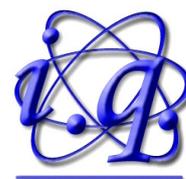




UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE CATÁLISE MOLECULAR



***NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Co/Pt
PREPARADAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS
E APLICAÇÃO EM PROCESSO FISCHER TROPSCH***

Dagoberto de Oliveira Silva

Químico Industrial

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Orientador:

Prof. Dr. Jairton Dupont

Coorientador:

Prof. Dr. Günter Ebeling

Porto Alegre, Setembro de 2013

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 09/2008 e 09/2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont e Co-orientação do Professor Doutor Günter Ebeling. A tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky
(FURG)

Profa. Dra. Giovanna Machado
(CETENE)

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
(UFRGS)

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira
(UFRGS)

Prof. Dr. Jairton Dupont
(Orientador)

Prof. Dr. Günter Ebeling
(Co – Orientador)

Dagoberto de Oliveira Silva

Dedicatória

Aos meus Pais Júlio e Véra,
pelos ensinamentos sobre ética
e pelo enorme carinho.
Aos meus Irmãos, pelo apoio
e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Jairton Dupont pelos recursos e infraestrutura, e pela liberdade com que permitiu a execução do trabalho.
- Ao Prof. Günter Ebeling pelos conhecimentos transmitidos e pela orientação.
- Ao Prof. Henri S. Schrekker, pela colaboração e amizade.
- Ao Prof. Sérgio Texeira e à Dra. Giovanna Machado pela cooperação.
- Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular, pela convivência e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao Elízeo A. Lissner e Alan Kauling pelas análises de microscopia.
- Aos professores e funcionários do instituto de química da UFRGS.
- Aos demais amigos dos laboratórios do prof. Adriano, Prof. Henri, Prof. Roberto e do Prof. Paulo, pela amizade e apoio.
- À CNPQ pela bolsa concedida e à PETROBRAS pelo apoio financeiro.
- À Larissa N. Carli pela paciência, companheirismo e correção do manuscrito.
- A todos demais que colaboraram de forma direta ou indiretamente para elaboração do trabalho.

Índice

1. Introdução	20
2. Objetivos	23
3. Revisão bibliográfica	24
3.1. Processo Fischer Tropsch	24
3.1.1. Mecanismos de reação do Processo Fischer Tropsch	26
3.1.1.1. Mecanismo via carbeno	27
3.1.1.2. Mecanismo via inserção de CO	29
3.1.1.3. Mecanismo via hidroxicarbeno	31
3.1.2. Reação gás – água	32
3.1.3. Seletividade de produtos	33
3.1.4. Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)	33
3.2. Nanopartículas de metais de transição	41
3.2.1 Líquidos iônicos imidazólio como agentes estabilizantes de nanopartículas	44
3.3. Efeitos de promoção em reações FT	47
3.3.2. Promotores eletrônicos	49
3.3.3. Efeitos sinérgicos de promoção	50
3.3.4. Platina como promotor em catalisadores de Cobalto	52
4. Parte experimental	64
4.1. Métodos Gerais	64
4.2. Síntese dos líquidos iônicos	64
4.2.1. Síntese do metanosulfonato de 1-alkil-3-metilimidazólio	64
4.2.1.1. Síntese do metanosulfonato de <i>n</i> -butila	64
4.2.1.2. Síntese do metanosulfonato do 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI.CH ₃ SO ₃)	65
4.2.2. Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI.N(CF ₃ SO ₃) ₂)	65
4.2.3. Síntese do Hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI.PF ₆)	66

