanopartículas bimetálicas, as principais estruturas podem ser: *core@shell* (caroço@casca), heteroestrutura ou intermetálica e liga metálica^{73,74} como mostra a Figura 1. Na formação das NPs *core@shell*, um íon metálico é reduzido primeiro, compondo o caroço, e a casca será formada pelo crescimento do outro metal em torno do caroço já formado. As ligas são a mistura dos dois metais, com predominância de ligações metal-metal.

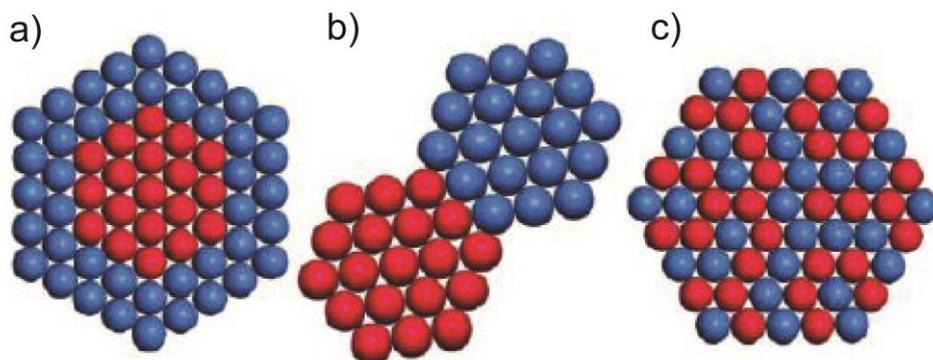


Figura 1: Representação das estruturas a) *core@shell* b) heteroestrutura e c) liga metálica.

O uso de catalisadores bimetálicos é uma prática comum há vários anos, com relatos de uso em operações de reforma com vapor de água⁷⁵, mas foi em pesquisas na área de síntese Fischer-Tropsch que seu potencial e vantagens impulsionaram seus estudos⁷⁶. O fato da superfície do catalisador apresentar dois

metais aumenta o número de possíveis espécies ativas. A atividade catalítica é determinada pela composição atômica da superfície, logo apresentam uma maior adsorção já que átomos da superfície apresentam estado de coordenação incompleto⁷⁷.

Como os catalisadores a base de ferro apresentam tendência a desativação por oxidação nas reações Fischer-Tropsch é necessário a investigação e o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos nos quais a regeneração do catalisador seja facilitada, no caso, sistemas bimetálicos são a grande aposta da comunidade científica. Nestes sistemas bimetálicos a redução do primeiro metal (Fe) está facilitada pela presença do segundo metal.

A platina pode diminuir a temperatura de redução total do primeiro metal e também promover a hidrogenação de CO^{78,79}. Catalisadores contendo Pt possuem taxas de hidrogenação de CO de 3 a 5 vezes maiores do que os catalisadores que não a contém⁷⁹. Além disso, a adição de platina provoca a mudança morfológica dos clusters permitindo maior dispersão do material^{80,81}. O sistema pode converter espécies que envenenam o sistema catalítico a compostos não nocivos à reação⁸², e ainda ocasiona mudanças nas propriedades eletrônicas e características geométricas⁸³ proporcionando alterações na capacidade catalítica e seletividade do novo catalisador⁸⁴.

Desta maneira, o controle na preparação das nanopartículas bimetálicas é imprescindível visto que a aplicação em catálise exige o conhecimento da distribuição dos domínios metálicos bem como de sua composição química. Dentre as técnicas empregadas como ferramentas de caracterização podemos citar: Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), que estuda a superfície da amostra, determinando todos os átomos presentes na superfície; Difração de Raios X (DRX), que determina a estrutura cristalina do material e ainda, através da equação de Scherrer, é possível calcular o diâmetro médio das partículas; o diâmetro, além da forma podem ser determinados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Outro fator importante na síntese de nanopartícula bimetálicas é a sua estabilização, pois, termodinamicamente a formação de bulks metálicos é favorecido. A agregação das nanopartículas pode ser prevenida pelo uso de agentes estabilizantes como os polímeros (polivinilpirrolidona), surfactantes (sais de

amônio e/ou fosfônio quaternários), líquidos iônicos (sais de imidazólio, piridínio e/ou pirrolidíneos) além de outras moléculas orgânicas contendo aminas ou fosfinas de cadeia longa alquílicas ou grupos aromáticos. A função dos agentes estabilizantes é a proteção eletrônica e estérea das nanopartículas metálicas, como mostra a Figura 2. Nesse contexto, os líquidos iônicos (LIs) tem se apresentado como uma das classes mais importantes e investigadas de agentes de síntese e estabilização de NPs ⁸⁵.

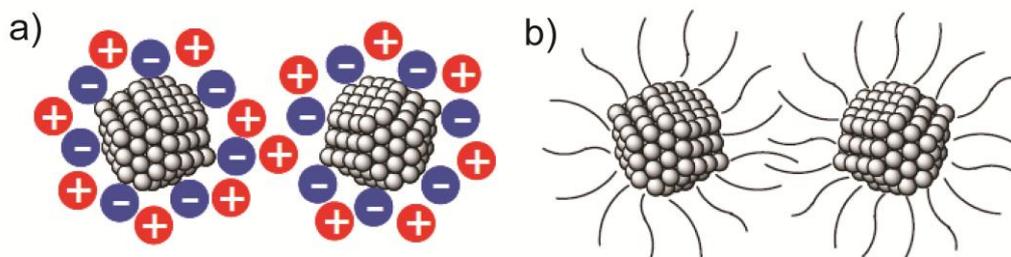


Figura 2: Ilustração da proteção (a) eletrônica e (b) estérea para NPs metálicas por agentes estabilizantes.

2.4 Líquidos iônicos como Agentes Estabilizantes

Os sais orgânicos com ponto de fusão menor a 100°C são definidos como líquido iônicos e apresentam fracas interações interatômicas, densidade elevada, baixa pressão de vapor, baixa energia no retículo cristalino, ampla janela eletroquímica, imiscibilidade em alguns solventes alcanos e miscibilidade parcial em solventes aromáticos⁸⁶. No entanto diferem dos sais clássicos por possuírem estruturas pré-organizadas induzidas por ligações de hidrogênio, em vez de estruturas de ordenamento por cargas^{87, 89}.

Especialmente, os líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio podem funcionar como solventes simples, e sua solubilidade é comparável a DMF, acetonitrila e alcoóis de cadeia curta, além de assemelhar-se ao diclorometano no que diz respeito a habilidade de coordenação^{89,90}.

Entre os líquidos iônicos já estudados, destacam-se os derivados do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI) combinado com os ânions BF_4^- , PF_6^- ou CF_3SO_3^- (Figura 3) como ideais agentes imobilizadores de metais de transição como precursores catalíticos homogêneos ^{86,91-95}.

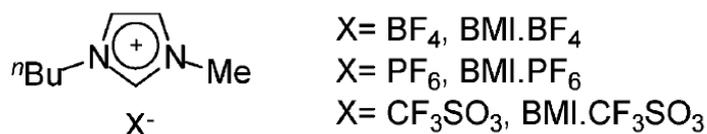


Figura 3: Variações do líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazol mais utilizadas.

Os líquidos iônicos possuem estruturas pré-organizadas induzidas, principalmente, por ligações de hidrogênio que provocam direcionalidades estrutural em oposição a sais clássicos nos quais os agregados exibem estruturas de ordenamento por cargas. Conforme apresentado na Figura 4 os líquidos iônicos imidazólios exibem uma pré-organização que pode ser comprovada por estudos de raios-X, essas análises mostram uma tendência que os LIs no estado sólido possuem em formar uma rede em que cátions e ânions estão unidos por ligações de hidrogênio onde um cátion está cercado por no mínimo três ânions e cada ânion também se encontra cercado por três cátions ⁹⁶.

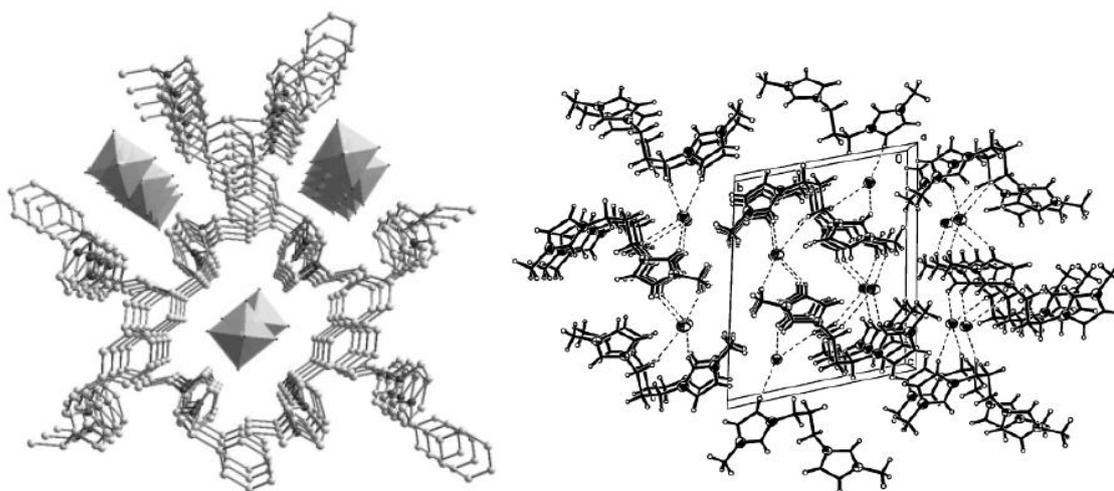


Figura 4: Estrutura cristalina tridimensional de líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI) com ânions fracamente coordenantes como BF_4^- , PF_6^- e NTf_2^- apresentam propriedades físico-químicas que lhes conferem a possibilidade de síntese e estabilização *in situ* de M-NPs ⁹⁷. As M-NPs estabilizadas por LIs são preparadas pela redução de sais metálicos ou pela decomposição de complexos organometálicos de baixo estado de oxidação, com hidrogênio molecular (H_2), hidretos de NaBH_4 ou etilenoglicol.

Sistemas catalíticos baseados em Ni-, Co-, Fe-, Pt-, Pd-, Rh- e Ru-NPs foram desenvolvidos utilizando LIs para aplicações diversas de oxidação, acoplamento C-C, Fischer-Tropsch e hidrogenação^{54,85,97-100}. NPs bimetálicas Co/Pt preparadas em BMI.PF₆ pela redução de Co(Cp)₂ e Pt₂(dba)₃ apresentaram atividade para Fischer-Tropsch com seletividade para produtos de nafta¹⁰¹.

O tamanho e a forma da nanopartícula influenciam diretamente em sua aplicação, devido as suas propriedades, sendo assim a compreensão dos mecanismos envolvidos no seu crescimento como a superfície do agente estabilizante, no caso o Líquido Iônico, são fundamentais.

A formação e estabilização de NPs metálicas em LIs se dá possivelmente, pela reorganização das ligações de hidrogênio intermoleculares e pela formação de nanoestruturas polares e não-polares. Isso porque o Líquido iônico forma uma camada protetora próximo à superfície metálica da nanopartícula composta, provavelmente, por agregados moleculares do tipo $\{[(C)x(A)x-n]n+[(C)x-n(A)xn-n]n\}m$ onde C é o cátion imidazólio e A o ânion, que evita a agregação e oxidação das partículas. Estudos de SAXS¹⁰¹⁻¹⁰³ e de troca isotópica¹⁰⁴ podem comprovar esse argumento. No entanto, estudos de simulação molecular sugerem que a estabilização se dá através de uma única camada iônica em que cátions e ânions interagem com o metal, excluindo os mecanismos de estabilização por camada eletrostática e efeitos estéreos¹⁰⁵.

Assume-se então, que a estabilização de nanopartículas metálicas dispersas em líquidos iônicos se dá pela adsorção de agregados supramoleculares na superfície metálica, formando uma dupla camada desses agregados em torno da partícula metálica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes (Acros ou Aldrich) apresentam grau de pureza (PA) e foram utilizados sem purificação adicional.

As análises de RMN ^1H e ^{13}C foram realizadas em espectrômetro Varian Inova 300 MHz com os deslocamentos químicos expressos em partes por milhão em relação ao pico residual de tetrametilsilano, para espectros de hidrogênio, e em relação ao pico central de CDCl_3 ou Acetona- d_6 , no caso dos espectros de carbono.

3.1. Síntese dos Líquidos Iônicos

Os Líquidos iônicos foram sintetizados conforme descrito por *Cassol et al*¹⁰⁶.

Alquilante: metanosulfonato de butila

Adicionou-se em um balão reacional o diclorometano (1000 mL), o n-butanol (74g; 1,0 mol) e a trietilamina (101g; 1,0 mol), sob agitação magnética. Em seguida adicionou-se lentamente (gota a gota) o cloreto de metanosulfonila (114,5g; 1,0 mol) à 10 °C, aproximadamente. Manteve-se a temperatura e agitação vigorosa por no mínimo 1 hora, e posteriormente a temperatura ambiente por 6 horas. Realizou-se a extração adicionando água destilada e diclorometano. Evaporou-se o solvente e purificou-se o alquilante por destilação a pressão reduzida, obtendo um líquido incolor com rendimento de 92%.

Precursor: metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazól (BMI.MeSO₃)

Adicionou-se em um balão reacional o metilimidazol (82g; 1,0 mol) e o metanosulfonato de butila (152g; 1,0 mol), previamente destilados, e deixou-se sob banho de água, a t.a., e agitação magnética por aproximadamente 48h. Então se adicionou um cristal de BMI.MeSO₃, previamente preparado, para induzir a cristalização. Obtiveram-se cristais do produto que são purificados por

recristalização em acetona. Após a purificação obtém-se um sólido com 96% de rendimento (225 g). p.f. = 77 °C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ ppm, 9,67 (s, 1H); 7,47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,80$ Hz, 1H); 7,36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,74$ Hz, 1H); 4,11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,32$ Hz, 2H); 3,89 (s, 3H); 2,59 (s, 3H); 1,72 (qui, $^3J_{\text{HH}} = 7,32$ Hz, 2H); 1,20 (sex, $^3J_{\text{HH}} = 7,32$ Hz, 2H); 0,79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,36$ Hz, 3H).

Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazól (BMI.BF₄)

Dissolveu-se 82,0 g de BMI.MeSO₃ (0,35mol) em 75 mL de H₂O destilada, a essa solução adicionou-se uma solução de 42,5 g de NaBF₄ (0,39 mol). A mistura foi agitada por 30 minutos, havendo a formação de duas fases, a fase aquosa foi removida e à fase orgânica foi adicionado 3,4 g (0,03 mol) de NaBF₄ dissolvidos em 5 mL de H₂O. Extraíu-se com 200 mL de CH₂Cl₂ e a fase orgânica seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente evaporado sob vácuo. Obtém-se o BMI.BF₄ como um líquido viscoso incolor (60,1g; 0,27 mol; 76% de rendimento). RMN ^1H (300 MHz, Acetona *d*₆) δ ppm 8,96 (s, 1H); 7,74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,68$ Hz, 1H); 7,69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,61$ Hz, 1H); 4,33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,29$ Hz, 2H); 4,02 (s, 3H); 2,00-1,82 (m, 2H); 1,48-1,28 (m, 2H); 0,93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,36$ Hz, 3H).

Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazól (BMI.PF₆)

Dissolveu-se 109,9 g de BMI.MeSO₃ (0,47 mol) em 150 mL de H₂O destilada, e adicionou-se uma solução de 90,7 g de KPF₆ (0,49 mol) dissolvida em 100 mL de H₂O destilada, e se manteve sob agitação vigorosa por 30 minutos. Descartou-se a fase aquosa e à fase orgânica a adicionou-se um excesso de 4,3 g de KPF₆ dissolvidos em 40 ml de H₂O destilada. Agitou-se por 15 minutos e adicionou-se 250 mL de CH₂Cl₂. Separou-se as fases, secando a fase orgânica com Na₂CO₃, filtrou-se e evaporou-se o solvente. Obtém-se um líquido incolor e viscoso com rendimento de 95% (190g).

Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazól (BMI.NTf₂)

Dissolveu-se 112,0 g de BMI.MeSO₃ (0,48mol) em 150 mL de H₂O destilada, a essa solução adicionou-se uma solução de 143 g de LiN(SO₂CF₃)₂ (0,5 mol) em 50 mL de H₂O destilada. O sistema foi mantido em agitação vigorosa por 30 minutos, então se adicionou 150 mL de CH₂Cl₂, ocorreu a separação de fases e lavou-se a fase orgânica com água destilada. Secou-se com MgSO₄ anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente. Obtém-se um líquido viscoso, transparente com 98% de rendimento (249 g). RMN ¹H (300 MHz, Acetona d₆) δ ppm 8,96 (s, 1H); 7,74 (t, ³J_{HH} = 1,68 Hz, 1H); 7,69 (t, ³J_{HH} = 1,61 Hz, 1H); 4,33 (t, ³J_{HH} = 7,29 Hz, 2H); 4,02 (s, 3H); 2,00-1,82 (m, 2H); 1,48-1,28 (m, 2H); 0,93 (t, ³J_{HH} = 7,36 Hz, 3H).

3.2 Síntese das Nanopartículas Fe/Pt

3.2.1 Síntese do precursor de Platina [Pt₂(dba)₃]

A uma solução de acetato de sódio 2,8 g (34,15 mmol) e 3,1 g (13,2 mmol) de dibenzilideno acetona (dba) e 1,6 g (5,7 mmol) de cloreto de tetrabutil amônio (Bu₄NCl), dissolvidos em 160 mL de metanol a 65 °C, foi adicionada uma solução de 0,80 g (2 mmol) de tetracloroplatinato (II) de potássio dissolvidos em 10 mL de água destilada. A suspensão amarelo pálido foi mantida sob refluxo por ~2h, ocorrendo a formação de um precipitado violeta escuro. Após, o sólido violeta foi filtrado, lavado com água destilada, em três porções de 20 mL, e metanol 3 x 20 mL para retirar o excesso de dba. Então o sólido foi lavado com n-pentano 1 x 20 mL e seco sob vácuo (0,72 g; 70% de rendimento).

3.2.2 Síntese das Nanopartículas Bimetálicas Fe/Pt em Líquidos Iônicos

As nanopartículas bimetálicas de Fe/Pt foram preparadas pela redução dos precursores de ferro e platina em Líquido Iônico. Em um reator de aço foram adicionados 3 mL de Líquido Iônico (BMI.NTf₂, BMI.BF₄ ou BMI.PF₆), o precursor de ferro, Fe(CO)₅ (0,6 mmol = 80 µL) e o precursor de platina, Pt₂(dba)₃ (0,3 mmol

= 327,91 mg). O sistema foi pressurizado a 30 bar de hidrogênio molecular e aquecido a 120°C sob agitação de 400 rpm. Após 18 horas de reação o sistema foi resfriado, o reator foi despressurizado, e uma suspensão de NPs em LI foi obtida. Isolou-se as NPs lavando-se (4 x 10 mL) com diclorometano. Ao final de cada lavagem, a suspensão foi centrifugada durante 5 minutos a 2500 rpm. A solução sobrenadante foi retirada e o pó escuro foi seco a temperatura ambiente.

3.3 Caracterização das nanopartículas de Fe/Pt

As nanopartículas de Fe/Pt foram caracterizadas por técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Análise de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Mössbauer, Análises de Magnetização, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM e STEM), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) e Redução Termoprogramada (TPR).

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica analítica que acompanha a variação de massa em função do tempo ou temperatura enquanto é submetido a uma programação de aquecimento controlado. As análises de TGA foram realizadas num equipamento SDT Q600 da TA Instruments. Para esse experimento empregou-se aproximadamente 3,0 mg de amostra, NPs Fe/Pt, que foram colocadas no porta-amostra. As condições de análise foram de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 900°C. E os parâmetros foram ajustados no software do equipamento.

3.3.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A análise de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) fornece informações sobre a identidade e a distribuição atômica em função da profundidade, para regiões desde a superfície até ~1 µm.

Os perfis de profundidade de Fe/Pt foram determinados com um feixe incidente de He⁺ com energia de 2 MeV proveniente do acelerador de partículas Tandetron de 3 MV do IF-UFRGS. As partículas retroespalhadas foram detectadas por um detector do estado sólido posicionado em um ângulo de espalhamento de 165°. A resolução eletrônica do sistema foi de cerca de 13 keV. A conversão de energia para profundidade foi realizada usando valores fornecidos pelo código SRIM (2013.00 versão).

3.3.3 Análise de difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX permite identificar a rede cristalina, o tamanho de partícula e a composição das nanopartículas sintetizadas. As análises foram realizadas no difratômetro Philips X'Pert MPD com geometria Bragg-Brentano e empregando cristal curvo de grafite com a radiação de raios-X de Cu K α (1,5406 Å). Os experimentos foram realizados no laboratório de difração de Raio X no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.3.4 Espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia de Mössbauer estuda a absorção ressonante de raios γ pelo núcleo dos átomos. Através desta técnica é possível determinar o campo magnético efetivo nos elétrons devido aos núcleos e o estado de oxidação do átomo.

As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS, operando-se na geometria de transmissão, com aceleração constante para o transdutor de velocidade. Utilizou-se uma fonte de ⁵⁷Co (Rh), com intensidade nominal inicial de 50 mCi. A quantidade de amostra aproximada para as medidas foi de 50 mg, de forma a maximizar o efeito Mössbauer. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e a 95 Kelvin.