4.3.	Síntese do precursor $Pt_2(dba)_3$ _____	66
4.4.	Síntese de nanopartículas de Co/Pt _____	67
4.5.	Caracterização das nanopartículas de Co/Pt _____	68
4.5.1	Difração de raios - x (DRX) _____	68
4.5.2.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) _____	68
4.5.3.	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios - x (XPS) _____	69
4.5.4.	Espectroscopia de Absorção de raios - x (XAS) _____	69
4.5.4.1.	Estrutura Fina de absorção de raios - x (EXAFS) _____	69
4.5.5.	Medidas de magnetização _____	70
4.6.	Teste de Redução Termoprogramada (TPR) _____	70
4.6.1.	Redução termoprogramada de nanopartículas de Co/Pt ____	71
4.7.	Testes catalíticos _____	71
4.7.1.	Atividade catalítica _____	73
4.7.2.	Cinética _____	73
4.8.	Cromatografia gasosa (GC) _____	74
5.	Resultados e discussão _____	75
5.1.	Síntese de nanopartículas _____	75
5.2.	Análise das nanopartículas por DRX _____	75
5.2.1.	Refinamento de Rietveld _____	79
5.3.	Microscopia eletrônica de transmissão _____	81
5.4.	Espectroscopia de fótoelétrons induzidos por raios - x (XPS) ____	83
5.4.1.	Análises de XPS _____	88
5.5.	Espectroscopia de Absorção de Raios - x (XAS) _____	94
5.5.1.	Estrutura Fina Estendida de Absorção de raios - x (EXAFS) 96	
5.5.2.	Análises de EXAFS _____	99
5.6.	Medidas de magnetismo _____	103
5.7.	Temperatura de redução termoprogramada _____	107
5.8.	Estudos catalíticos para Reação Fischer Tropsch _____	111

5.9. Estudo Cinético _____	120
6. Conclusões _____	129
7. Referências _____	132

Índice de Figuras

Figura 1: Espécies quimisorvidas na superfície do catalisador durante o processo FT. Adaptada da referência ⁴¹ .	26
Figura 2: Mecanismo proposto para reações FT via carbeno (R = H, alquil). Figura adaptada da referência ⁴³ .	28
Figura 3: Mecanismo proposto para reações FT via inserção de CO (R = H, alquil). Figura adaptada da referência ⁴³ .	30
Figura 4: Mecanismo proposto para reações FT via formação de hidroxicarbeno (R = H, alquil). Figura adaptada da referência ⁴³ .	31
Figura 5: Mecanismo proposto para reação gás – água via formação de ácido fórmico. Figura adaptada da referência ⁴⁵ .	32
Figura 6: Redução do catalisador via CO. Figura adaptada da referência ⁴⁵ .	33
Figura 7: Propagação da cadeia no processo de polimerização, onde k_p é a constante de propagação e k_t é a constante de terminação da cadeia.	34
Figura 8: Distribuição de produtos em função da probabilidade de crescimento da cadeia (α), calculada pela Equação 2.	35
Figura 9: Mecanismo para reações de crescimento da cadeia: A) Modelo clássico ASF; B) Várias probabilidades de terminação da cadeia; C) Formação de parafinas e olefinas com a possibilidade de readsorção das olefinas. Figura adaptada da referência ⁵⁴ .	36
Figura 10: Distribuição ASF; reação FT catalisada por Co/Al ₂ O ₃ (15% m/m), utilizando Ru (1% m/m) como promotor. A) variação de temperatura e B) variação de pressão. Figura adaptada da referência ⁵⁵ .	36
Figura 11: Distribuição ASF para reações FT catalisadas por Fe e Co. Condições reacionais: P(H ₂) = 5 bar, P(CO) = 2 bar, T = 220 °C. Figura adaptada da referência ⁵⁶ .	37
Figura 12: A) Comparação da distribuição ASF antes (◆) e depois (■) da adição de eteno na reação FT. B) Efeito da adição de eteno na probabilidade α e na fração de hidrocarbonetos leves (μ_1) (Catalisador de Co, T = 220 °C, P(H ₂) = P(CO) = 1 bar. Figura adaptada da referência ⁵⁶ .	38
Figura 13: Dependência da probabilidade de crescimento com a pressão de H ₂ e CO. A) Catalisador: Co-ZrO ₂ , P(H ₂) = 3 bar, T = 220°C. B) Catalisador: Co-ZrO ₂ , P(CO) = 2 bar, T = 220°C. Figura adaptada da referência ⁵⁶ .	39

Figura 14: Efeito na distribuição ASF provocado pela promoção de catalisadores de Fe com KO/K ₂ CO ₃ . Fe(0) e Fe(2% de K ₂ CO ₃), T = 220 °C, P(H ₂) = 5 bar, P(CO) = 2,5 bar. α = probabilidade de crescimento, f = fração dos produtos. Figura adaptada da referência ⁴³	40
Figura 15: Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b), e aglomerado metálico (c). Figura extraída da referência ⁶⁹	43
Figura 16: Pré-organização do líquido iônico. Figura adaptada da referência ⁹⁶	45
Figura 17: Esquema simplificado mostrando os ânions (esferas) acomodados entre os canais formados pelos cátions 1,3-dialquilimidazólio. Figura adaptada da referência ⁷⁶	45
Figura 18: Modelo de estabilização de nanopartículas metálicas por líquido iônico. Figura adaptada da referência ²⁵	46
Figura 19: Promotor favorecendo a dispersão do catalisador. Figura adaptada da referência ¹¹	47
Figura 20: Transferência de hidrogênio favorecida pelo promotor. Figura adaptada da referência ¹¹	48
Figura 21: Utilização de promotor para evitar a oxidação do catalisador pelo suporte. Figura adaptada da referência ¹¹	48
Figura 22: Formação de interface entre o suporte e o catalisador. Figura adaptada da referência ¹¹	49
Figura 23: Promotores eletrônicos: A) interação do promotor com sítios ativos do catalisador. B) promotor e catalisador formando liga metálica. Figura adaptada da referência ¹¹	49
Figura 24: Efeito sinérgico: hidrogenação de substrato favorecida pelo promotor. Figura adaptada da referência ¹¹	50
Figura 25: Efeito sinérgico: A) adsorção de contaminantes de catalisador, pelo promotor. B) deslocamento de equilíbrio na reação gás-água. Figura adaptada da referência ¹¹	51
Figura 26: 1) Temperatura de redução da Pt (a), Co (b) e CoPt (c); 2) Formação de coque em diferentes catalisadores Co / Pt. Figura adaptada da referência ¹⁰³	53
Figura 27: Nanopartículas de CoPt ₃ ; 1,5 nm (a); 3,8 nm (b); 6,2 nm (c); DRX de	

<i>nanopartículas de CoPt₃ de 4 nm (d); nanopartículas organizadas (2,6 e 4,5 nm) (e); cristal de CoPt₃ (f). Figuras adaptadas da referência¹⁰⁶</i>	55
Figura 28: <i>Síntese de nanopartículas de Co@Pt (1) e Co_xPt_y (2). Figura adaptada da referência¹⁰⁷</i>	56
Figura 29: <i>Nanopartículas de CoPt₃, 1,8 nm de diâmetro. Figura adaptada da referência¹⁰⁷</i>	56
Figura 30: <i>Nanopartículas Co@Pt, 6,3 nm de diâmetro. Figura adaptada da referência¹⁰⁷</i>	57
Figura 31: <i>Curva de histerese (T = 5K); H_c = 330 Oe para nanopartículas de Co@Pt (a) e H_c = 6900 Oe para CoPt₃ (b). Figura adaptada da referência¹⁰⁷</i>	58
Figura 32: <i>Nanopartículas Pt@Co (a); histograma de distribuição de tamanho, 7,5 nm (b); imagem de alta resolução da nanopartícula (c). Figura adaptada da referência¹⁰⁸</i>	58
Figura 33: <i>Nanopartículas de Co_{0,5}Pt_{0,5} com 4 nm de diâmetro estabilizadas com PVP. Figura adaptada da referência¹⁰⁹</i>	59
Figura 34: <i>Estudo de XPS ex situ (a) atmosfera redutora de H₂ e (b) atmosfera oxidante de CO/O₂; (c) migração de Co²⁺ para borda da partícula em pressões de O₂. Figura adaptada das referências¹¹⁰</i>	60
Figura 35: <i>Seletividade de CH₄ na hidrogenação de CO₂. 1) Co 10,5 nm (PVP); 2) Co 10 nm (ácido oleico); 3) CoPt 11 nm (oleilamina); 4) CoPt 4 nm (PVP). Figura adaptada da referência¹¹¹</i>	60
Figura 36: <i>Nanopartículas de Co/Pt (10/1) preparadas pela co-redução de Co(acac)₂ e K₂PtCl₄ (a); histograma da distribuição de tamanho (b). Figura adaptada da referência¹⁹</i>	61
Figura 37: <i>Nanopartículas de Co/Pt (10/1) preparadas pela redução de Co(acac)₂ sobre nanopartículas de Pt (a); histograma de distribuição de tamanho (b). Figura adaptada da referência¹⁹</i>	61
Figura 38: <i>Comparação da distribuição de produtos de reação FT com os diferentes catalisadores (a); Distribuição ASF utilizando nanopartículas Co/Pt (10/1) preparadas pela co-redução (b). Figura adaptada da referência¹⁹</i>	62
Figura 39: <i>Líquidos iônicos derivados do 1-butil-3-metilimidazólio</i>	64
Figura 40: <i>Micro Reator CatLab[®] - Hiden Analytical</i>	71