3.3.5 Análises de Magnetização

Este experimento tem por objetivo observar as propriedades magnéticas dos materiais sintetizados. Para as análises foram realizadas medidas de magnetização em regimes *zero-field cooled* (ZFC) e *Field cooled* (FC) em função da temperatura para campos magnéticos baixos e altos. Também realizamos medidas de magnetização em função do campo magnético. Estas medidas nos permitem de evidenciar o comportamento superparamagnético das nanopartículas e também se são sensíveis a distribuição de temperatura bloqueio. As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro *Superconducting Quantum Inteference Device* (SQUID) da Criogenics Limited modelo SX 600 e em um magnetometro-suscetometro da *Quantum Design Physical Property Measurement* (PPMS) modelo 6000 na faixa de temperatura de 2 K a 300 K, em colaboração com o grupo do professor Miguel Novack, no INMETRO do Rio de Janeiro.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de MET tem como objetivo determinar tamanho, forma e composição das nanopartículas sintetizadas. São realizadas através da evaporação lenta de uma gota de cada solução coloidal depositada sob uma atmosfera de argônio, para uma grade de cobre perfurado coberto de carbono e após a secagem recobertas por uma nova camada de carbono depositada por eletrodeposição por sputtering. Para as análises de MET de campo claro (BF-TEM) emprega-se o microscópio eletrônico JEOL-JEM 1200 ExII operando a 120 kV. Já os experimentos MET de campo escuro (DF-TEM) foram realizadas no microscópio eletrônico JEOL-JEM 1200ExII operando a 200 kV. Para os experimentos MET de varredura (STEM) utiliza-se o microscópio eletrônico 80/300 FEI Titan equipado com analisador de energia dispersiva de raios X (EDX) operando a 200 kV. Os experimentos foram realizados pela equipe TITAN do INMETRO na Universidade Federal do Rio de Janeiro em colaboração com o professor Daniel Baptista (IF-UFRGS).

3.3.7 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

As análises de XPS fornecem informações sobre a superfície das NPs, estado químico e permite quantificar as componentes presentes. As medidas de XPS foram realizadas na linha de luz SXS do Laboratório Nacional da Luz Síncrotron (LNLS), utilizando um espectrômetro com uma fonte de raios X Luz Síncrotron, um analisador de elétrons Phoibos HSA 3500 150 R6 com ângulo de incidência de 45° e ângulo de *takeoff* de 45°. E as NPs isoladas foram depositadas em fita de carbono condutora. Os dados foram adquiridos com o software *SpecsLab2* e processados usando o software *XPSPeak4.1* em colaboração com o professor Fabiano Bernardi (IF/UFRGS).

3.3.8 Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)

Estrutura Fina de absorção de raios X (EXAFS)

As análises de EXAFS foram realizadas no Laboratório Nacional da Luz Síncrotron (LNLS), na linha XAFS1. As medidas foram realizadas *in situ*, preparando-se uma pastilha compactada, contendo aproximadamente 30 mg de nanopartículas e 40 mg de Nitreto de Boro. As amostras foram aquecidas a 230°C e 300°C (15 °C/min) com fluxo de He (50 mL/min) e mantidas sob essas condições por 20 minutos para estabilizar a temperatura. Após foi adicionado o fluxo de H₂:CO, em uma relação 2:1 (100mL/min:50mL/min)) durante 1 hora. O procedimento de extração das oscilações de EXAFS, transformada de Fourier, simulação e ajuste, foi realizado através do programa IFEFFIT e o cálculo da amplitude de espalhamento e defasagem foi feito através do programa FEFF. O tratamento dos dados foi realizado em colaboração com o professor Fabiano Bernardi (IF/UFRGS).

3.3.9 Redução Termoprogramada (TPR)

Estudos de redução termoprogramada (TPR) foram realizados para determinar a temperatura de redução das nanopartículas. As análises foram

realizadas em um reator de quartzo (Micro Reator CatLab[®] – Hiden Analytical) alinhado a um espectrômetro de massas com ionizador por impacto de elétrons (QIC 20[®] – Hiden Analytical). Utilizou-se 10 mg de nanopartículas isoladas, que foram purgadas com um fluxo de 40 mL argônio por 10 minutos, após o fluxo foi alterado para a mistura gasosa contendo 7% de H₂ em argônio (40 mL/min) e iniciou-se o aquecimento (10°C/min até 500 °C). O espectrômetro de massas foi configurado para detecção de H₂ (2 u.m.a.) e H₂O (18 u.m.a.).

3.4 Reações de Fischer Tropsch

Para as reações catalíticas utilizou-se 10 mg de nanopartículas Fe/Pt em uma célula DRIFT sob 15 atm de gás de síntese (H₂:CO = 2:1) a 230°C e 300 °C durante 24 horas. Após a reação a célula DRIFT deve ser arrefecida a 25 °C e conectada a MICRO GC- 3000A a fim de analisar a fase gasosa, enquanto que a fase líquida será dissolvida em diclorometano e analisada por GC e GC-MS.

3.4.1 Quantificação por Cromatografia Gasosa (CG)

O método de cromatografia em fase gasosa foi utilizado para quantificar os produtos obtidos nas reações catalíticas. A área observada no espectro é proporcional a massa dos produtos volatilizados.

As análises de cromatografia gasosa para amostras líquidas foram realizadas em um cromatógrafo Agilent 6820, com um detector de ionização por chama (FID) e uma coluna de 30 m com fase estacionária contendo 5% de fenilmetilpolisiloxano (HP5[®]).

As análises de cromatografia para fase gasosa de reação foram realizadas em um cromatógrafo Agilent – Micro GC 3000 com três módulos, sendo que cada módulo contém uma coluna e um detector de condutividade térmica (TCD), desta forma cada módulo é responsável pela detecção de um conjunto de compostos.

Módulo 1: coluna PLOT MoSieve 5A[®]; fase estacionária = aluminossilicato; comprimento de 10 m; diâmetro = 0,32 mm. Detecção – H₂, CO, CH₄.

Módulo 2: coluna PLOT U[®]; fase estacionária = divinilbenzeno/dimetacrilato de etileno glicol; comprimento = 8 m; diâmetro = 0,32 mm. Detecção – C₃-C₈.

Módulo 3: coluna Plot Q[®]; fase estacionária = poliestireno-divinilbenzeno; comprimento = 8 m; diâmetro = 0,32 mm. Detecção – CO₂ e C₂.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das nanopartículas

As nanopartículas sintetizadas depois de isoladas do líquido iônico foram então encaminhadas para análises de caracterização e também para os testes catalíticos.

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras de Fe/Pt foram submetidas a análise Termogravimétrica para verificação da presença de material orgânico, especialmente líquido iônico. A Figura 5 apresenta o gráfico de TGA para as amostras de NPs Fe/Pt preparadas em BMI.NTf₂, BMI.PF₆ e BMI.BF₄ onde se observa uma perda de massa em dois momentos, primeiro no intervalo de 100 - 250 °C referente óxidos devido a umidade do ar absorvida pela amostra, e o segundo de menor percentagem de 250 – 400 °C referente a decomposição do líquido iônico residual na superfície das NPs¹⁰⁷ que pode não ter sido completamente removido, como é esperado para NPs preparadas em LIs¹⁰⁸. O espectro exploratório de XPS poderá confirmar pela presença de flúor ou nitrogênio, que seriam provenientes dos líquidos iônicos usados na síntese das NPs.

De acordo com os dados de TGA temos que a massa resultante, considerando as perdas de massa das impurezas, para as NPs Fe/Pt nas sínteses com diferentes líquidos iônicos refere-se a 80% para aquelas preparadas em BMI.PF₆, ~78 % para as preparadas em BMI.BF₄ e ~79% para as preparadas em BMI.NTf₂.

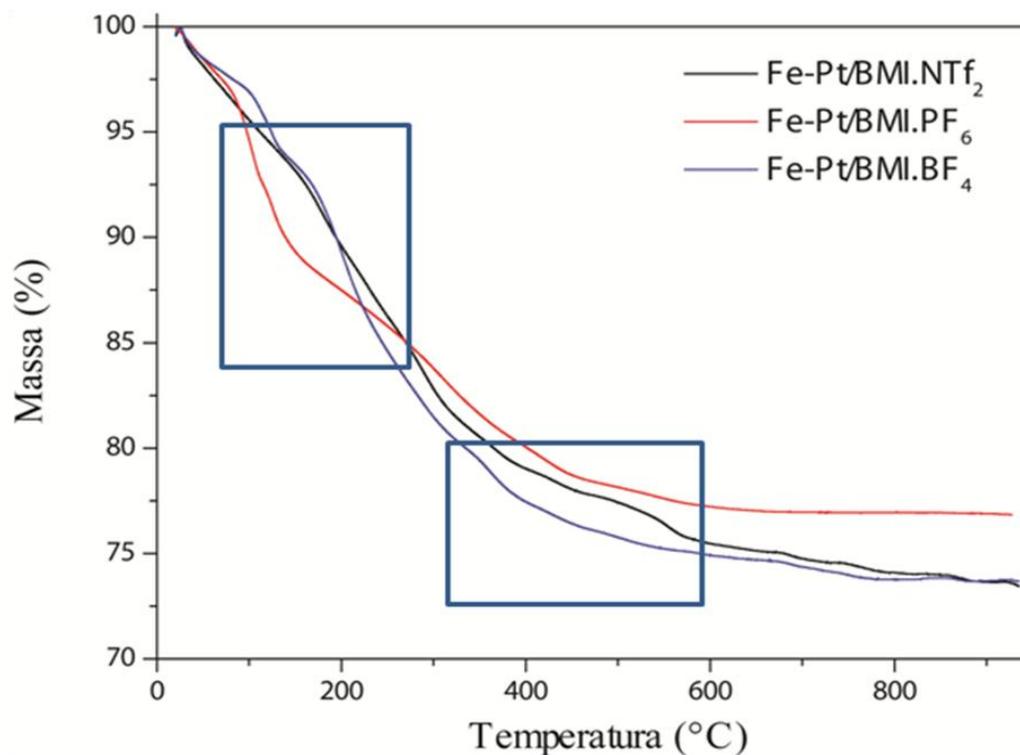


Figura 5: Gráfico de TGA para amostras de NPs Fe/Pt preparadas em BMI.NTf₂, BMI.PF₆ e BMI.BF₄.

4.1.2. Análise das nanopartículas por DRX

As nanopartículas de Fe/Pt foram analisadas na forma de pó (não suportadas) utilizando suporte de vidro. A análise de DRX apresenta o difratograma de intensidade da radiação em função do ângulo de análise, e então são comparados aos padrões existentes na literatura para identificar as fases cristalinas presentes das nanopartículas.

A Figura 6 apresenta o difratograma das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.NTf₂, BMI.BF₄ e BMI.PF₆ no qual pode-se identificar as reflexões de Bragg características para a estrutura fcc de FePt.

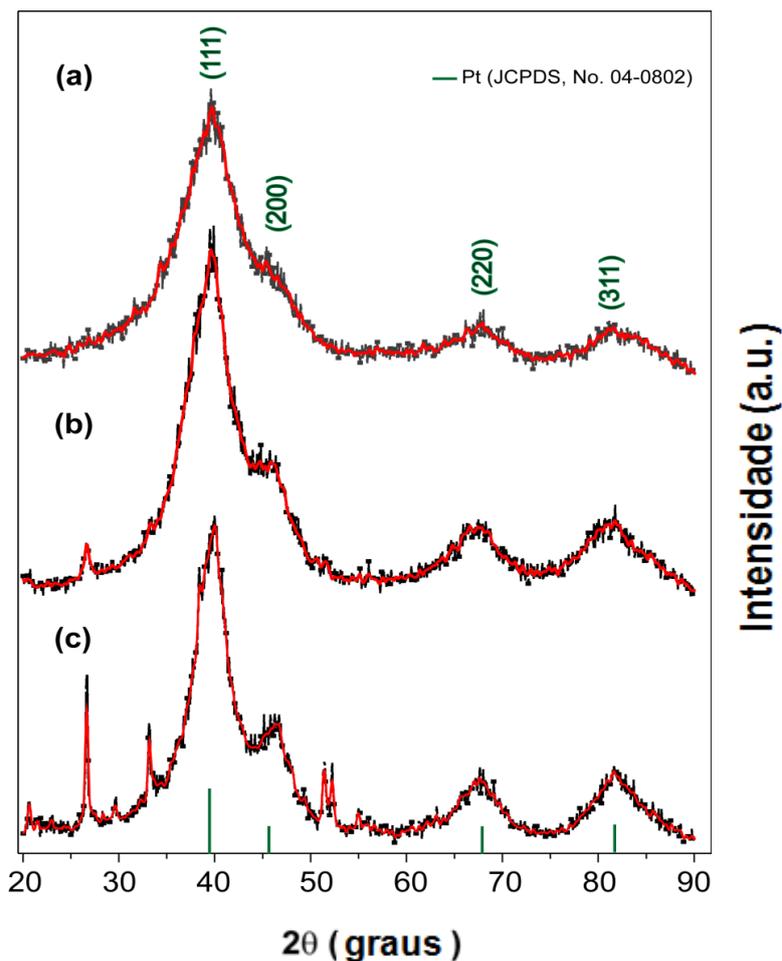


Figura 6: Difratomogramas de raios x obtido para as NPs de Fe/Pt preparadas em (a) BMI.N(Tf)₂; (b) BMI.PF₆; (c) BMI.BF₄.

O sinal em $2\theta \sim 40,3^\circ$, correspondente ao plano cristalino (111), sugere uma contração deste plano da platina, originalmente em $2\theta = 39,8^\circ$, devido à incorporação de átomos de Fe no retículo cristalino⁶³. O difratograma indica ainda que as NPs Fe/Pt apresentam uma estrutura cristalina fcc, com os picos característicos referentes às reflexões nos planos (111) em $\sim 40,3^\circ$, (200) em $\sim 47^\circ$ em 2θ , (220) em $\sim 68^\circ$ e (311) em 82° ,^{109,110}. Os padrões de DRX para as NPs Fe/Pt apresentam picos muito próximos aos padrões de platina pura, além disso os estudos de XPS (sub item 4.1.7) indicam a ausência de Fe(0) indicando que não há formação de ligas FePt¹¹¹.

Os picos adicionais em 26° , 33° e 52° no espectro DRX, Figuras 2b e 2c, podem ser atribuídos a presença de FeF (JCPDS = 00-045-1062) como um sub produto proveniente da decomposição dos anions (PF₆⁻ e BF₄⁻) do LIs de síntese.

Esses anions podem facilmente sofrer hidrólise gerando HF que reage com o precursor de ferro (0) produzindo FeF_2 ¹¹².

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para observar os aspectos morfológicos e a distribuição de tamanho das nanopartículas. Pelo espectro EDS da Figura 7, correspondente ao conjunto de nanopartículas no detalhe, observamos que ambos Fe e Pt apresentam várias linhas de emissão. Já a Figura 8 apresenta imagens de STEM para nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.NTf_2 que apresentam-se aproximadamente esféricas com uma distribuição de tamanho de $1,7 \pm 0,3$ nm (Figura 8c), e parâmetro de rede correspondente a distância interplanar (111) = 0,2 nm (Figura 8b).

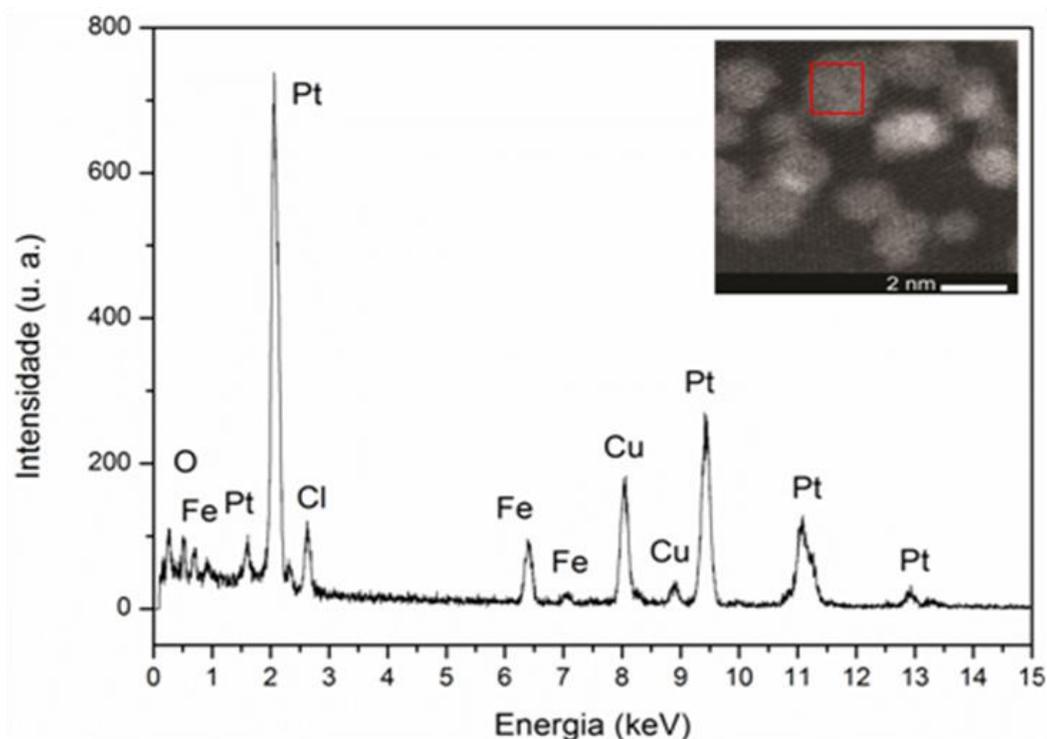


Figura 7: Espectro da análise de EDS das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.NTf_2 no detalhe.

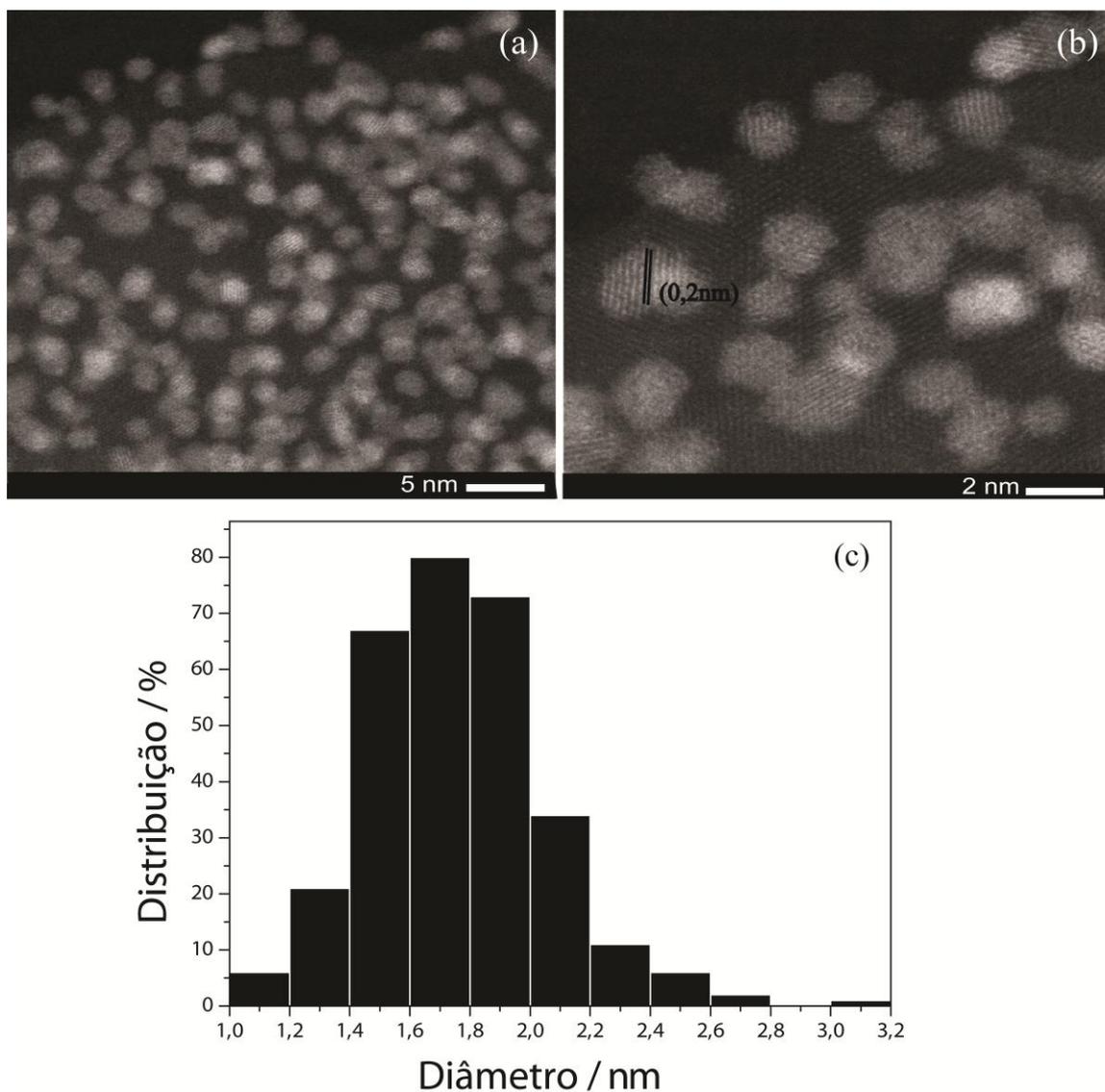


Figura 8: (a) e (b) Micrografias das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.NTf₂; (c) histograma de distribuição de tamanho.

Na Figura 9 são apresentadas imagens de STEM para as nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.PF₆, as imagens indicam formas irregulares distribuídas com um tamanho médio apresentado no histograma (Figura 9c) de $1,8 \pm 0,3$ nm de diâmetro. A distância interplanar calculada para as NPs é de 0,2 nm (Figura 9b) que corresponde ao pico mais intenso do espectro DRX (111) da Pt.