Figura 41: QIC 20° - Hiden Analytical.....	71
Figura 42: DRIFT (Harrick High Temperature Reaction Chamber)	72
Figura 43: Princípio do estudo cinético aplicado para reações FT. Figura adaptada da referência ¹¹⁴	73
Figura 44: Esquema da dedução da Lei de Bragg.....	76
Figura 45: Difratoograma de raios - x obtido das nanopartículas de CoPt ₃ preparadas em BMI.N(Tf) ₂ ; diâmetro médio obtido de 5,6 nm. Os sinais identificados com * são referentes ao precursor de cobalto ¹¹⁷	77
Figura 46: Estrutura cristalina CFC do CoPt ₃ (JCPDS 29-0499); esferas escuras representam os átomos de Co e esferas claras os átomos de Pt, a) bidimensional, b) tridimensional.....	78
Figura 47: Difratoograma de raios - x obtido das nanopartículas de CoPt ₃ /Pt preparadas em BMI.PF ₆	78
Figura 48: Difratoograma simulado ajustado ao difratograma experimental das nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF ₆	80
Figura 49: Micrografia das nanopartículas de CoPt ₃ preparadas em BMI.N(Tf) ₂ e histograma de distribuição de tamanho.	81
Figura 50: HRTEM das nanopartículas de CoPt ₃ preparadas em BMI.N(Tf) ₂ . Em destaque a transformada de Fourier para os planos (111) e (220).	82
Figura 51: Micrografia das nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF ₆ e histograma de distribuição de tamanho.	83
Figura 52: Representação dos níveis energéticos atômicos no processo de fotoemissão. Figura adaptada da referência ¹³⁰	84
Figura 53: Representação dos sinais no espectro de XPS.	85
Figura 54: Curva universal do livre caminho médio inelástico em função da energia cinética para diferentes elementos. Figura adaptada da referência ¹³²	86
Figura 55: Probabilidade de escape elástico de fotoelétrons em função da profundidade da análise. Os valores referem-se à probabilidade de escape do fotoelétron no intervalo de uma unidade λ onde o valor se encontra. Figura adaptada da referência ¹³³	87
Figura 56: Esquema simplificado do experimento de XPS mostrando os ângulos θ do detector em relação a normal à superfície (n). Em ângulos menores (θ ₂), aumenta a profundidade da amostra analisada.	87

Figura 57: Espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF ₆ , antes do sputtering.....	88
Figura 58: Espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF ₆ após sputtering.....	89
Figura 59: a) espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt e b) representação da disposição dos átomos de cobalto (esferas azuis) e platina (esferas vermelhas) na partícula. Figura adaptada da referência ¹¹¹	90
Figura 60: Espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF ₆ após o processo de sulfetação.....	91
Figura 61: Espectro de XPS das nanopartículas de Co/Pt sulfetadas após processo de sputtering.....	92
Figura 62: Figura representando o rearranjo atômico em nanopartículas de Co/Pt (Pt – vermelho, Co – azul, O – verde) A) nanopartícula em atmosfera de H ₂ e espectro de XPS na região 4f da Pt. B) nanopartícula em atmosfera de O ₂ , formando CoO na camada mais externa da partícula e espectro de XPS na região 4f da Pt com menor intensidade. Figura adaptada da referência ¹¹⁰	93
Figura 63: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios - x (borda K do Se) e transições eletrônicas características.	95
Figura 64: Esquema ilustrando o processo de absorção de raios - x. a) absorção do fóton incidente por um átomo isolado, emitindo um fotoelétron e o espectro de absorção correspondente. B) retroespalhamento da onda emergente do átomo vizinho e o espectro de absorção correspondente. Figura adaptada da referência ¹³⁶	98
Figura 65: Interpretação dos dados de EXAFS; A) espectro de absorção de raios - x; B) oscilações de EXAFS em termos de $\chi(k)$; C) sinal de EXAFS isolado; D) transformada de Fourier (espaço real).....	99
Figura 66: A) Sinais de EXAFS na borda K do Co para as nanopartículas antes e depois da sulfetação; B) transformada de Fourier correspondente a cada amostra. Os círculos representam os dados experimentais e a linha o ajuste.	100
Figura 67: A) Sinais de EXAFS na borda L ₃ da Pt para as nanopartículas antes e depois da sulfetação; B) transformada de Fourier correspondente a cada amostra. Os círculos representam os dados experimentais e a linha o ajuste.	102
Figura 68: Curva de histerese para nanopartículas de CoPt ₃	106

Figura 69: Curva de histerese para nanopartículas de CoPt ₃ /Pt.	107
Figura 70: TPR para nanopartículas CoPt ₃	108
Figura 71: Deconvolução dos sinais de TPR para nanopartículas de CoPt ₃	109
Figura 72: TPR para nanopartículas CoPt ₃ /Pt.	111
Figura 73: Espectro de IV após 16 h de reação FT.	112
Figura 74: Distribuição de produtos, fase líquida, para reação FT catalisada por CoPt ₃	114
Figura 75: Distribuição ASF para reação FT catalisada por CoPt ₃	115
Figura 76: Espectro de IV após 16 h de reação FT, utilizando CoPt ₃ /Pt como catalisador.	116
Figura 77: Adsorção de eteno: I) espécie vinílica, II) etilidino, III) etilideno. Figura adaptada da referência ¹⁵³	117
Figura 78: Distribuição de produtos, fase líquida, para reação FT catalisada por CoPt ₃ /Pt.	118
Figura 79: Distribuição ASF para reação FT catalisada por CoPt ₃ /Pt.	119
Figura 80: Espectro de RMN (¹³ C) durante a hidrogenação de ¹³ CO catalisada por Ru/SiO ₂ . Figura adaptada da referência ¹⁵⁵	121
Figura 81: Início da reação FT catalisada por nanopartículas CoPt ₃ , íons detectados: CH ₄ (m/z = 16), CO ₂ (m/z = 44), C ₂₊ (m/z = 27), CO + C ₂ (m/z = 28) e H ₂ (m/z = 2).	123
Figura 82: Reação FT catalisada por nanopartículas CoPt ₃ , íons detectados: CH ₄ (m/z = 16), CO ₂ (m/z = 44), C ₂₊ (m/z = 27), CO + C ₂ (m/z = 28) e H ₂ (m/z = 2).	124
Figura 83: Início da reação FT catalisada por nanopartículas CoPt ₃ /Pt, íons detectados: CH ₄ (m/z = 16), CO ₂ (m/z = 44), C ₂₊ (m/z = 27), CO + C ₂ (m/z = 28) e H ₂ O (m/z = 18). .	126
Figura 84: Reação FT catalisada por nanopartículas CoPt ₃ /Pt, íons detectados: CH ₄ (m/z = 16), CO ₂ (m/z = 44), C ₂₊ (m/z = 27), CO + C ₂ (m/z = 28) e H ₂ (m/z = 2).	127