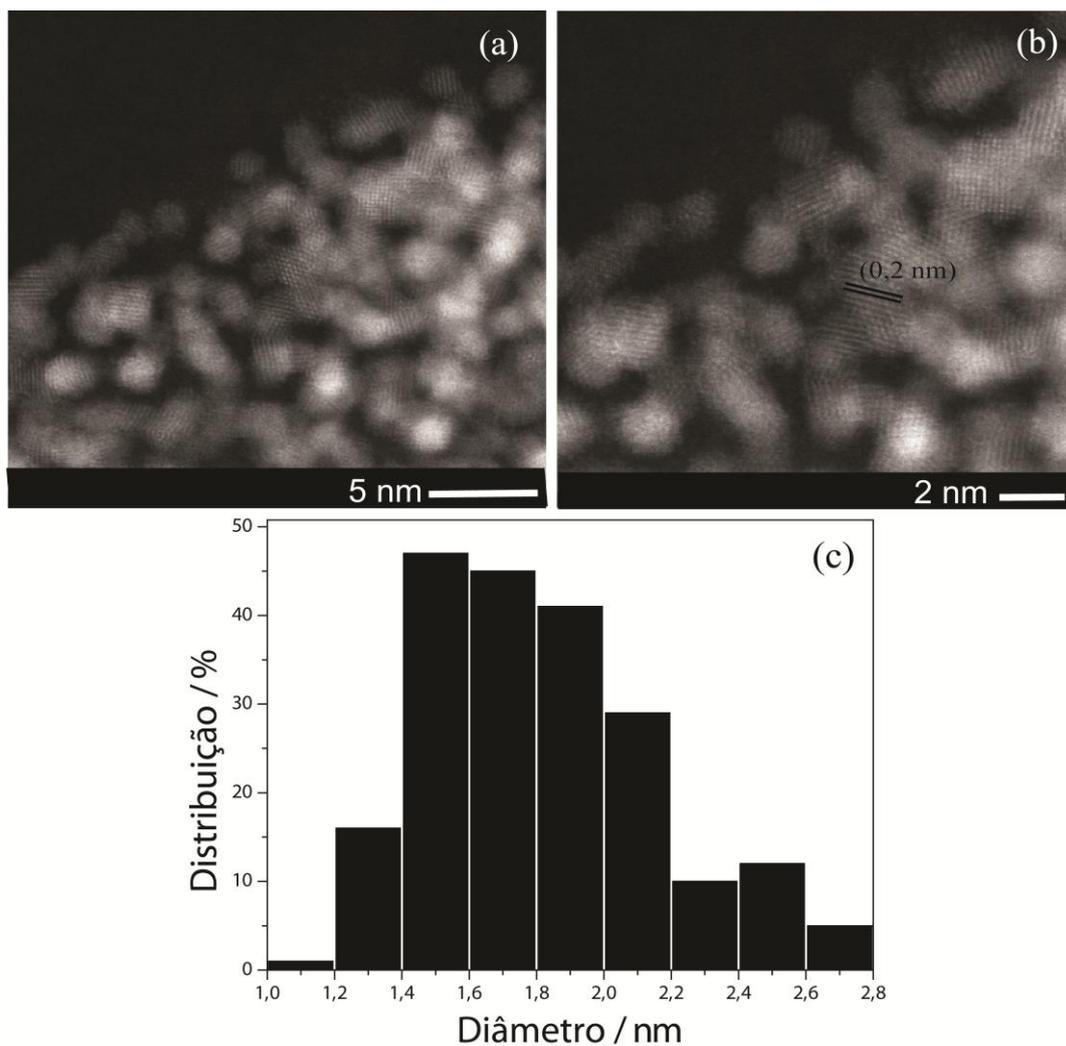


Figura 9: (a) e (b) Micrografias das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.PF₆ e (c) histograma de distribuição de tamanho.

Determinou-se ainda, através das análises de microscopia das amostras de NPs Fe/Pt preparadas em BMI.BF₄ (Figura 10) com o auxílio do programa *ImageJ* o histograma do diâmetro das NPs (Figura 10c) em que a distribuição de tamanho apresentou a media de $2,5 \pm 0,3$ nm. As NPs Fe/Pt preparadas em BMI.BF₄ também apresentaram parâmetro de rede de 0,2 nm (Figura 10b) e o espectro de EDS (Figura 11) com ambos os metais Fe e Pt. O diâmetro médio das NPs preparadas no LI BMI.BF₄ foi maior que nos demais (BMI.NTf₂ e

BMI.PF₆), demonstrando a influência do Líquido Iônico na formação das nanopartículas, onde aqueles com anions hidrofóbicos (PF₆⁻ e NTf₂⁻) são obtidas nanopartículas menores daquelas formadas com a estabilização do líquido iônico com o anion BF₄⁻ (hidrofílico).

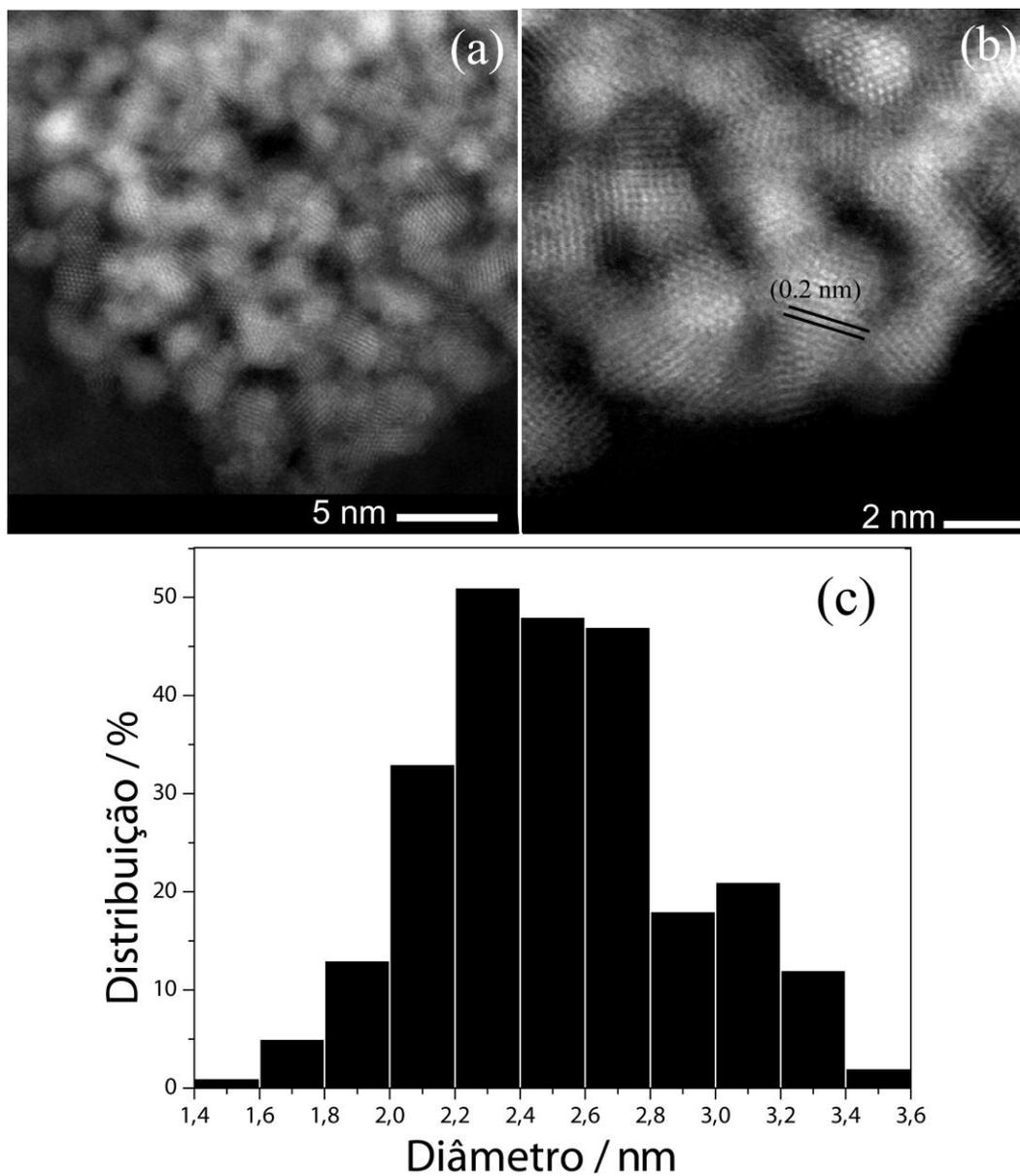


Figura 10: (a) e (b) Micrografias das nanopartículas de Fe/Pt preparadas em BMI.BF₄; (c) histograma de distribuição de tamanho.

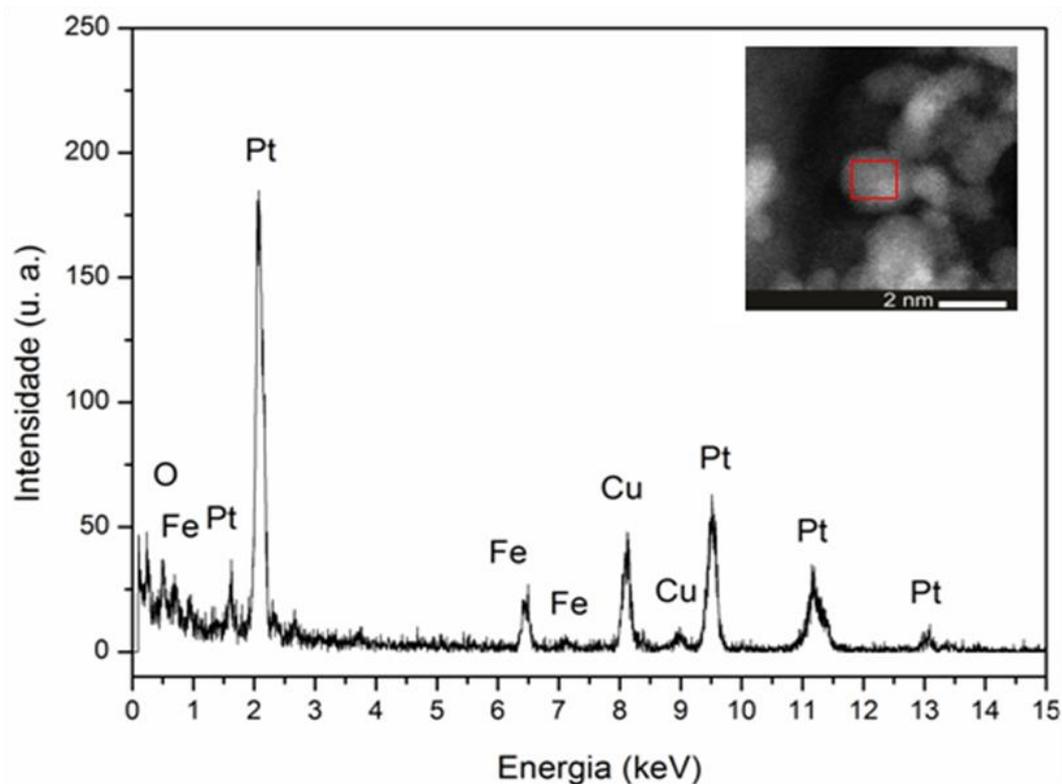


Figura 11: Espectro de EDS para NPs Fe/Pt preparadas em BMI.BF₄ no detalhe.

A utilização desses LIs como agentes estabilizantes de NPs metálicas favorece a formação de uma camada protetora de LI em torno da superfície da nanopartícula, provavelmente essa camada é composta por espécies aniônicas semiorganizadas presentes em agregados supramoleculares. Além disso, o ânion do LI também influencia na forma da NP, ou seja, em processos que utilizam LIs contendo ânions menos coordenados (BF₄⁻) as nanopartículas formadas são mais imperfeitas que as nanopartículas sintetizadas em LIs com as anions PF₆⁻ e NTf₂⁻ mais coordenantes. Dessa forma, as nanopartículas preparadas em BMI.NTf₂ e BMI.PF₆ que apresentam o anion de ligação mais forte são menores do que as preparadas em BMI.BF₄¹⁰².

4.1.4. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises de RBS mostram que apesar da síntese ter sido realizada empregando uma proporção 1:1 Fe:Pt, as nanopartículas contêm uma concentração atômica superior de platina em relação a concentração de ferro. A Figura 12 mostra o espectro de RBS das nanopartículas Fe/Pt preparadas nos 3 líquidos iônicos estudados. Nota-se que a relação Pt/Fe varia em cada líquido iônico, sendo para BMI.NTf₂ de 1.1, BMI.PF₆ de 1.5 e para o Líquido iônico BMI.BF₄ de 4.2. Essa variação na proporção de concentração Pt/Fe esta relacionada com a natureza do líquido iônico, visto que suas propriedades influenciam na formação das nanopartículas.

A natureza do líquido iônico tem grande influência na composição química das NPs Fe/Pt podendo aumentar ou diminuir a nucleoficidade da espécie Pt(0) formada por decomposição do precursor de Pt(0). Devido a taxa de redução de Fe(CO)₅ ser relativamente baixa em comparação a Pt₂(dba)₃, espera-se que uma parte do Fe seja consumido enquanto as NPs de platina começam a crescer.

Além disso, a velocidade da reação de formação de NPs Pt(0) em LIs contendo ânion de ligação mais forte (BMI.NTf₂) é muito mais lento que os outros dois LIs, ou seja, a formação de Pt(0) em BMI.BF₄ é mais facilitada o que justifica a maior razão Pt/Fe nas NPs Fe/Pt estudadas.

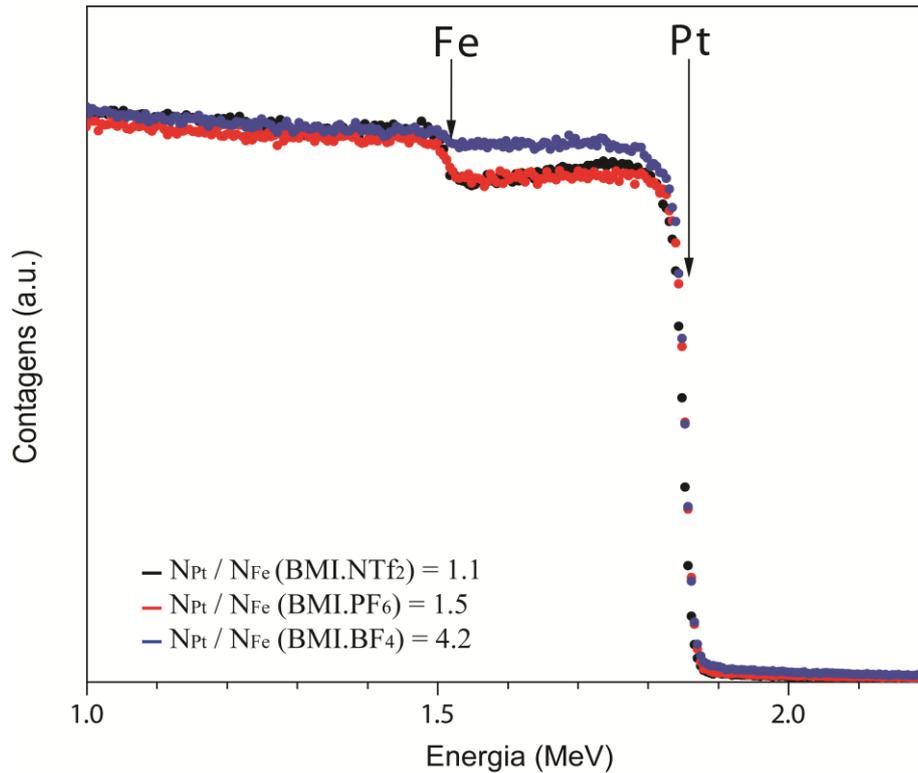


Figura 12: Espectro de RBS para amostras de Fe/Pt preparadas em BMI.NTf₂, BMI.PF₆ e BMI.BF₄. O símbolo "N" é o número de átomos por unidade de volume.

4.1.6. Medidas de Mössbauer

A espectrometria de Mössbauer é uma técnica experimental que permite a caracterização de materiais através da identificação de fases presentes e transições de fases estruturais. Os espectros apresentados na Figura 13 ilustram os diferentes comportamentos em temperaturas distintas de medida. Nota-se que a temperatura ambiente (298 K) um espectro característico de paramagnetismo, embora o sítio 1 apresente contribuição magnética, é desprezível devido a sua pouca participação. A 95 K percebe-se uma mudança em ambos os espectros, porém apresentando-se ainda paramagnético, no entanto a evolução dos sítios pode ser indicativo parcial de superparamagnetismo, caracterizado pelo dubleto.

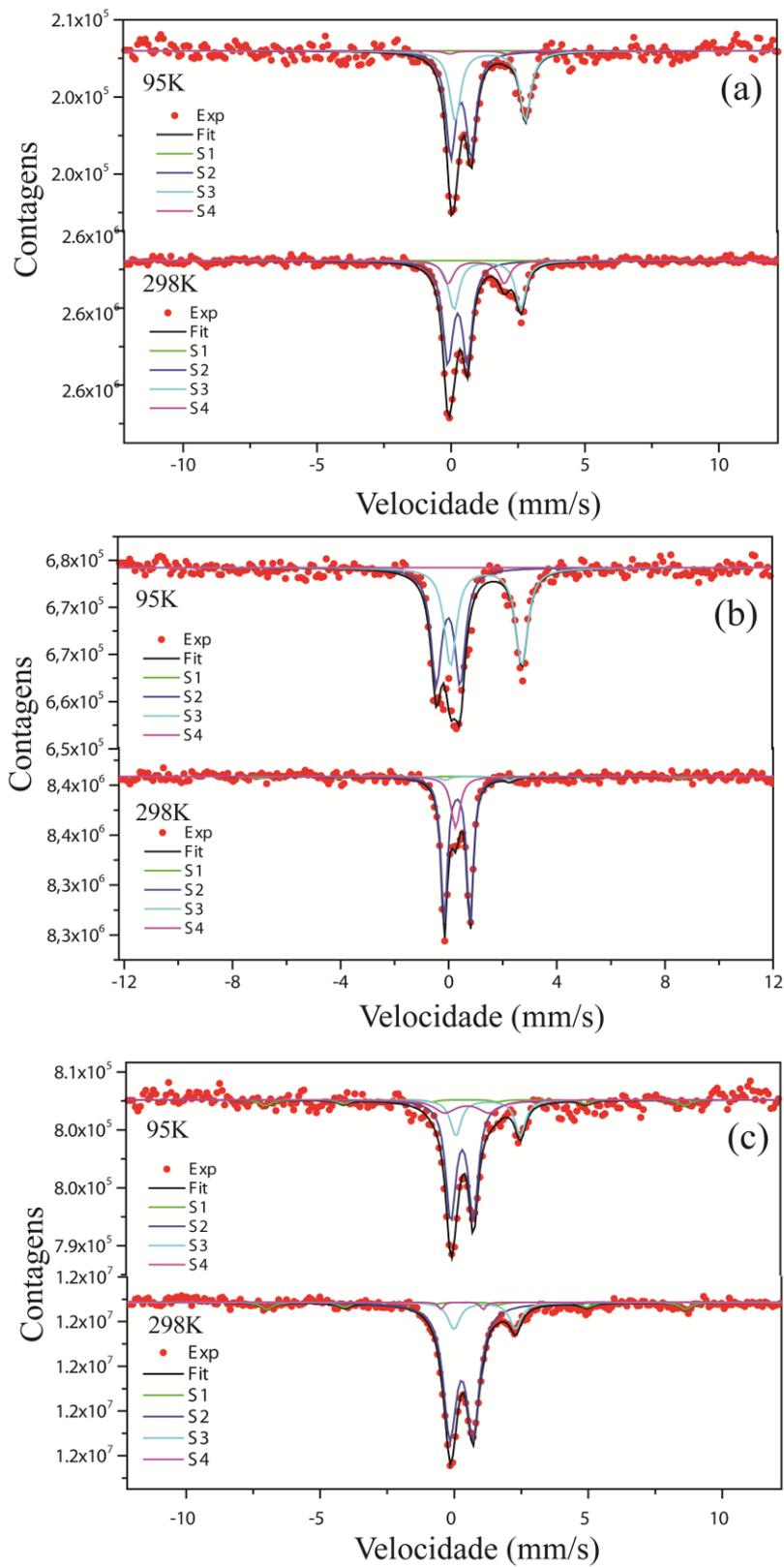


Figura 13: Espectro Mössbauer de NPs Fe/Pt preparadas em (a) BMI.BF₄ (b) BMI.PF₆ e (c) BMI.NTf₂ a 298 e 95 K.

As componentes determinadas por cálculos teóricos indicam a presença de mais de uma fase, a interação quadrupolar (EQ) maior que 2 e o deslocamento isomérico (IS) maior que 1, estão associadas a Fe^{2+} enquanto os valores menores a Fe^{3+} , a Tabela 2 apresenta os valores determinados.

Tabela 2: Parâmetros de Mössbauer para componentes de NPs Fe/Pt.

Amostra	Temp.	Componentes	IS, mm/s	EQ, mm/s	H	Área
Fe/Pt - BMI.NTF ₂	298 K	S1	0.73	0.39	485	0.08
		S2	0.38	0.86	0	0.79
		S3	1.25	2.30	0	0.15
		S4	0.40	1.57	0	0.02
	95 K	S1	0.73	0.39	485	0
		S2	0.42	0.75	0	0.56
		S3	1.41	2.40	0	0.20
		S4	0.62	1.64	0	0.14
Fe/Pt - BMI.PF ₆	298 K	S1	-	-	-	-
		S2	1.0	0.95	80	0.73
		S3	0.27	0.79	0	0.27
		S4	-	-	-	-
	95 K	S1	0.73	0.39	485	0.14
		S2	0.42	0.95	0	0.75
		S3	1.18	2.40	0	0.03
		S4	0.36	0	0	0.19
Fe/Pt - BMI.BF ₄	298 K	S1	0.73	0.39	485	0.01
		S2	0,36	0.73	0	0.55
		S3	1.47	2.50	0	0.29
		S4	1.05	2.10	0	0.14
	95 K	S1	0.73	0.39	485	0
		S2	0.42	0.75	0	0.56
		S3	1.50	2.60	0	0.42
		S4	1.05	2.10	0	0.02

Em se tratando de nanopartículas com diâmetros menores que 30 nm, como é o caso das estudadas neste trabalho (< 3nm) a propriedade de superparamagnetismo é esperado. A orientação dos momentos magnéticos de grãos muito pequenos, monodomínios magnéticos, pode ser alterada por flutuações térmicas. Quando um campo magnético aplicado tenta alinhá-los, o comportamento é semelhante a um paramagneto, porém o momento magnético

de uma partícula esférica de Fe com 50 nm de diâmetro é de aproximadamente $12000 \mu_B$ enquanto um paramagneto normal é de apenas uns poucos magnetons de Borh¹¹³. Para determinar o comportamento da magnetização e os valores críticos de temperatura e volume das partículas, é preciso considerar a taxa com que o sistema se aproxima do equilíbrio térmico, isso pode ser determinado diminuindo-se a temperatura das medidas e/ou através de medidas de magnetização SQUID.

4.1.6. Medidas de Magnetismo

As propriedades magnéticas das nanopartículas de Fe/Pt foram estudadas através de medidas de magnetização em processos *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC) em função da temperatura com campos magnéticos baixos (20 Oe e 50 Oe) e com campos magnéticos altos como se apresenta na Figura 14 para as nanopartículas de Fe/Pt preparadas com o Líquido Iônico BMI.NTf₂.

Para baixas temperaturas a curva de M_{ZFC} inicialmente não apresenta um estado de equilíbrio, observando-se um máximo que chamamos de T_S . A curva de magnetização ZFC apresenta um segundo máximo que é conhecido como a temperatura de bloqueio em aproximadamente 32,5 K para um campo magnético de 20 Oe. Esta baixa temperatura de bloqueio nos sugere uma baixa anisotropia magnetocristalina na estrutura fcc. Nesta mesma amostra realizamos medidas de magnetização ZFC e FC com altos campos magnéticos (Figura 15) se observa que a curva da magnetização ZFC (M_{ZFC}) não apresenta os máximos na M_{ZFC} .

Em partículas ultrapequenas surgem efeitos de superfície e uns dos modelos que nos permite entender este comportamento magnético é o modelo

*core-shell*¹¹⁴. Isto nos sugere que o máximo T_S referente ao congelamento dos spins na superfície das nanopartículas e a T_B ao bloqueio dos momentos das partículas *core* como se observa em algumas nanopartículas amorfas de CoNiB como demonstrado por Fiorani *et. al.*¹¹⁵.

Assumindo um tempo característico de 100 s (SQUID), o tamanho das nanopartículas superparamagnéticas pode ser estimado a partir de,

$$V_{crit} \approx \frac{25k_B T_B}{K} \quad (1)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, K é a constante de anisotropia uniaxial, T_B é a temperatura de bloqueio. Usando um valor da constante de anisotropia de 10^8 erg/cm³ e T_B de 32.5 K (obtido das medidas magnéticas) obtemos um diâmetro estimado de 1.6 nm para nanopartículas de Fe/Pt com forma esférica. Este valor esta de acordo com o valor estimado das imagens de microscopia eletrônica.

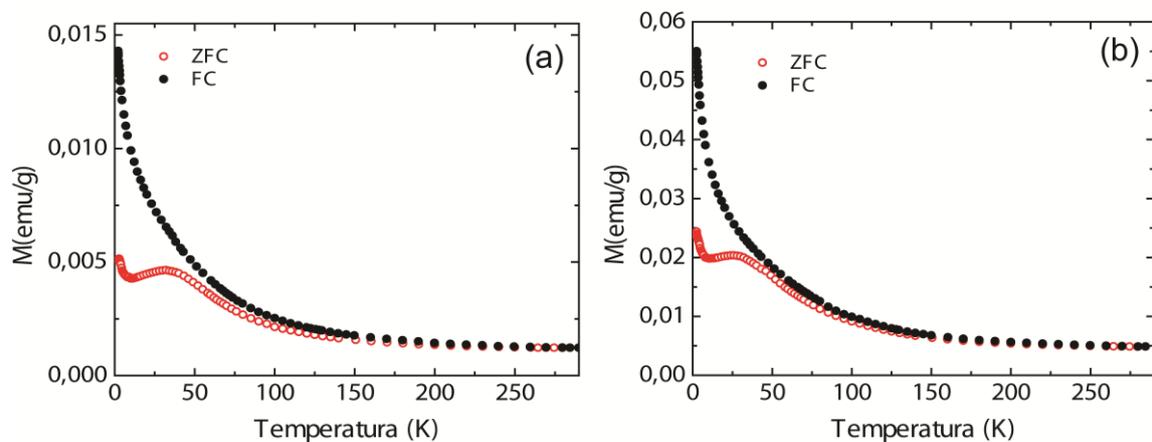


Figura 14. (a) Medidas de magnetização ZFC e FC com campos magnéticos (a) 20 Oe e (b) 100 Oe em nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.NTf₂.

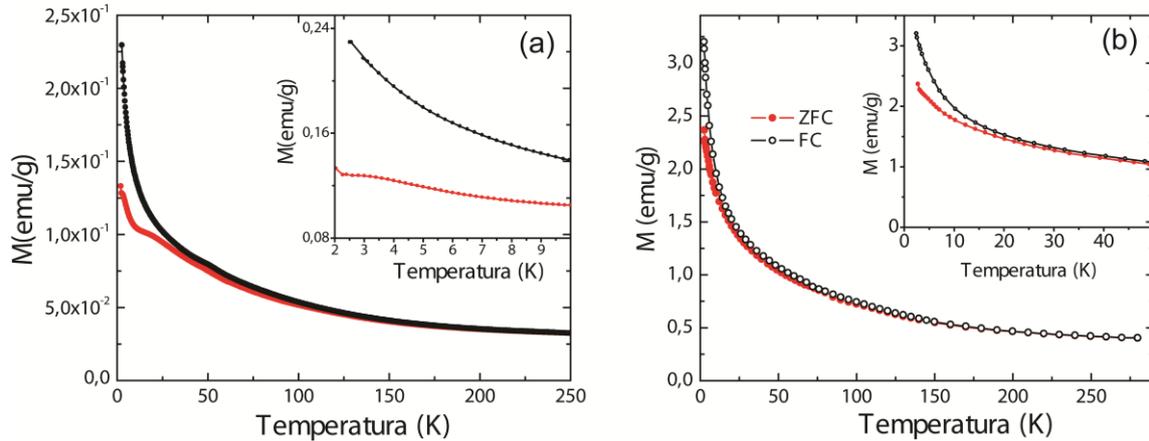


Figura 15. (a) Medidas de magnetização ZFC FC com campos magnéticos (a) 500 Oe e (b) 1000 Oe em nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.N(TF)₂.

As medidas da magnetização em função do campo magnético $M(H)$ foram realizadas em diferentes temperaturas com campos de até 60 kOe como se vê na Figura 17. Nota-se nas medidas de $M(H)$ para nanopartículas de Fe/Pt que com campos magnéticos de 60 kOe a magnetização não satura. Isto pode ser atribuído a spins (*shell*) desordenados na superfície que dificilmente chegam a se alinhar com o campo magnético aplicado, o que faz que não observemos uma saturação da magnetização. Então vemos que temos uma contribuição para a magnetização dos spins na superfície, com duas contribuições,

$$M = M_{spm} + \chi H \quad (2)$$

Onde M_{spm} é parte superparamagnética. Uma primeira contribuição do core ferromagnético que satura em baixos campos magnéticos e uma segunda contribuição que não satura, a do shell, devido a spins desordenados na superfície. Simulações por Monte Carlo feitas em nanopartículas CoNiB^{115,116} representado na Figura 16, nos sugere que em baixas temperaturas o comportamento da magnetização é dominado pelos spins na superfície e a medida que aumentamos a temperatura temos uma maior contribuição do core.

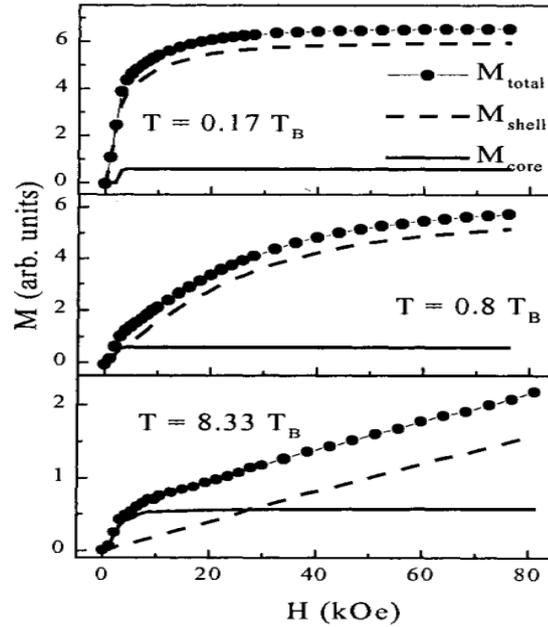


Figura 16: Comportamento da magnetização de acordo com os spins¹¹⁵.

Na Figura 17 apresentamos o comportamento magnético a diferentes temperaturas onde pode se observar que o campo coercitivo aumenta quando se começa diminuir a temperatura.

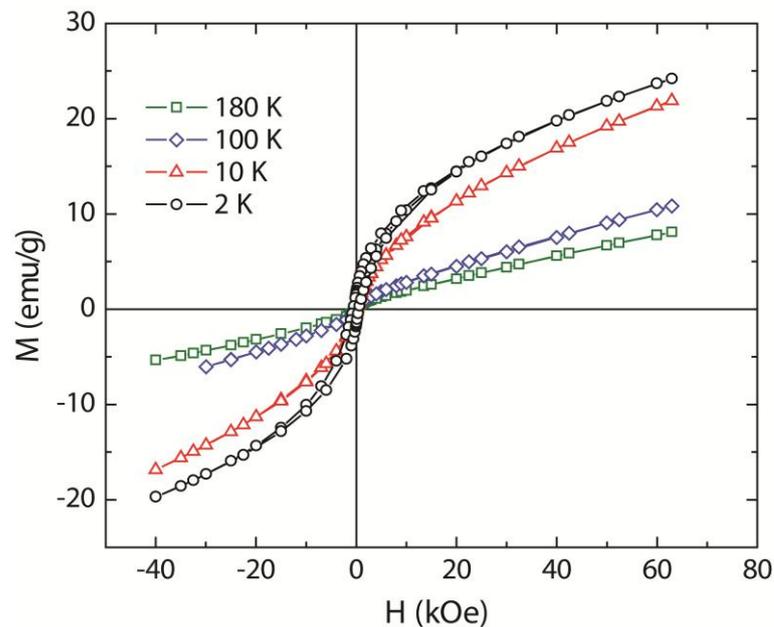


Figura 17. Medidas de magnetização em função do campo magnético em diferentes temperaturas para nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.N(TF)₂.

Nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.BF₄.

A Figura 18 apresenta as medidas de magnetização com baixo campo magnético (20 Oe) onde se observa um Máximo M_{ZFC} relacionado com a temperatura de bloqueio T_B próximo de 13 K, nota-se que para esta amostra se observa um máximo T_S em baixa temperatura que aparece na medida de ZFC FC com um campo de 500 Oe.

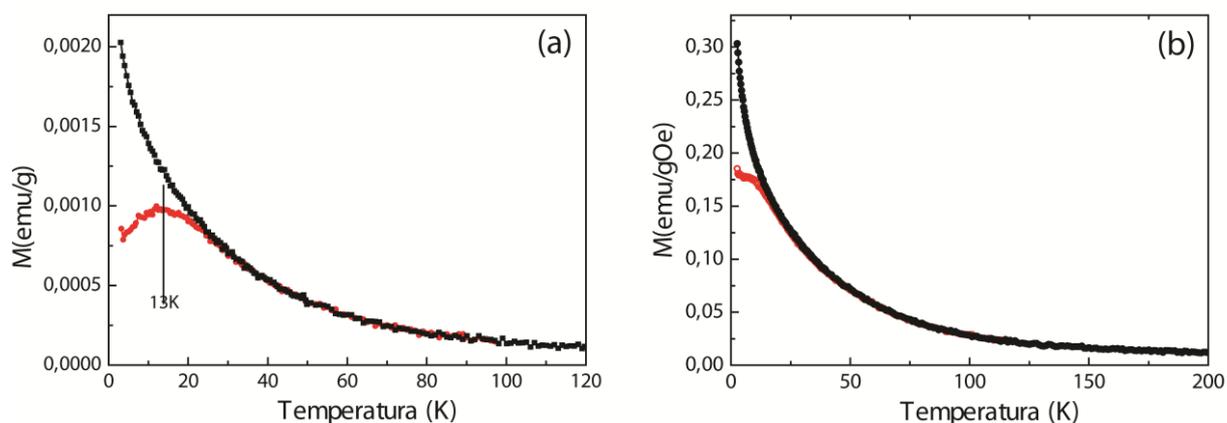


Figura 18. (a) Medidas de magnetização ZFC FC com campos magnéticos (a) 20 Oe e (b) 500 Oe em nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.BF₄.

Nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.PF₆.

As medidas de magnetização para as NPs Fe/Pt preparadas em BMI.PF₆ estão apresentadas na Figura 19. As medidas de magnetização M_{ZFC} apresentam um primeiro Máximo próximo de 5 K relacionado com o bloqueamento dos spin na superfície e um segundo máximo em 14,5 K relacionado com o bloqueamento do core.

O primeiro máximo T_{B1} aparece sem uma mobilidade considerável com o incremento da frequência. O segundo máximo de temperatura T_{B2} na componente, notamos que aumenta com o incremento da frequência, característico de sistemas de NPs superparamagnéticas com temperatura de bloqueio.

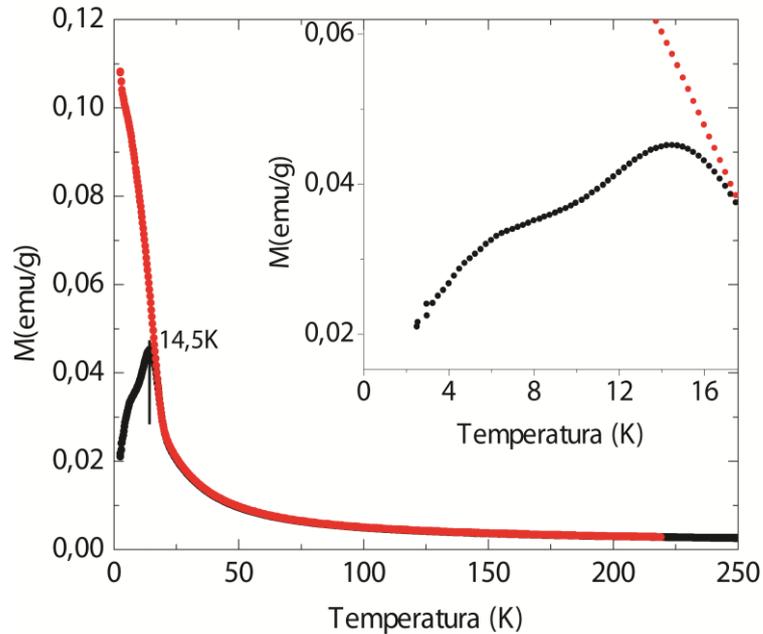


Figura 19: Medidas de magnetização ZFC FC com campo magnético de 100 Oe nas nanopartículas de Fe/Pt - preparadas em BMI.PF₆.

Na Figura 20 podemos observar as medidas das três amostras das NPs Fe/Pt onde nota-se que para todas as amostras, a curva FC continua subindo. Isto mostra que há uma contribuição paramagnética (ou superparamagnética). Para a amostra onde o máximo da curva ZFC é maior, também vemos esse aumento a baixa temperatura na curva ZFC.

De acordo com a Tabela 3 onde temos um resumo dos parâmetros magnéticos para as NPs Fe/Pt, podemos observar que a temperatura de bloqueio (T_B) é maior para aquelas NPs com menor diâmetro, esse efeito é causado pela maior variação entre tamanhos de grão podendo ser explicado da seguinte maneira: na curva ZFC o sistema parte de um estado completamente desordenado, e uma fração das partículas só será desbloqueada em temperaturas mais altas (acima do máximo da curva ZFC). Estas partículas que não contribuem para o aumento da magnetização na curva ZFC (por estarem bloqueadas aleatoriamente) poderão contribuir na curva FC, pois estarão desbloqueadas e serão resfriadas com H_m aplicado. Se o tamanho das partículas não varia muito na amostra, então praticamente todas as partículas serão desbloqueadas em um intervalo pequeno de temperatura, e contribuem da mesma forma para a magnetização na curva ZFC e FC.

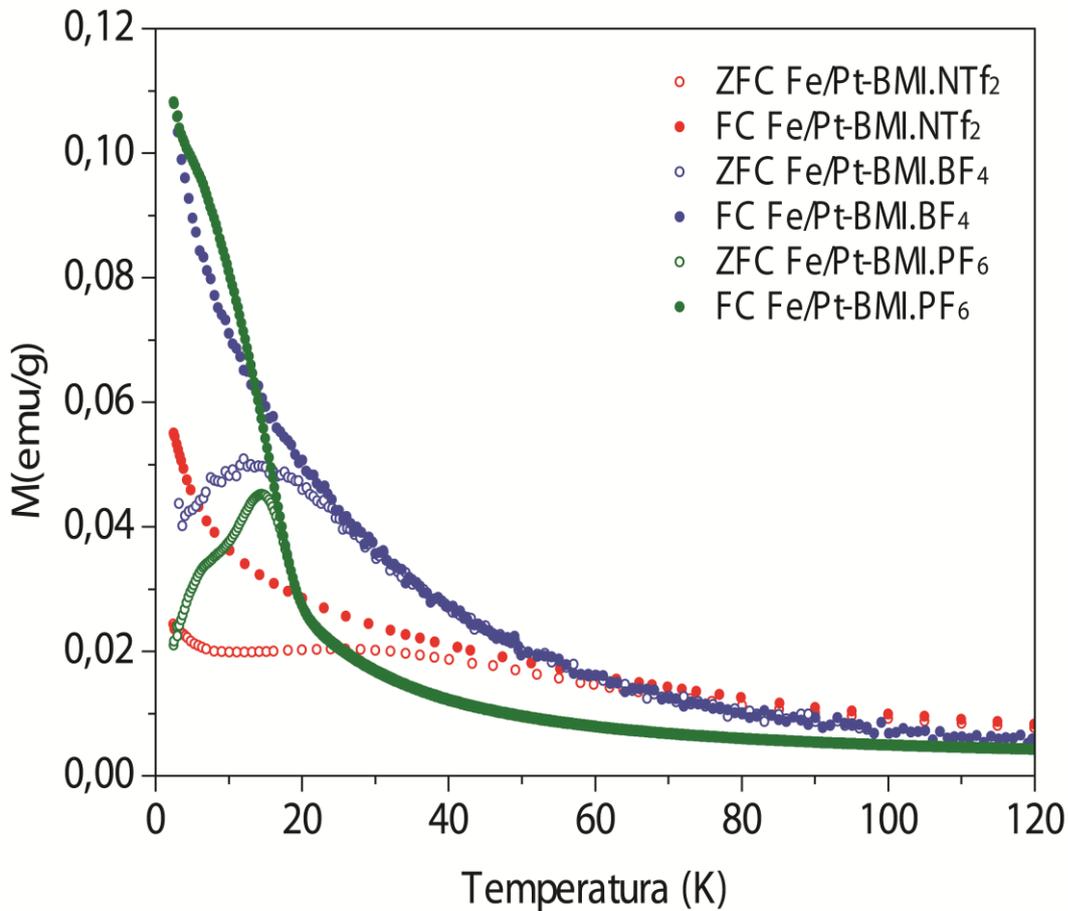


Figura 20: Medidas de magnetização ZFC FC com campo magnético de 100 Oe.

Tabela 3: Parâmetros magnéticos nas nanopartículas Fe/Pt.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	T_{B_2} (K)	Pt:Fe
Fe/Pt - BMI.NTf ₂	1.6	32,5	1.1
Fe/Pt - BMI.PF ₆	1.7	14,5	1.5
Fe/Pt - BMI.BF ₄	2.7	13	4.2

O comportamento magnético das nanopartículas de Fe/Pt pode ser explicado como contendo duas contribuições, uma maior contribuição que a baixas temperaturas é dominada pelos spins na superfície e em altas temperaturas pelo core. As medidas M_{ZFC} apresentam um máximo em baixas temperaturas referente à contribuição da superfície. As medidas de $M(H)$ não saturam com altos campo magnéticos (60 kOe) devido ao efeito da superfície ou

spin *canting* que tem uma importante contribuição na magnetização. $M(H)$ a baixas temperaturas (2 K) apresenta um campo coercitivo da ordem de 570 Oe para as nanopartículas de Fe/Pt.

4.1.7. Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

A técnica de XPS é empregada para investigar a composição química da superfície das amostras, e consiste na emissão de fótons (com energia $h\nu$), gerados por uma fonte de raios X, que incidem sobre a amostra provocando a emissão de fotoelétrons. Através da energia cinética (E_K) que os fotoelétrons são ejetados e a energia do feixe incidente ($h\nu$) sobre a amostra, podemos determinar a energia de ligação do elétron (E_b) em relação ao nível de Fermi (E_F). Durante o processo de fotoemissão o elétron absorve parte da energia do fóton e é excitado do seu estado ligado para o nível de Fermi, onde a energia de ligação é definida como zero e para que o elétron seja ejetado do material é necessário um trabalho adicional (função trabalho ϕ). Fora do material o elétron encontra-se no estado de elétron livre, definido como nível de vácuo (E_V). Portanto, o espectro de XPS é apresentado como o número de fotoelétrons detectados em função da energia de ligação, calculada pela energia cinética E_K .

As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional da Luz Síncrotron (LNLS) na luz de luz SXS, como descrito no item 3.3.7 da parte experimental. As medidas foram realizadas com duas energias de fóton incidentes (1840 eV e 3000 eV).

O espectro exploratório de XPS apresentado na Figura 21 mostra as oscilações características dos metais Fe e Pt nas energias medidas além de confirmar a presença de líquidos iônicos (conforme sugerido por TGA), pelos sinais referentes a flúor e nitrogênio. A alta concentração de oxigênio está relacionada ao fato de a amostra ter sido exposta ao ar durante a preparação e a presença de carbono está relacionada a presença de LI e a fita carbono na qual é depositada amostra.