Lista de abreviaturas

Å – angström

A – área

acac – acetil acetato

ASF – Anderson Schulz Flory

BMI – cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

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

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

BMI.N(Tf)₂ - líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

°C – graus Celsius

C_α, C_β – espécies ativas de carbono adsorvidas no catalisador

C_γ - espécies inativas de carbono adsorvidas no catalisador

CG – Cromatografia Gasosa

CG-EM - cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

cm – centímetros

C_n – seletividade de produtos FT

Cp – ciclopentadieno

CTK – *Chemical Transient Kinetics*

d – distância interplanar (Difração de raios - x)

dba – dibenzilidenoacetona

D_c – diâmetro crítico

DRX – Difração de raios - x

EXAFS – Estrutura fina estendida de absorção de raios - x

μ_0 : absorção do átomo absorvedor isolado

μ : coeficiente de absorção atômica para energia E

k: vetor de onda do fotoelétron

ψ : defasagem total produzida no processo de retroespalhamento

R: distância ao átomo absorvedor ao átomo vizinho

$f(\pi, \mathbf{k})$: amplitude do retroespalhamento

N: número de átomos vizinhos

$h\nu$: energia do fóton incidente

E_b – Energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi
 E_F – Nível de Fermi
 E_K – energia cinética do elétron
 E_v – nível de vácuo
FEFF – programa para cálculo da amplitude de espalhamento de defasagem utilizado para análise de medidas de XAS
FID – detector de ionização por chama
FT – Fischer Tropsch
g – gramas
H – campo magnético
 H_C – campo coercivo
HDA – Hexadecelamina
hfac – Hexafluoro acetilacetato
IFEFFIT – programa para análises de EXAFS
IMFP – livre caminho médio inelástico
IV – infravermelho
K – constante
 k_B – constante de Boltzman
 K_t – energia térmica
L – litros
ln – logaritmo neperiano
log – logaritmo
m – metros
MET-HR – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
mm - milímetros
 M_r – magnetização remanescente
min. – minutos
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
nm – nanômetros
NTCs – nanotubos de carbono
 O_e – oerst
 PF_6 – ânion hexafluorofosfato
PVP – polivinil pirrolidona
RDF – função de distribuição radial

RMN – Ressonância Magnética Nuclear
s – segundos
SEM – *Secondary Electron Multiplier*
sen – seno
SIM – *Single Ion monitoring*
SSITK - *Steady-State Isotopic Transient Kinetics*
 τ – tempo de relaxação
 T_B – temperatura de bloqueio
 t_m – tempo de medida
TCD – detetor por condutividade térmica
THF – Tetrahidrofurano
TPDA – Ácido tetradecil fosfônico
TPR – Temperatura Programada de Redução
u.m.a. – Unidade de massa atômica
V – volume
 V_C – volume crítico
XANES – Espectroscopia de Absorção de raios - x próximo à borda
XAS – Espectroscopia de Absorção de raios - x
XAFS – Estrutura Fina se Absorção de raios - x
XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por raios - x
 α_1 e α_2 – probabilidade de crescimento da cadeia
 λ – comprimento de onda
 ϕ_a – função trabalho do analisador
 ϕ_s – função trabalho da amostra

Resumo

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de cobalto e platina, estabilizadas por líquidos iônicos, para aplicação como catalisadores em reações de hidrogenação de monóxido de carbono (Reação Fischer-Tropsch) para produção de hidrocarbonetos.

A formação das nanopartículas bimetálicas foi realizada pela hidrogenação dos precursores de cobalto (Cobaltoceno) e platina (Pt_2dba_3) dissolvidos em líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio. A hidrogenação resultou em nanopartículas magnéticas de CoPt_3 com tamanho médio de 7,3 nm utilizando o líquido iônico BMI.N(Tf)_2 e nanopartículas magnéticas de CoPt_3/Pt com tamanho médio de 7,2 nm utilizando o líquido iônico BMI.PF_6 .