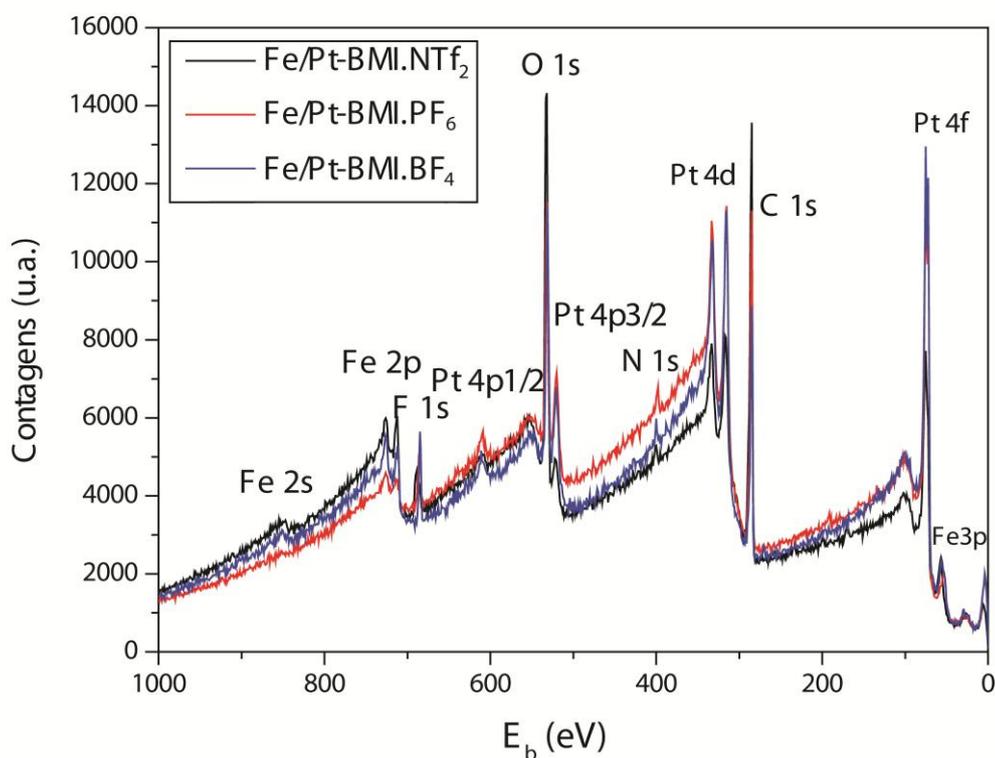


Figura 21: Espectro exploratório de XPS para NPs Fe/Pt preparadas em BMI.NTF₂, BMI.PF₆ e BMI.BF₄.

A Figura 22 ilustra o ajuste realizado nas medidas de XPS das NPs Fe/Pt, para a região da platina 4f. Observamos em todas as amostras na região de ~71 eV, referente a Pt 4f_{7/2}, que corresponde a ligação Pt⁰ e também em ~73 eV a indicação da presença de Pt²⁺, e o estado de oxidação da platina é constante com a variação de energia empregada.

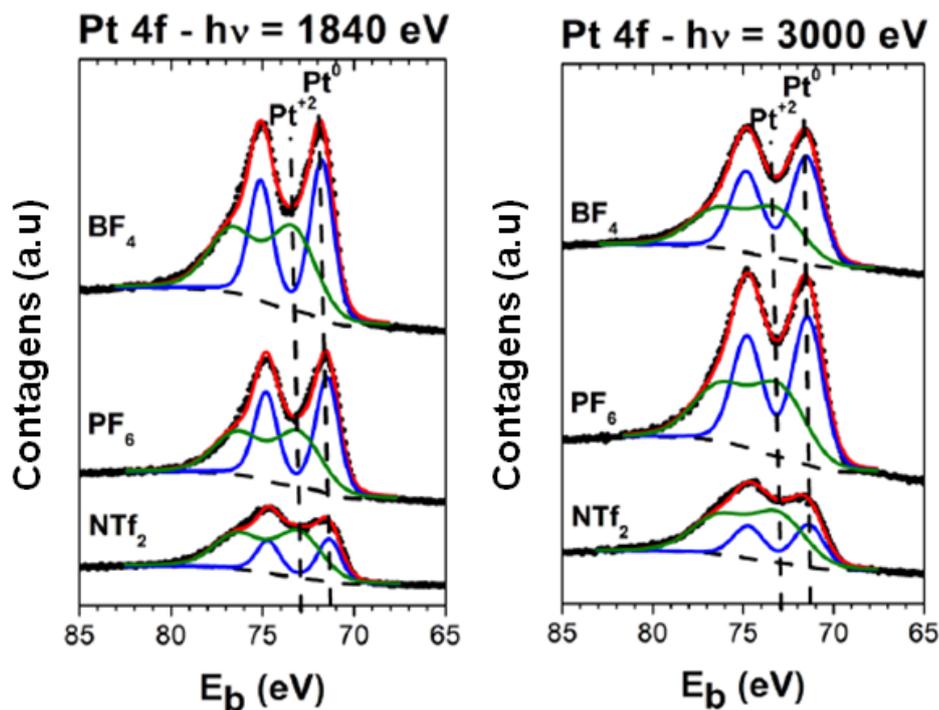


Figura 22: Espectros de XPS para região $4f_{7/2}$ da platina presente nas NPs Fe/Pt.

A Tabela 4 apresenta as componentes presentes na região da Pt $4f_{7/2}$ em porcentagem para as energias 1840 eV e 3000 eV. A energia de 3000 eV podemos perceber a composição mais interna das NPs sendo que para Fe/Pt preparadas em BMI.PF₆ e BMI.BF₄ tem-se uma concentração maior de Pt⁰ enquanto para as NPs preparadas em BMI.NTf₂ tem-se maior concentração de Pt²⁺ para ambas energias.

Tabela 4: Resultados para análises de XPS para NPs Fe/Pt na região $4f_{7/2}$ da Pt.

	1840 eV		3000 eV	
	Pt ⁰ / %	Pt ⁺² / %	Pt ⁰ / %	Pt ⁺² / %
Fe/Pt - BMI.NTf ₂	32	68	33	67
Fe/Pt - BMI.PF ₆	52	48	55	45
Fe/Pt - BMI.BF ₄	50	50	56	44

Valores para região Pt $4f_{7/2}$ para os três catalisadores sintetizados.

Na figura 23 apresentamos o espectro de XPS para as NPs Fe/Pt para a região do Fe 2p, onde temos as componente de Fe³⁺ e Fe²⁺ em ~713 e 711 eV, respectivamente, energia referente a Fe⁰ não foram observadas, o que indica que não temos formação de ligas metálicas Fe-Pt. As NPs Fe/Pt apresentam uma estrutura atômica definida de acordo com as mudanças de energia nos experimentos.

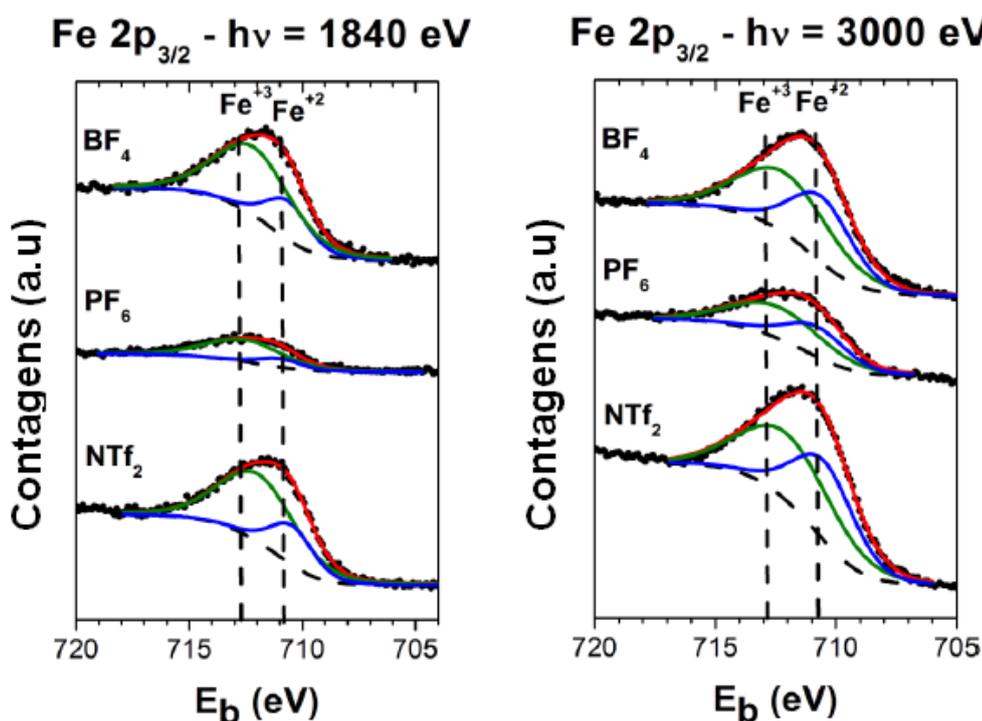


Figura 23: Espectros de XPS para NPs Fe/Pt na região 2p do Fe.

A Tabela 5 apresenta as componentes presentes na região do Fe 2p_{3/2} em porcentagem para as energias 1840 eV e 3000 eV. A proporção indica que na superfície tem-se maior concentração de Fe³⁺, possivelmente referentes a óxidos de ferro assim como no centro, porém não tão expressivamente.

Tabela 5: Resultados para análises de XPS para NPs Fe/Pt na região 2p_{3/2} do Fe.

	1840 eV		3000 eV	
	Fe ⁺² / %	Fe ⁺³ / %	Fe ⁺² / %	Fe ⁺³ / %
Fe/Pt - BMI.NTf ₂	18	82	44	56
Fe/Pt - BMI.PF ₆	18	82	39	61
Fe/Pt - BMI.BF ₄	24	76	42	58

Valores para região Fe 2p_{3/2} para os três catalisadores sintetizados.

O arranjo atômico também foi estudado por meio de medidas de XPS com energia de fóton incidente. Foi calculada a razão Pt/Fe normalizada pelo fluxo de fótons incidentes e os fatores de seção transversal diferencial. Os resultados são apresentados na Tabela 6. Observa-se claramente uma forte diminuição da relação normalizada Pt/Fe ao aumentar a profundidade da sonda. Pode ser interpretada com existência de uma casca rica em Pt e uma região central rica em Fe, de acordo com a alteração nos componentes químicos observados para a região Pt 4f e Fe 2p. Uma vez que os átomos de Pt estão na região da casca, a espessura total da casca é sondada e não há alteração dos componentes químicos para ambas as energias dos fótons. Por outro lado, ao ajustar a energia de fóton para as medidas de Fe 2p³, quando sondada a região externa e interna no núcleo da nanopartícula é observada uma alteração nos componentes químicos. Como não se tem presença de Fe⁰ espera-se que o núcleo seja formado por óxidos de ferro. Dessa forma as medidas de XPS sugerem uma estrutura Fe_xO_y@Pt para todos os líquidos iônicos utilizados.

Tabela 6: Razão Pt 4f/Fe 2p para NPs Fe/Pt nas energias 1840 eV e 3000 eV.

Amostra	hν = 1840 eV	hν = 3000 eV
Fe/Pt-(BMI.NTf ₂)	1,37	0,10
Fe/Pt-(BMI.PF ₆)	4,91	0,36
Fe/Pt-(BMI.BF ₄)	0,99	0,09

4.1.8. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Essa técnica permite obter informações sobre densidade de estados vazios que através de cálculos determina a ocupação eletrônica e também informação estrutural do material estudado. Para tanto é medido a intensidade do fluxo de raios-X incidente e transmitido, I₀ e I_t, respectivamente, enquanto a energia do feixe é variada, e então relacionados através da lei de Lamber-Beer:¹¹⁹

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde μ e x são coeficiente de absorção e a espessura da amostra, respectivamente.

O espectro de XAS é subdividido em duas regiões, uma denominada XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) localizada aproximadamente 50 eV antes e 50 eV após a borda de absorção, que fornece informações eletrônicas e estruturais do átomo que absorve a radiação. A outra região compreende as energias acima de 50 eV depois da borda de absorção, essa região é denominada EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) que fornece informações estruturais como distância interatômica (R) e número de coordenação (N)^{117,118}. As informações fornecidas por essa técnica dão conta de uma distância de até ~ 8 Å do átomo excitado¹¹⁷, e podem ainda, através da transformada de Fourier, fornecer as distâncias interatômicas.

Os espectros de absorção de raios X foram coletados no Laboratório de Luz Síncrotron (LNLS) na linha D04B-XAFS1. A Figura 24 mostra em (i) as oscilações EXAFS $\chi(k)$ e em (ii) a correspondente FT em (a) borda Fe K (7.112 eV) e (b) borda da Pt L3 (11.564 eV) de todas as nanopastículas estudadas. A linha cinza representa o melhor ajuste encontrado para cada caso. O FT das oscilações de EXAFS na borda Fe K foi ajustado considerando um espalhamento de Fe-O para ambas as profundidades e o FT das oscilações EXAFS na borda Pt L3 foi ajustado considerando o espalhamento Pt-Pt e Pt-Fe que estão de acordo com os estados de oxidação encontrados nas medidas de XPS.

É importante ressaltar aqui o papel fundamental desempenhado pelo espalhamento Pt-Fe no ajuste de FT, uma vez que a quantidade de ajuste caiu significativamente sem essa condição de espalhamento. Este resultado é, à primeira vista, contraditório aos resultados encontrados nas medidas de EXAFS para a borda do ferro K, uma vez que não foi incluído nesse caso a trajetória de difusão de Fe-Pt. No entanto, os resultados podem ser explicados se considerado a região da casca com uma pequena espessura e um raio de núcleo relativamente grande. Desta forma, seria uma fração considerável de átomos de Pt na interface entre as regiões núcleo e casca, que têm a presença de átomos de Fe como vizinhos. Por outro lado, apenas uma fração muito pequena de átomos de Fe estão nesta interface (muito grande) e a contribuição do caminho de

disperção de Fe-Pt torna-se insignificante. Outra possibilidade para explicar os dados de EXAFS, seria a presença de um núcleo de Fe e uma casca de Pt-Fe.

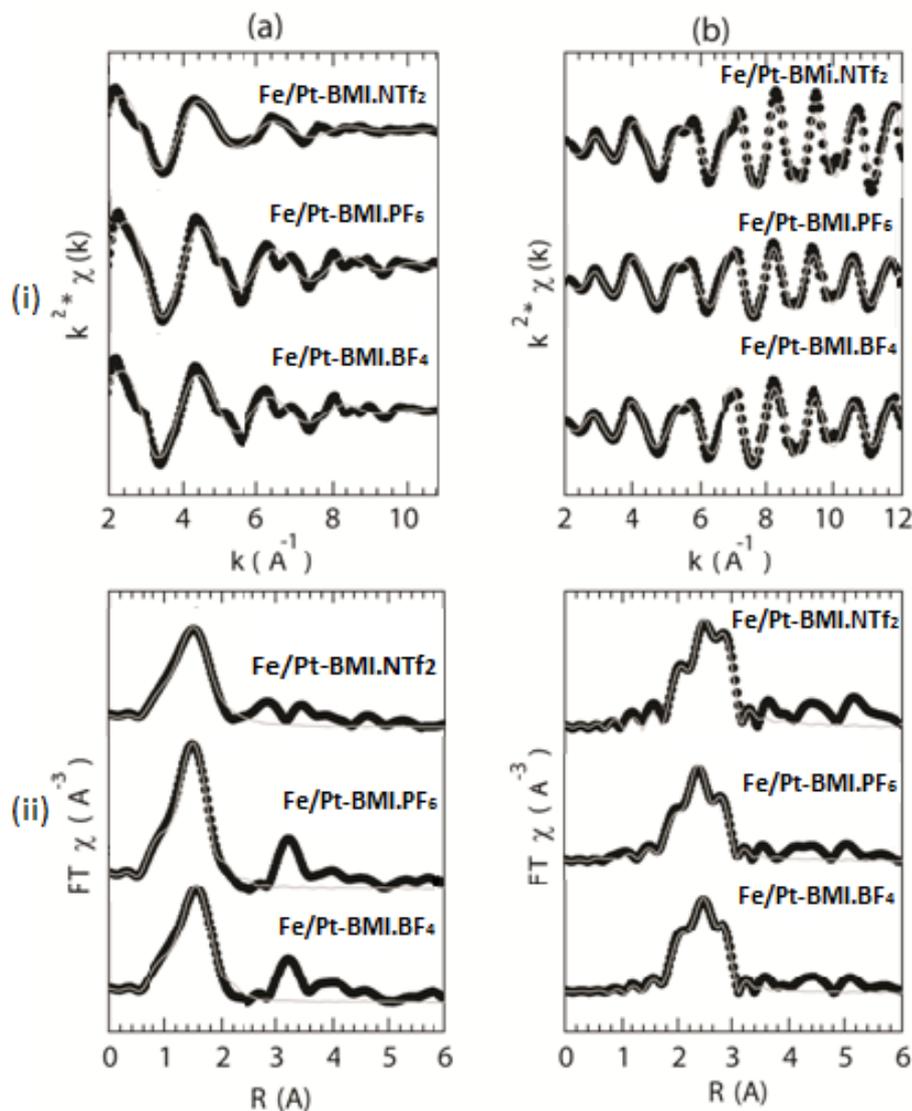


Figura 24: Comparação das (i) oscilações EXAFS $\chi(k)$ e (ii) as correspondentes transformadas de Fourier (FT) na (a) borda K do ferro e (b) borda L3 da platina da amostra sintetizada. Os pontos pretos e as linhas cinzentas representam os dados experimentais e o melhor ajuste encontrados, respectivamente.

A Tabela 7 mostra os parâmetros estruturais obtidos do ajuste Transformada de Fourier (FT) realizado. É possível observar que o número de coordenação associado às dispersões Pt-Pt e Fe-O é essencialmente constante para todas as amostras sintetizadas. A única alteração significativa observada é

para o número de coordenação associado ao percurso de dispersão Pt-Fe do líquido iônico BMI.NTf₂, que é inferior aos valores equivalentes encontrados para os casos BMI.BF₄ e BMI.PF₆. É importante ressaltar que os fatores correspondentes de Debye-Waller, correlacionados com os números de coordenação, não são constantes para todos os casos estudados

Tabela 7: Parâmetros estruturais obtidos a partir do ajuste FT das amostras para o espalhamento Pt-Pt, Pt-Fe e Fe-O.

	Pt – Pt		Pt – Fe		Fe – O	
	N	σ (10 ⁻² Å ²)	N	σ (10 ⁻² Å ²)	N	σ (10 ⁻² Å ²)
Fe/Pt-BMI.BF ₄	8.4 ± 0.7	0.53 ± 0.05	1.0 ± 0.3	0.5 ± 0.3	6.2 ± 0.1	0.97 ± 0.03
Fe/Pt-BMI.PF ₆	8.6 ± 0.5	0.59 ± 0.03	1.1 ± 0.4	1.0 ± 0.3	6.1 ± 0.2	0.74 ± 0.05
Fe/Pt-BMI.NTf ₂	8.6 ± 0.5	0.38 ± 0.04	0.4 ± 0.2	0.2 ± 0.3	6.3 ± 0.2	1.49 ± 0.05

Os estudos de EXAFS indicam a presença de Pt-Pt (da Platina metálica) e Pt-Fe (na forma Fe₃Pt). E como mostrou o XPS temos NPs com um núcleo rico em Fe e a superfície rica em Pt. No entanto, o ferro apresenta-se em forma de óxido e ainda que a relação é Fe₃Pt, podemos considerar que temos Fe tanto na casca quanto no núcleo, nas formas Fe₃Pt e Fe_xO_y.

Dessa maneira de acordo com as análises feitas para caracterização das NPs Fe/Pt podemos considerar uma possível estrutura core@shell, com um shell de Pt metálico e um core desordenado de óxido de Fe ou de óxido de Fe-Pt-x (onde x = O).

Medidas complementares como perfil químico por STEM/EDS podem ajudar a definir a estrutura química das NPs Fe/Pt.

4.1.9. Redução Termoprogramada (TPR)

Compostos oxigenados, como álcoois e aldeídos, são formados em menor quantidade em reações Fischer Tropsch, esses compostos bem como a água/umidade do ar, podem oxidar o catalisador durante o processo, desativando-o. Óxidos de ferro como Fe₂O₃ possuem altas temperaturas de redução (> 580

°C), e altas temperaturas nesses processos colaboram para a aglomeração do metal, diminuindo a superfície de contato e sua capacidade catalítica. A adição de platina em catalisadores de ferro contribui para a diminuição das temperaturas de redução evitando a aglomeração e até mesmo melhorando a atividade catalítica.

As análises de TPR foram realizadas para estudar a influencia da platina nas NPs Fe/Pt. As Figuras 25, 26 e 27 apresentam os resultados das análises de TPR para as NPs Fe/Pt preparadas em BMI.NTf₂, BMI.PF₆ e BMI.BF₄, respectivamente.

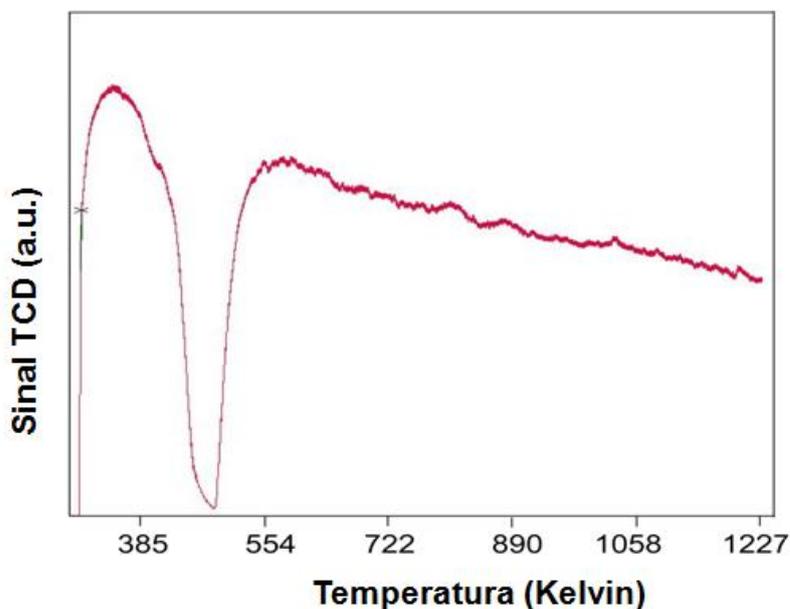


Figura 25: H₂-TPR para Nps Fe/Pt preparadas em BMI.NTf₂.

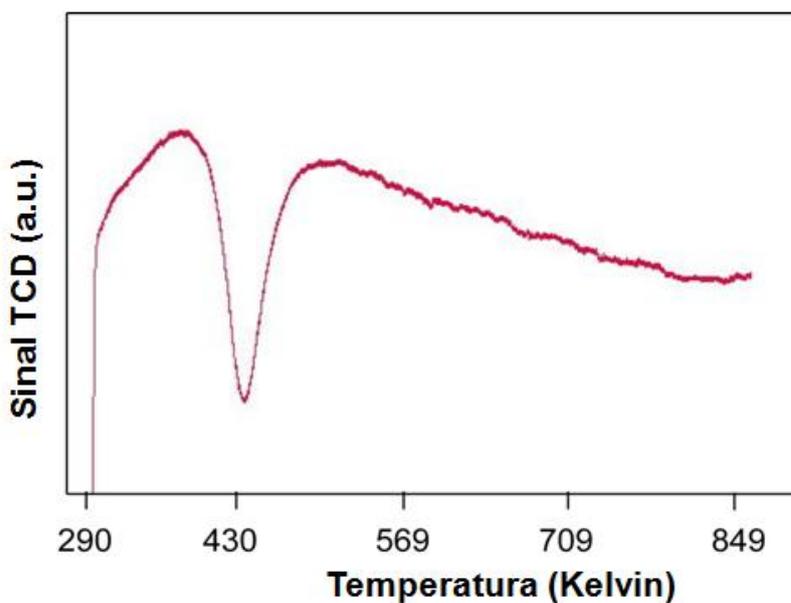


Figura 26: H₂-TPR para Nps Fe/Pt preparadas em BMI.PF₆.

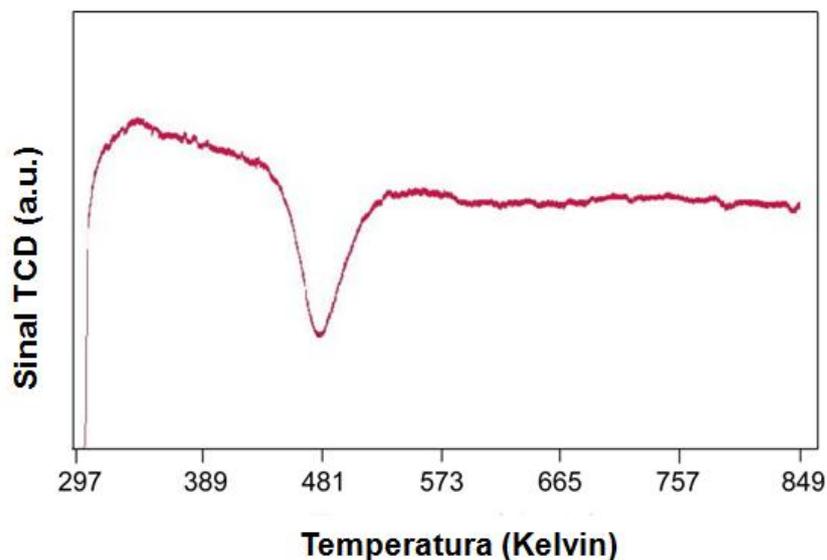


Figura 27: H₂-TPR para Nps Fe/Pt preparadas em BMI.BF₄.

Os perfis de redução termoprogramada (TPR) mostraram picos distintos em 484 K (211°C), 433 K (160°C) e 481 K (208°C) para as NPs Fe/Pt preparadas em BMI.NTf₂, BMI.PF₆, e BMI.BF₄ respectivamente. Esses perfis estão relacionados a transformação de PtO para Pt e sugerem que a superfície das NPs sejam ricas em platina, como já mostrado pelos estudos de XPS. A ausência de picos em rampas maiores que 300°C confirma a ausência de Fe₂O₃ na superfície das NPs.

4.2. Reação Fischer Tropsch

Analizamos o comportamento das NPs Fe/Pt quando a sua reatividade nas reações catalíticas de Fischer Tropsch submetendo-as a análises de XPS e EXAFS nas condições reacionais. As reações de Fischer-Tropsch foram realizadas a 230 e 300 °C sob pressão de H₂ e CO e o comportamento dos catalisadores de Fe/Pt foram estudados nessas condições para as energias 1840 eV e 3000 eV na região 4f da Pt e 2p do Fe, como apresentado nas Figuras 28: NPs Fe/Pt – BMI.NTf₂, Figura 29: NPs Fe/Pt – BMI.PF₆ e Figura 30: NPs Fe/Pt – BMI.BF₄ para a platina e o ferro, respectivamente.

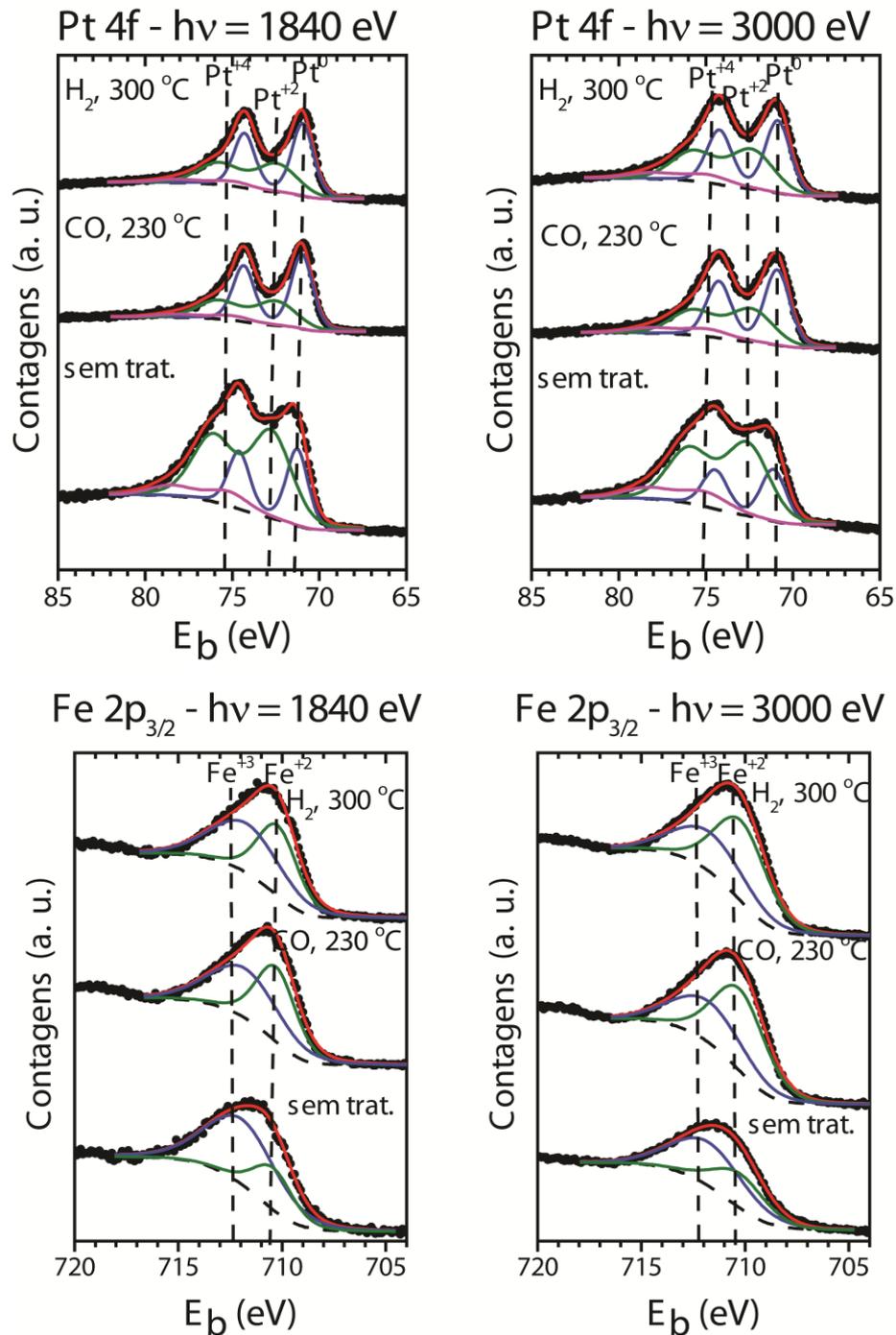


Figura 28: Espectros de XPS para NPs Fe/Pt – BMI.NTf₂ na região 4f da platina, nas energias (a) 1840 eV e (b) 3000 eV, e na região 2p do ferro (c) 1840 eV e (d) 3000 eV, comparando as NPs sem tratamento com as sob CO a 230°C e H₂ a 300°C.

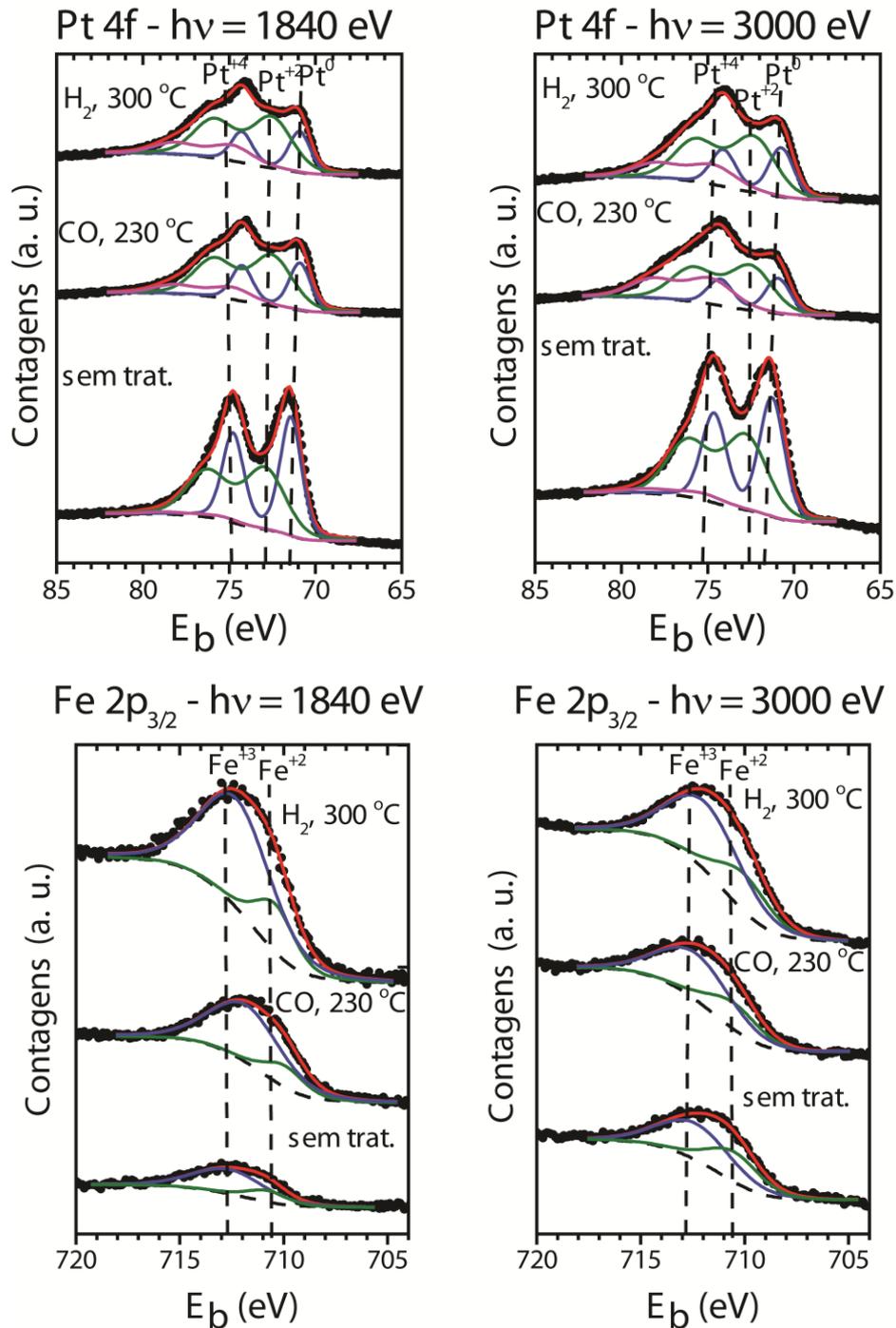


Figura 29: Espectros de XPS para NPs Fe/Pt – BMI.PF₆ na região 4f da platina, nas energias (a)1840 eV e (b) 3000 eV, e na região 2p do ferro (c) 1840 eV e (d) 3000 eV, comparando as NPs sem tratamento com as sob CO a 230°C e H₂ a 300°C.

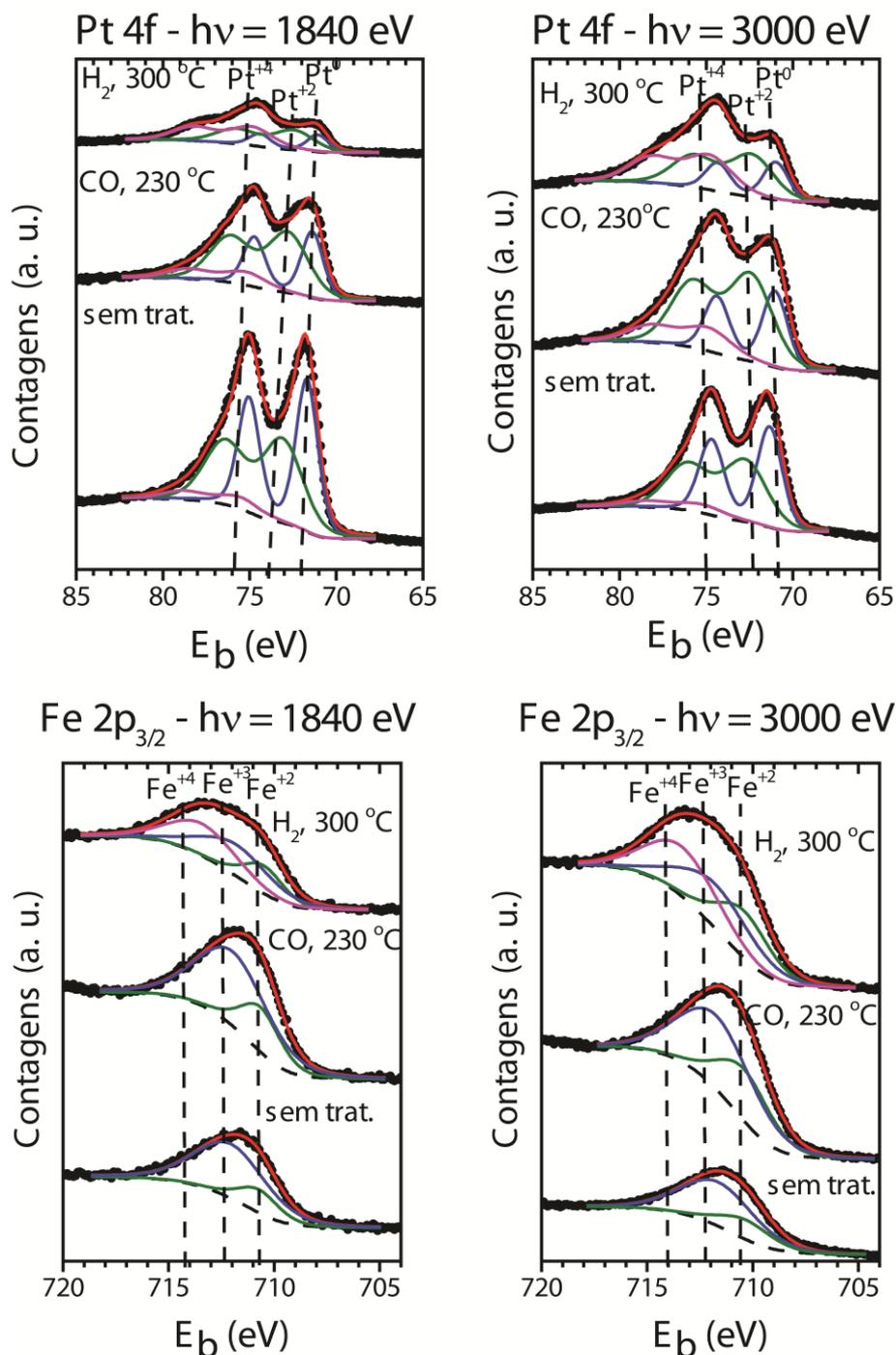


Figura 30: Espectros de XPS para NPs Fe/Pt – BMI.BF₄ na região 4f da platina, nas energias (a)1840 eV e (b) 3000 eV, e na região 2p do ferro (c) 1840 eV e (d) 3000 eV, comparando as NPs sem tratamento com as sob CO a 230°C e H₂ a 300°C.

Nos espectros de XPS das NPs Fe/Pt, para as regiões Pt 4f foram observadas as componentes Pt⁰, Pt²⁺ e Pt⁴⁺ para ambas as amostras, nas

concentrações descritas na Tabela 8. E na Tabela 9, para a região Fe 2p observou-se as componentes Fe²⁺ e Fe³⁺, sendo que a componente Fe⁴⁺ também foi observada, porém somente para Fe/Pt – BMI.BF₄ a 300 °C sob pressão de H₂.

Tabela 8: Resultados para análises de XPS nas condições reacionais para NPs Fe/Pt na região 4f da Pt nas energias 1840 eV e 3000 eV.

	1840 eV			3000 eV		
	Pt ⁰ / %	Pt ²⁺ / %	Pt ⁴⁺ / %	Pt ⁰ / %	Pt ²⁺ / %	Pt ⁴⁺ / %
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) sem trat.	28.7	61.2	10.1	25.6	61.3	13.1
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) CO 230°C	57.9	35.4	6.7	52.0	38.7	9.3
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) H ₂ 300°C	53.8	39.5	6.7	46.9	43.7	9.4
Fe/Pt _(BMI.PF₆) sem trat.	49.5	48.0	2.5	46.2	49.5	4.3
Fe/Pt _(BMI.PF₆) CO 230°C	28.6	57.4	14.0	22.4	48.3	29.3
Fe/Pt _(BMI.PF₆) H ₂ 300°C	24.6	57.5	17.9	27.4	52.9	19.7
Fe/Pt _(BMI.BF₄) sem trat.	46.5	46.7	6.8	45.6	47.6	6.8
Fe/Pt _(BMI.BF₄) CO 230°C	32.8	55.0	12.2	28.5	55.8	15.7
Fe/Pt _(BMI.BF₄) H ₂ 300°C	18.9	40.9	40.2	22.0	41.8	36.2

Tabela 9: Resultados para análises de XPS nas condições reacionais para NPs Fe/Pt na região 2p_{3/2} do Fe nas energias 1840 eV e 3000 eV.

Amostra	1840 eV			3000 eV		
	Fe ²⁺ / %	Fe ³⁺ / %	Fe ⁴⁺ / %	Fe ²⁺ / %	Fe ³⁺ / %	Fe ⁴⁺ / %
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) sem trat.	19.6	80.4	0	36.2	63.8	0
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) CO 230°C	56.2	43.8	0	58.9	41.1	0
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) H ₂ 300°C	44.8	55.2	0	59.4	40.6	0
Fe/Pt _(BMI.PF₆) sem trat.	21.0	79.0	0	37.3	62.7	0
Fe/Pt _(BMI.PF₆) CO 230°C	17.7	82.3	0	29.0	71.0	0
Fe/Pt _(BMI.PF₆) H ₂ 300°C	20.0	80.0	0	28.4	71.6	0
Fe/Pt _(BMI.BF₄) sem trat.	19.7	80.3	0	24.2	75.8	0
Fe/Pt _(BMI.BF₄) CO 230°C	25.5	74.5	0	33.3	66.7	0
Fe/Pt _(BMI.BF₄) H ₂ 300°C	20.3	40.4	39.3	26.6	35.2	38.2

A razão entre as intensidades Pt 4f/Fe2p diminui com o aumento da energia para todas as amostras estudadas, ou seja, o centro apresenta menor

concentração de platina que na superfície, conforme a Tabela 10, esse resultado sugere a predominância de Pt na casca e o aumento da concentração de Fe no caroço. O aumento da temperatura também contribui para a diminuição da razão das intensidades em ambas as energias, com exceção de Fe/Pt – BMI.PF₆ onde a razão é aumentada quando a temperatura passa de 230°C para 300°C, essa amostra é a que apresenta maior relação Pt/Fe sem tratamento (4,91).

Tabela 10: Razão Pt 4f/Fe 2p para NPs Fe/Pt como preparadas e e condições de síntese para na energias 1840 eV e 3000 eV.

Amostra	$h\nu = 1840 \text{ eV}$	$h\nu = 3000 \text{ eV}$
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) sem trat.	1.37	0.10
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) CO 230°C	0.80	0.07
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) H ₂ 300°C	0.37	0.04
Fe/Pt _(BMI.PF₆) sem trat.	4.91	0.36
Fe/Pt _(BMI.PF₆) CO 230°C	1.45	0.16
Fe/Pt _(BMI.PF₆) H ₂ 300°C	1.51	0.17
Fe/Pt _(BMI.BF₄) sem trat.	0.99	0.09
Fe/Pt _(BMI.BF₄) CO 230°C	0.53	0.03
Fe/Pt _(BMI.BF₄) H ₂ 300°C	0.41	0.05

Os espectros de EXAFS mostram a transformada de Fourier, das oscilações de EXAFS $\chi(k)$ com peso em χ^2 correspondente a $K^{2*}\chi(k)$ nas bordas K do ferro e L3 da platina, para as NPs Fe/Pt preparados em BMI.NTf₂, que são apresentados nas Figuras 31, e as NPs preparadas em BMI.PF₆ e BMI.BF₄ são apresentados nas Figuras 32 e 33, respectivamente.

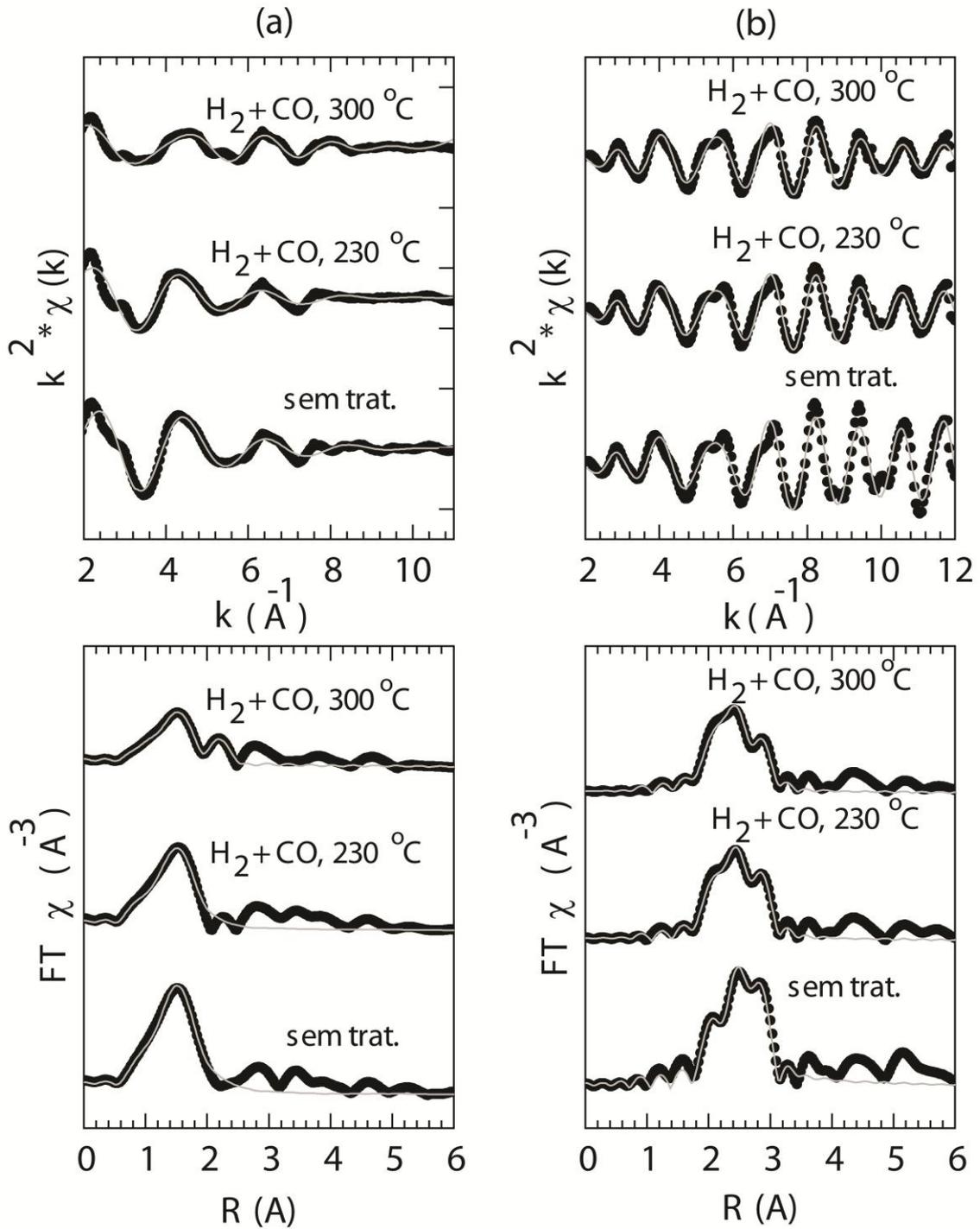


Figura 31: Oscilações de EXAFS para NPs Fe/Pt – BMI.NTf₂ e a correspondente TF (a) na borda K do ferro e (b) na borda L3 da Pt. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.

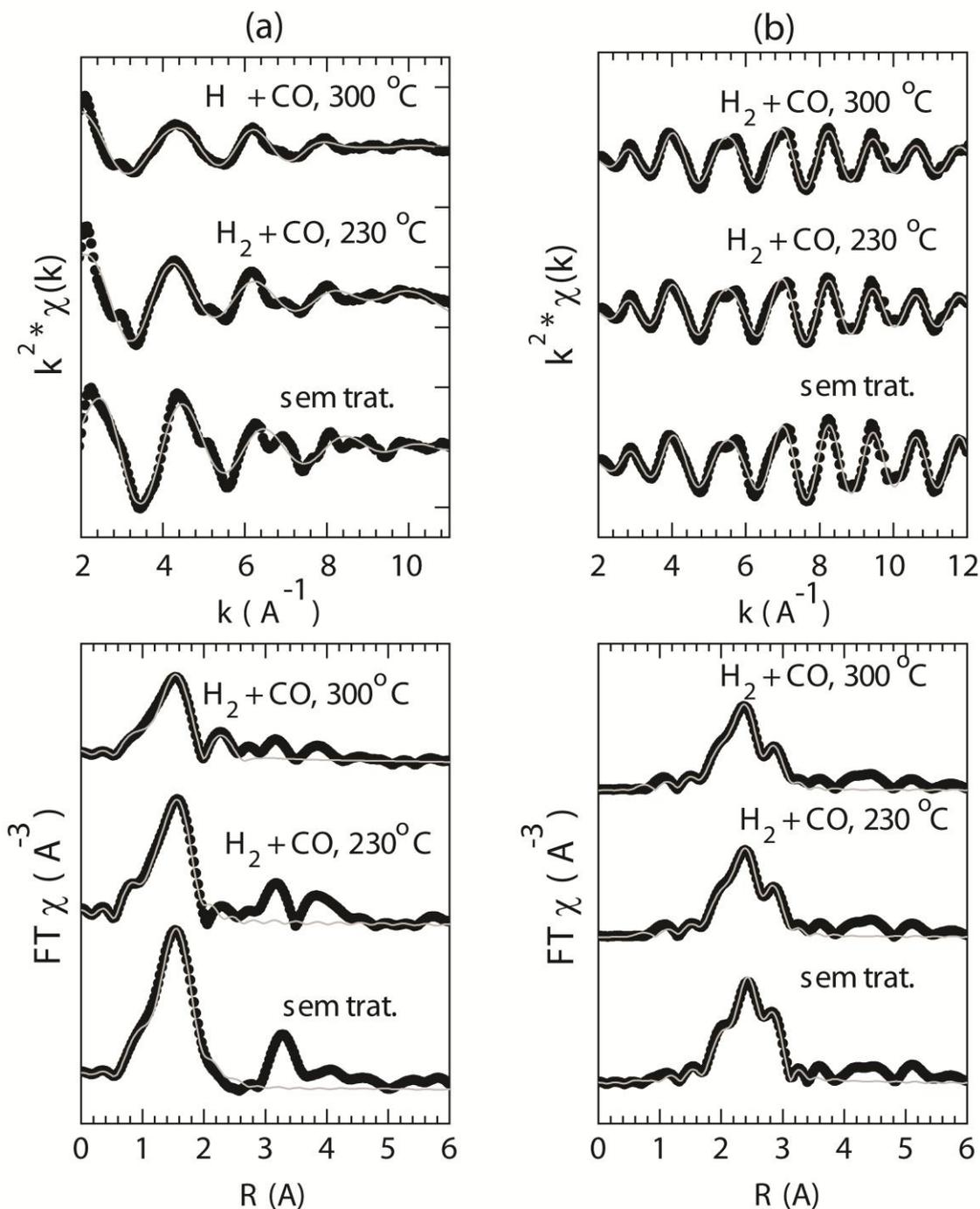


Figura 32: Oscilações de EXAFS para NPs Fe/Pt – BMI.PF₆ e a correspondente TF (a) na borda K do ferro e (b) na borda L3 da Pt. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.

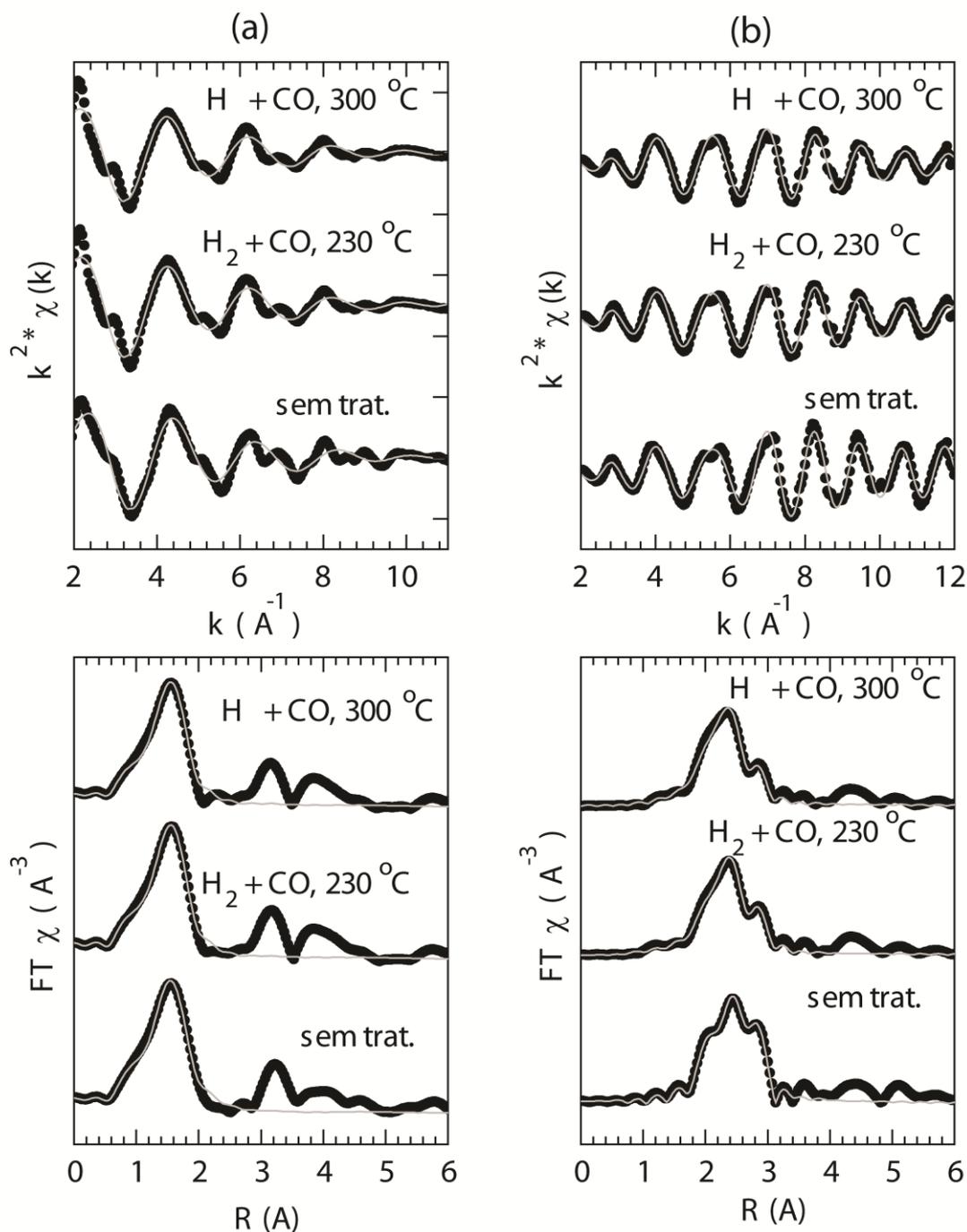


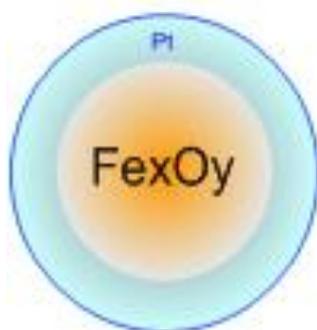
Figura 33: Oscilações de EXAFS para NPs Fe/Pt – BMI.BF₄ e a correspondente TF (a) na borda K do ferro e (b) na borda L3 da Pt. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.

As medidas de EXAFS apresentaram oscilações de Pt que podem ser relacionados as diferentes ligações do tipo Pt-Pt, Pt-Fe, Fe-O e Fe-Fe na Tabela 11 os números de coordenação da esfera de coordenação são apresentados.

Tabela 11: Número de coordenação para a esfera de coordenação.

Amostra	$N_{\text{Fe-O}}$	$N_{\text{Fe-Fe}}$	$N_{\text{Pt-Pt}}$	$N_{\text{Pt-Fe}}$
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) sem trat.	(6.3±0.2)	-	(8.6±0.5)	(0.4±0.2)
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) CO 230°C	(4.9±0.2)	-	(8.7±0.6)	(0.7±0.2)
Fe/Pt _(BMI.NTf₂) H ₂ 300°C	(3.6±0.2)	(3.0±0.2)	(8.0±0.8)	(1.2±0.3)
Fe/Pt _(BMI.PF₆) sem trat.	(6.1±0.2)	-	(8.6±0.5)	(1.1±0.4)
Fe/Pt _(BMI.PF₆) CO 230°C	(5.5±0.2)	-	(8.8±0.6)	(1.4±0.3)
Fe/Pt _(BMI.PF₆) H ₂ 300°C	(3.7±0.2)	(2.5±0.4)	(8.6±0.5)	(1.8±0.4)
Fe/Pt _(BMI.BF₄) sem trat.	(6.2±0.1)	-	(8.4±0.7)	(1.0±0.3)
Fe/Pt _(BMI.BF₄) CO 230°C	(6.5±0.2)	-	(8±1)	(2.5±0.7)
Fe/Pt _(BMI.BF₄) H ₂ 300°C	(6.2±0.3)	-	(7±1)	(3.6±0.8)

Assim como para as amostras sem tratamento, as NPs submetidas ao tratamento de gás de síntese, simulando a reação de catálise, as medidas de EXAFS e XPS indicam um núcleo rico em ferro e uma superfície rica em platina, como sugerido na Figura 34, no entanto o ferro encontra-se na forma de óxido formando uma provável estrutura $\text{Fe}_x\text{O}_y@Pt$. Sendo um bom indicativo para as catálises de Fischer Tropsch, pois os catalisadores de Fe são ativos nessas reações apenas depois de reduzir e carbonizar os precursores. O óxido de ferro e o Fe(0) são gradualmente convertidos em carbetos de ferro (Fe_3C) a temperaturas menores que 300°C que é reconhecida como fase ativa para reações de Fischer-Tropsch^{119,120}. Desta maneira supõem-se que os óxidos migram para a superfície das NPs durante as reações e tornam-se carbetos de ferro.

**Figura 34:** Ilustração da estrutura núcleo-casca sugerida para as NPs Fe/Pt.

Após caracterizadas, analisamos a atividade catalítica das nanopartículas Fe/Pt isoladas na síntese de Fischer Tropsch, usando uma mistura gasosa de H₂:CO (2:1) em uma célula DRIFT a 230 °C e 300 °C por 24 horas. Após transcorrida a reação, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e a célula DRIFT foi conectada ao cromatógrafo para analisar os compostos presentes em fase gasosa. Em seguida, a célula foi aberta e extraiu-se a fase líquida com solvente diclorometano e analisou-se por cromatografia gasosa.

De acordo com a caracterização da NPs Fe/Pt temos que diferentes LIs influenciaram a formação e relação Fe:Pt das NPs, sendo assim a partir de agora passamos a chamar os catalisadores Fe/Pt preparados em BMI.NTf₂ de Fe₁Pt₁ e preparados em BMI.PF₆ de Fe₂Pt₃ e os preparados em BMI.BF₄ de Fe₁Pt₄.

A Tabela 12 apresenta a distribuição dos produtos formados após 24 horas de reação. Na fase líquida não observamos a formação de produtos.

Tabela 12: Resultados de seletividade catalítica com distribuição percentual de hidrocarbonetos formados de C₁ a C₆.

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%C)				
				CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₋₆
1	Fe ₁ Pt ₁	230	29	1	32	56	4	7
2	Fe ₁ Pt ₁	300	34	5	1	87	2	5
3	Fe ₂ Pt ₃	230	19	0	8	15	72	5
4	Fe ₂ Pt ₃	300	23	7	66	0	13	14
5	Fe ₁ Pt ₄	230	15	30	6	40	13	11
6	Fe ₁ Pt ₄	300	18	17	11	48	10	14

Condições de reação: 15 bar H₂:CO (2:1), 24 horas, 10 mg de catalisador Fe/Pt, reator DRIFT.

Observamos uma variação na distribuição percentual de seletividade dos produtos de acordo com a Tabela 12, nota-se que a incorporação de ferro a platina (Fe:Pt = 1:1, 2:3, 1:4) influenciou na conversão do gás de síntese a hidrocarbonetos de baixo peso molecular. A atividade mais elevada (29 % de conversão) foi observado para o catalisador Fe₁Pt₁ (Tabela 12, entrada 1) em 230 °C apresentando uma seletividade de 99 % (C₂-C₆). O catalisador FePt₄ apresentou a maior seletividade para metano (30%) (Tabela 12, entrada 5) isso

pode ser justificado pela maior parcela de Platina em relação aos outros catalisadores, já que catalisadores de platina influencia a formação de CH_4 ⁵⁴.

A Figura 35 apresenta os gráficos comparativos para a variação de temperatura onde se verifica que com o aumento da temperatura a seletividade desloca-se para hidrocarbonetos de cadeia maior e também o aumento da conversão de CO.

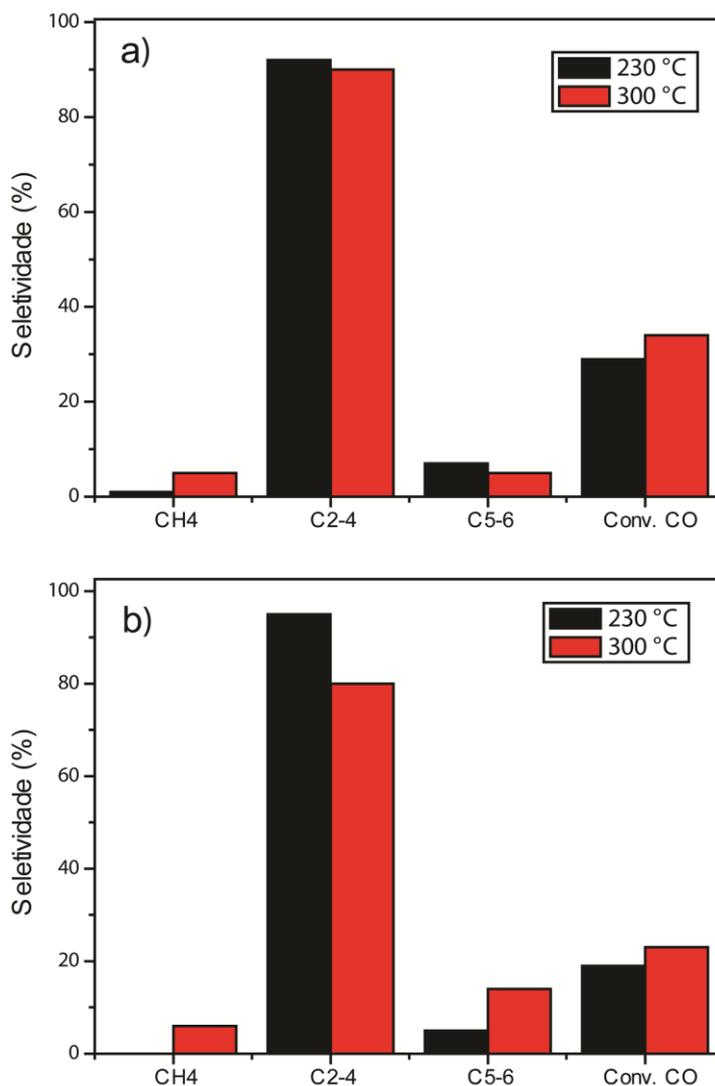


Figura 35: Variação da distribuição de hidrocarbonetos por número de carbono catalisadas por NPs (a) Fe_1Pt_1 ; (b) Fe_2Pt_3 ; e conversão de CO para as diferentes temperaturas.

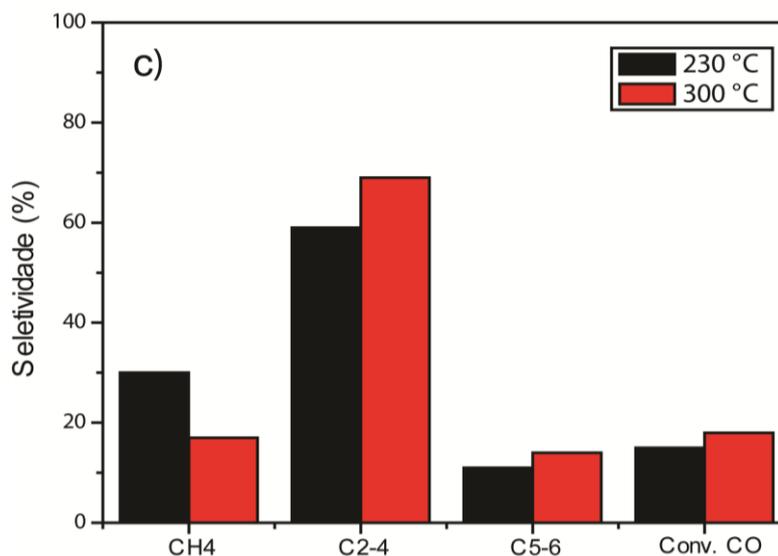


Figura 35 (c): Variação da distribuição de hidrocarbonetos por número de carbono catalisadas por NPs (c) Fe_1Pt_4 e conversão de CO para as diferentes temperaturas.

Os produtos formados compreendem a faixa de C_1 a C_6 , sendo que hidrocarbonetos maiores que C_6 não foram identificados nos cromatogramas. É importante notar que a hidrogenação de CO tem exibido uma forte correlação com a concentração de ferro em nossos catalisadores, de maneira que a medida que a concentração de ferro aumenta, a conversão de hidrocarbonetos também aumenta.

Os catalisadores Fe_1Pt_1 e Fe_2Pt_3 apresentaram maior atividade (29% e 19% de conversão), seletividade superior a 90 % para hidrocarbonetos C_2 - C_6 e muito baixa produção de metano a 230 °C. O catalisador Fe_1Pt_4 também demonstrou boa seletividade para hidrocarbonetos C_2 - C_6 , porém uma fração maior de metano (30 %) que pode ser associada a presença de maior quantidade de platina na composição do catalisador. A Pt é um catalisador eficiente para produção catalítica de metano a partir de monóxido de carbono ¹²¹.

Outro fator que influencia na conversão tem relação com o tamanho das nanopartículas. Nota-se que a maior conversão se dá para o catalisador que apresenta menor tamanho de partícula, o que pode ter menor deposição de carbono ¹²².

Com o aumento da temperatura para 300 °C se percebe um ligeiro aumento na conversão 34%, 23 % e 18% para Fe_1Pt_1 , Fe_2Pt_3 e Fe_1Pt_4 ,

respectivamente, porém não apresenta um efeito significativo na seletividade dos hidrocarbonetos. Acredita-se que em partículas de carbeto de ferro, a formação de CH_4 ocorre em sítios altamente ativos de baixa coordenação como cantos e arestas, enquanto que hidrocarbonetos de baixo peso moléculas ($\text{C}_2\text{-C}_6$) são produzidas em sítios mais planos ou externos¹²³.

A Tabela 13 faz uma breve comparação de catalisadores de Ferro e Platina usados em reações Fischer-Tropsch com o catalisador desenvolvido e descrito neste trabalho.

Tabela 12: Comparativo de catalisadores de Fe e Pt aplicados em Fischer-Tropsch.

Catalisador	Temp. (°C)	Pressão ^a ($\text{H}_2\text{:CO}$)	Tempo (h)	Tamanho (nm)	Conversão CO	Seletividade (%)	Ref.
Pt	160	30 (2:1)	24	3	30-50%	CO_2 - 100	124
Fe	150	30 (2:1)	5	8	33%	C_5 - 56	125
Fe	280	15 (2:1)	200	18,5	34%	$\text{C}_2\text{-C}_4$ - 49	126
FePt	230	15 (2:1)	24	1,6	29%	C_3 - 56	*
Fe_2Pt_3	230	15 (2:1)	24	1,8	19%	C_2 - 66	*
FePt_4	230	15 (2:1)	24	2,5	15%	CH_4 - 30	*

*Nosso trabalho, relatado nesta tese de doutorado. ^a(bar).

Através dessa comparação pode-se observar que a reação proposta é possível e apesar de menores conversões de CO, nosso sistema apresentou seletividade para hidrocarbonetos de baixo peso molecular. As NPs que apresentam maior concentração de platina em sua composição tende a formação de C_1 , isso pode ser observado em nossos resultados onde a seletividade foi maior para CH_4 quando o catalisador FePt_4 foi utilizado.

5. CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A decomposição de Ferro Pentacarbonil, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, na presença de [tris(dibenzilidenoacetona) bisplatina (0)], $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$, dispersos nos líquidos iônicos tris(pentafluoroethyl)trifluorophosfato de 1-n-butyl-metilimidazolio, (BMI.NTf₂), hexafluorofosfato de 1-n-butyl-metilimidazolio (BMI.PF₆) e tetrafluorborato de 1-n-butyl-metilimidazolio (BMI.BF₄) sob pressão de hidrogênio nas condições propostas (30 bar, 120 °C por 18 horas), leva a formação de nanopartículas $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@Pt}$.

As propriedades das nanopartículas formadas são reguladas pela natureza do líquido iônico, visto que são capazes de formar uma camada protetora na superfície da nanopartículas, dessa maneira as nanopartículas sintetizadas em líquidos iônicos contendo ânions menos coordenados (BF_4^-) serão maiores que as sintetizadas naqueles mais coordenados (PF_6^- e NTf_2^-). Isso foi observado através de STEM, em que se determinou o tamanho médio das nanopartículas Fe/Pt, sendo diâmetros de $1,7 \pm 0,3$ nm, $1,8 \pm 0,3$ nm e $2,5 \pm 0,3$ nm para BMI.NTf₂, BMI.PF₆ e BMI.BF₄, respectivamente.

A composição química também está relacionada com as características do líquido iônico usado na síntese, pois, a nucleação da espécie Pt (0) se dá mais lentamente quando preparadas em líquido iônicos contendo ânion de ligação mais forte como BMI.NTf₂ e BMI.PF₆, assim a formação de Pt(0) é mais facilitada em BMI.BF₄, apresentando uma razão Pt:Fe de 1.1, 1.5 e 4.2 respectivamente. Determinando a composição química das NPs por RBS, sendo que em BMI.NTf₂ obteve-se Fe_1Pt_1 , para BMI.PF₆ Fe_2Pt_3 e para BMI.BF₄ a formação de Fe_1Pt_4 .

O comportamento magnético das NPS Fe/Pt apresenta duas importantes contribuições, uma em baixa temperatura dominado pelos spins na superfície e outra em altas temperaturas apresentando o modelo core-shell. As medidas de $M(H)$ não saturam com altos campos magnéticos (60 kOe) devido a importante contribuição da superfície na magnetização. As análises de XPS e EXAFS indicam que não há formação de liga Fe-Pt, pois não foram identificados sinais referentes a Fe^0 , apenas indicam Pt^0 . Acredita-se que a estrutura da nanopartícula seja composta por uma estrutura core@shell com uma superfície rica em platina e centro mais desordenado de óxidos de ferro, podendo

apresentar uma estrutura core-shell $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-Pt}$, no entanto precisa ser confirmado por análises complementares.

As reações Fischer-Tropsch utilizando as nanopartículas Fe/Pt apresentam, após 24 horas de reação, conversão de até 34% para temperaturas mais elevadas (300°C) e 29 % para 230°C, no entanto, apesar de aumentar a conversão, a seletividade não apresenta um efeito significativo com o aumento da temperatura. O tamanho das nanopartículas influencia na conversão de gás de síntese sendo que o catalisador com menor tamanho apresentou maior conversão, isso se deve a maior superfície de contato e a menor deposição de carbono.

Comparando o catalisador proposto neste trabalho com os relatados na literatura, os catalisadores preparados se mostraram seletivos para hidrocarbonetos $\text{C}_2\text{-C}_4$ e apresentam a vantagem de serem catalisadores não suportados quando aplicados em Fischer-Tropsch.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) Sun, S. H.; Murry, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A.; *Science* **2000**, 287,1987. b) Sun, S. H.; Murry, C. B.; *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 4325. c) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, P.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2187.
2. Lewis, L. N.; *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693.
3. Aiken, J. D.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, 145,1.
4. Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1996**, 114, 29.
5. Boudart, M.; Djega-Mariadassou, G.; *Cinétique dès Reactions em Catalyse Hétérogène* **1982**, Chapter 5, 165.
6. Corain, B.; Schmid, G.; Toshima, N.; *Elsevier*, **2008**, 49.
7. Finke, R. G.; *Transition-Metal Nanoclusters* **2002**, Chapter 1, D. L. Feldheim New York.
8. Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7584.
9. Aiken, J. D.; Finke, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8803.
10. Bönnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevoegl, K.; Siepen, K.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 143.
11. Dupont, J. and Scholten, J. D.; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1780.
12. Hansen, J. P.; McDonald, I. R.; *Theory of Simple Liquids (Ed)* **1986**, Academic Press.
13. Consorti, C. S. ; Flores, F. R. ; Rominger, F. ; Dupont, J. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 348, p. 133-141, **2006**.
14. Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1404.
15. Scherren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 13011.
16. Vanecht E.; Binnemans K.; Patskovsky S.; Meunier M.; Seo J. W.; Stappers L.; Fransaer J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5662.
17. Lu, L.; Wu, g.; Dong, Y.; Wang, J.; Bai, G.; *J. Porous. Matr.* **2016**,1.
18. Ramachandram, P.; Fouad, M.; Aurian-Blajeni, B.; Shrestha, S.; Leonida, M. D.; *Opt. Commun.* **2012**,44,167.

19. Ma, C.; Daí, B.; Liu, P.; Zhou, N.; Shi, A.; Ban, L.; Chen, H.; *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, 20, 2769.
20. Stratton, S. A.; Luska, K. L.; Moores, A.; *Catal. Today*, **2012**, 183, 96.
21. Kustov, L. M. and Tarasov, A. L.; *Catal. Commun.*, **2016**, 75, 42.
22. Wender H., Migowski P.; Feil A. F.; de Oliveira, L. F.; Prechtl, M. H. G.; Leal, R.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 13552.
23. Peters, M.; Köhler, B.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Markewitz, P.; Müller, T. E., *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1216.
24. Lablokov, V.; Beaumont, S. K.; Alayoglu, S.; Pushkarev, V. V.; Specht, C.; Gao, J.; Alivisatos, A. P.; Kruse, N.; Somorjai, G. A.; *NanoLetters*, **2012**, 12, 3091.
25. Van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev.* **1999**, 41, 255.
26. Diehl, F.; Khodakov, A. Y., *Oil Gas Sci. Technol.*, **2008**, 64, 11.
27. Calderone, V. R.; Shhiju, N.R.; Curulla-Ferré, D.; Chambrey, S.; Khodakov, A.; Rose, A.; Thiessen, J.; Jess, A.; Rothenberg, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4397.
28. Probst, R. F.; Hicks, R. E. *Synthetic Fuels*. 1st Edition. New York: McGraw Hill Book Company, **1982**, 490p.
29. Al-Shalchi, W. *Gas to liquids technology*. Bghdad, Iraq, **2006**. 69p.
30. Gerosa, T.M. *O estudo de utilização do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: modelagem de uma planta gás-química*. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo, São Paulo, **2007**, 153p.
31. Linghu, W.; Liu, X.; Li, X.; Fujimoto, K. *Catl. Lett.* 2006,108, 11-13.
32. Anderson, R.B.; *The Fischer-Tropsch Synthesis*; Academy Pres, Orlando, **1984**.
33. Fonseca, A. D. *Biomass-to-Liquids: uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através de síntese de Fischer-Tropsch*, Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, **2009**.
34. Claeys, M.; van Steen, E. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*; Elsevier: **2004**,152, 601-680.
35. Reuel, R. C.; Bartholomew, C.H. *J. Catal.* **1984**, 85, 63-77.
36. Zhang, Q.; Kang, J.; Wang, Y. *ChemCatChem*, **2010**, 2, 1030-1058.
37. Maitlis, P. M. *Greener Fischer-Tropsch Process for Fuels and Feedstocks*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**, 237-265.

38. Monteiro, R.; **Estudo teórico da Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos para Síntese de Fischer-Tropsch**, Tese ANP, **2006**.
39. Wojciechowski, B. W. *Catl. Rev.* **1988**, 30, 629-702.
40. Dry, M. E. *Stud. Surf. Sci. Catal.*; André, S., Mark, D., Eds.; *Elsevier*, **2004**, 152, 196-257.
41. Donnelly, T. J.; Satterfield, C. N. *App. Catal.* **1989**, 52, 93-114.
42. Iglesia, E.; Reyes, S. C.; Madon, R. J. *J. Catal.* **1991**, 129, 238-256.
43. Kuipers, E. W.; Scheper, C.; Wilson, J.H.; Vinkenburg, I. H.; Oosterbeek, H. *J. Catal.* **1996**, 158, 288-300.
44. Herrington, E. F. G. *Chem. Ind.* **1946**, 65, 346.
45. Krylova, A. Y. *Solid Fuel Chemistry* **2014**, 48, 22-35.
46. Sachtler, W. M. H.; Ichikawa, M. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4752-4758.
47. Dry M. E. *J. Mol. Catal.* **1982**, 17, 133-144.
48. Puskas, I.; Hurlbut, R. S.; Pauls, R. E. *J. Catal.* **1993**, 139, 591-601.
49. Huff, G. A.; Satterfield, C. N. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1985**, 24, 986-995.
50. Van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev.* **1999**, 41, 255-318.
51. Santana, C. N. *Síntese de Fischer-Tropsch. Processos Industriais e Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2006**.
52. Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis*; Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
53. Finke, R. G., Transition Metal Nanocluster. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, Daniel L. Feldheim and Colby A. Foss, J., Ed. Marcel Dekker, Inc.: New York, **2002**, 17-54.
54. Silva, D. O.; Luza, L.; Gual, A.; Baptista, D. L.; Bernardi, F.; Zapata, M. J. M.; Morais, J.; Dupont, J.; *Nanoscale* **2014**, 6, 9085.
55. Klabunde, K. J.; Stark, J.; Koper, O.; Mohs, C.; Park, D. G.; Decker, S.; Jiang, Y.; Lagadic, I.; Zhang, D. J., *Journal Of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 12142-12153.
56. Shmid, G.; *Chemical Reviews* **1992**, 92, 1709-1727.
57. Belyakova, O. A.; Slovokhotov, Y. L., *Russian Chemical Bulletin* **2003**, 52, 2299-2327.
58. Ramchand, C. N.; Pande, P.; Kopcanski, P.; Mehta, R. V., *Indian Journal Of Pure e Applied Physics* **2001**, 39, 683-686.
59. Teo, B. K.; Sloane, N. J. A., *Inorganic Chemistry* **1985**, 24, 4545-4558.
60. Xu, K.; Lin, J.; Wen, W.; Pei, Y.; Shirun, Y.; Qiao, M.; Zhang, X.; Zong, B., *Nature Communications*, **2014**, 5, 5783.
61. Galvis, T. M. H.; Bitter, H. J.; Khare, B. C.; Ruitenbeek, M.; Dugulan, A. I.; Jong, P. K; *Science*, **2012**, 335 (6070): 835-838.

62. Santos, V. P.; Wezendonk, A. T.; Jaén, J. J. D.; Dugulan, A. I.; Nasalevich, M. A.; Islam, H. U.; Chojecki, A.; Sartipi, S.; Sun, X.; Hakeem, A. A.; Koeken, A. C. J.; Ruitenbeek, M. Davidian, T.; Meima, G. R.; Sankar, G.; Kapteijn, F.; Makke, M.; Gascon, J., *Nature Communications*, **2015**, 6, 6451.
63. Pendyala, V. R. R.; Graham, U. M.; Jacobs, G.; Hamdeh, H. H.; Davis, B. H., *Chem. Cat. Chem.*, **2014**, 6, 1952-1960.
64. Pour, A. N.; Housaindokht, M. R.; Tayyari, S. F.; Zarkesd, J., *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2010**, 3, 284-292.
65. Rodriguez, J. A., Goodman, D. W.; *Science*, 1992, 257, 897.
66. Tanori, J.; Duxin, N.; Petit, C.; Lisiecki, I.; Veillet, P.; Pileni, M. P.; *Colloid Polym. Sci.*, 1995, 273, 886.
67. Ge, Q.; Huang, Y.; Qiu, F.; Li, S.; *Appl. Catal., A*, 1998, 167, 23.
68. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 4738.
69. Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machao, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. L. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J.; *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 3734.
70. Umpierre, A. P., Machado, G., Fecher, G. H., Morais, J., Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1404.
71. Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; *Chem. Eur. J.*, 2003, 9, 3263.
72. Rossi, L. M.; Machado, G., Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; *Catal. Lett.*, 2004, 92, 149.
73. Wang, D.; Li, Y.; *Adv. Mater.*, 2011, 23,1044.
74. Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L.; *Chem. Rev.*, 2008, 108, 845.
75. Sinfelt, J. H., *Bimetallic Catalyst*, New York, Jonh Wiley e Sons, **1983**.
76. Biswas, J.; Bickle. G. M.; Gray, P. G., *Catal. Rev.*, 30, 161-247, **1988**.
77. Foger. K., Anderson, J. R., Boudart, M. *Catalysis Science and Tecnology*. 6,227-252, **1984**.
78. Schanke, D.; Vada, S.; Blekkan, E. A.; Hilmen, A. M.; Hoff, A.; Holmen, A.; *Journal of Catalysis* **1995**, 156, 85-95.

79. Vada, S.; Hoff, A.; Adnanes, E.; Schanke, D.; Holmen, A., Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt catalysts promoted by platinum and Rhenium. *Top. Catal.* **1995**, 2, 155-162.
80. Yoshimura, Y.; Toba, M.; Matsui, T. ; *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 322,152.
81. Gutierrez, A., Arandes, J. M., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J.; *Fuel Process. Tech.*, **2012**, 101, 64.
82. Modestov, A. D.; Tarasevich, M. R.; Filimonov, V. Y.; Davydova, E. S.; *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 6073.
83. Yu, Y.; Fonfé, B.; Jentys, A. *et al.*; *J. Catal.*, **2012**, 292, 13.
84. Liu, B. Y.; Jin, J. M.; Hardacre, C.; Hu, P.; Lin, W. F.; *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, 688, 216.
85. Dupont, J.; Meneghetti, M. R.; *Curr. Opin.Coll. Interf. Sci.* 2013, 18, 54.
86. Wasserscheid P., Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
87. Suzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanade, M.; *Journal Of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 16474-16481.
88. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 2441-2452.
89. Saha, S.; Mandal, P. K.; Samanta, A., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6, 3106-3110.
90. Fletcher, K. A.; Storey, I. A.; Hendricks, A. E.; Pandey, S., *Green Chemistry* **2001**, 3, 210-215.
91. Dupont, J., de Souza, R. F.; Suarez, P.A. Z., *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3667-3691.
92. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J., *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 255, 207-209.
93. Sheldon, R., Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications* **2001**, 23, 2399-2407.
94. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *Quimica Nova* **2001**, 24, 830-837.
95. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F.; *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2000**, 11, 293-297.
96. Dupont, J., *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2004**, 15, 341-350.
97. Scholten, J. D.; Leal, B. C.; Dupont, J.; *ACS Catal.* **2012**, 2, 184.
98. Dupont, J.; Scholten, J. D.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780.
99. Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley, Weinheim, **2008**.

100. Migowski, P.; Dupont, J.; *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
101. Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J.; *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, *301*, 193.
102. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Marais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B*, 2006, *110*, 13011.
103. Machado, G.; Scholten, J. D.; Vargas, T.; Teixeira, S. R.; Ronchi, L. H.; Dupont, J.; *Int. J. Nanotechn.* 2007, *4*, 541.
104. Scholten, J. D.; Ebeling, G.; Dupont, J.; *Dalton Trans.* 2007, 5554.
105. Pensado, A. S.; Padua, A. A. H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, DOI: 10.1002/anie.201103096.
106. Cassol, C. C.; Eberling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* 2006,*348*, 243-248.
107. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B.; *Thermochim. Acta* **2000**, *357–358*, 97-102.
108. Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404-1412.
109. Nguyen, H. L.; Howard, L. E. M.; Giblin, S. R.; Tanner, B. K.; Terry, I.; Hughes, A. K.; Ross, I. M.; Serres, A.; Burckstummer, H.; Evans, J. S. O.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5136-5143.
110. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A.; *Science* **2000**, *287*, 1989-1992.
111. Easterday, R.; Sanchez-Felix, O.; Stein, B. D.; Morgan, D. G.; Pink, M.; Losovyj, Y.; Bronstein, L. M.; *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24769-24775.
112. Lartigue, L. ; Long, J.; Dumail, X.; Nikitenko, S. I.; Cau, C.; Guari, Y.; Stievano, L.; Sougrati, M. T.; Guérin, C.; Sangregorio, C.; Larionova, J.; *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*.
113. Bean, C.P. e Livingston, J.D.; *J.Appl. Phys.* 30, 120, **1959**.
114. Liu, Z.; Yu, C.; Rusakova, I. A.; Huang, D.; Strasser, P.; *Top. Catal.* 2008, *49*, 241-250.
115. Fiorani, D., *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles Springer*,**2005**. 239.
116. Zysler, R.D.; Romero, H.; Ramos, C.A.; De Biasi, E.; Fiorani, D., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 266, 233, **2003**.

117. Adzic, R. R.; Wang, J. X.; Ocko, B. M.; McBreen, J. EXAFS, XANES, SXS, in: Vielstich, W.; Gastainger, H. A. (Ed.) *Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and applications*. New York: John Wiley, **2003**. P. 279-300.
118. Koningsberger, D. C.; Prins, R. X-Ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. New York: John Wiley, 1998. P. 3-51
119. Smit E. de.; Weckhuysen, B. M.; *Chem. Soc. Rev.*, **2008**. 37, 2758-2781;
120. Steynberg, A. P.; Espinoza, R. L.; Jager, B.; Vosloo, A. C., *Applied Catalysis A: General*. **1999**. 186, 41-54.
121. a) Tihay, F.; Pourroy, G.; Richard-Plouet, M.; Roger, A. C.; Kiennemann, A.; *Applied Catalysis A: General*. **2001**. 206, 29-42; b) Hadadzadeh, H.; Mirzaei, A. A.; Morshedi, M.; Raeisi, A.; Feyzi, M.; Rostamizadeh, N.; *Pet. Chem.*, **2010**. 50, 78-86; c) Zhu, M.; Wachs, I. E.; *ACS Catalysis*. **2016**. 6, 722-732.
122. a) Schanke, D.; Vada, S.; Blekkan, E. A.; Hilmen, A. M.; Hoff, A. Holmen, A.; *J. Catal.*, **1995**. 156, 85-95; b) Jacobs, G.; Das, T. K.; Zhang, Y.; Li, J.; Racollet, G.; Davis, B. H.; *Applied Catalysis A: General*. **2002**. 233, 263-281.
123. a) Cao, N.; Su, J.; Luo, W.; Cheng, G.; *Catal. Commun.*, **2014**. 43, 47-51; b) Rachiero, G. P.; Demirci, U. B.; Miele, P.; *Int. J. Hydrogen Energy*. **2011**. 36, 7051-7065; c) Wang, H.; Zhou, W.; Liu, J.-X. ; Si, R.; Sun, G.; Zhong, M.-Q.; Su, H.-Y.; Zhao, H.-B.; Rodriguez, J. A.; Pennycook, S. J.; Idrobo, J.-C.; Li, W.-X.; Kou, Y.; Ma, D. .; *Journal of the American Chemical Society*. **2013**. 135, 4149-4158.
124. Wang, H.; Zhou, W.; Liu, J.X.; Si, R.; Sun, G.; Zhong, M. Q.; Su, H-Y.; Zhao, H. B.; Rodriguez, J. A.; Pennycook, S. J.; Idrobo, J. C.; Li, W. X.; Kou, Y.; Ma, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4149-4158.
125. Fan, X. B.; Tao, Z. Y.; Xiao, C. X.; Liu, F.; Kou, Y.; *Green Chem.*, **2010**, 12, 795-797.
126. Suo, H.; Wang, S.; Zhang, C.; Xu, J.; Wu, B.; Yang, Y.; Xiang, H.; Li, Y. W.; *Journal of Catalysts*, **2012**, 286, 111-123.