Análises de redução a temperatura programada comprovaram que a presença da platina diminuiu a temperatura de redução do cobalto. Para nanopartículas de CoPt_3 a temperatura de redução foi de aproximadamente 215 °C enquanto que para as nanopartículas de CoPt_3/Pt a temperatura de redução foi de aproximadamente 125 °C.

Os testes catalíticos para reações de FT foram realizados utilizando uma célula de DRIFT (*Harrick high temperature reaction chamber*) como reator batelada, com pressão constante de 20 bar de uma mistura padrão de hidrogênio e monóxido de carbono ($\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$) e temperatura de 230 °C. As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas após 16 h de reação, e os produtos formados foram analisados por cromatografia gasosa.

As análises por cromatografia apresentaram distribuição de produtos diferentes entre as nanopartículas. A distribuição de produtos formados na reação FT, utilizando nanopartículas de CoPt_3 , apresentou 70% de hidrocarbonetos pesados ($\alpha_1 = 0,52$, $\alpha_2 = 0,72$). Utilizando as nanopartículas de CoPt_3/Pt a formação de hidrocarbonetos pesados foi de apenas 44% ($\alpha_1 = 0,60$, $\alpha_2 = 0,67$). A maior quantidade de produtos leves foi atribuída ao mecanismo de reação via inserção de carbenos, favorecido pela maior quantidade de platina em nanopartículas de CoPt_3/Pt . A presença de carbenos na superfície do catalisador foi comprovada por análises de espectroscopia no infravermelho após 16h de reação.

Estudos de cinética transiente comprovaram a formação de espécies ativas de carbono na superfície das nanopartículas logo no início da reação, porém as nanopartículas de CoPt₃/Pt exibiram um processo lento de ativação quando comparadas as nanopartículas de CoPt₃. Para ambos os casos a obtenção das condições para o estado-estacionário da reação foram alcançadas em aproximadamente 40 min de reação.

Portanto, foi comprovado que a platina diminui a temperatura de redução do cobalto em nanopartículas bimetálicas. Também pôde-se observar que a platina favorece o mecanismo via inserção de carbenos na reação FT aumentando a quantidade de produtos leves.

Abstract

This work describes the synthesis and characterization of cobalt and platinum bimetallic nanoparticles stabilized by ionic liquid for the synthesis of hydrocarbons by Fischer Tropsch reaction.

The formation of bimetallic nanoparticles was performed by hydrogenation of cobalt and platinum precursors (cobaltocene and Pt₂dba₃) dissolved in imidazolium ionic liquids. The hydrogenation resulted in magnetic CoPt₃ nanoparticles with average size of 7.3 nm when BMI.N(Tf)₂ was used and magnetic CoPt₃/Pt nanoparticles with average size of 7.2 nm when using BMI.PF₆.

The results from temperature programmed reduction analysis indicated that the platinum appreciably lowered the reduction temperature of cobalt. For CoPt₃ nanoparticles the reduction temperature was approximately 215 °C and for CoPt₃/Pt nanoparticles the reduction temperature was approximately 125 °C.

Catalytic tests for the Fischer-Tropsch reaction were performed using a DRIFT cell (Harrick high temperature reaction chamber) as a batch reactor under controlled temperature and constant pressure (20 bar of a H₂/CO mixture, 2/1 molar ratio). The infrared analysis was performed after 16 h of reaction, and the products were analyzed by gas chromatography (GC). The GC results showed different product distributions and different growth probability for the nanoparticles. The use of CoPt₃ nanoparticles resulted in the formation of 70% of C₁₁₊ hydrocarbons ($\alpha_1 = 0.52$, $\alpha_2 = 0.72$). When using CoPt₃/Pt, the formation was only 44% of C₁₁₊ hydrocarbons ($\alpha_1 = 0.60$, $\alpha_2 = 0.67$). These differences of product distributions were attributed to favor carbene insertion mechanism when using CoPt₃/Pt nanoparticles in FT reaction.

The chemical transient kinetics analysis proved the formation of atomic carbon reactive species on metal surfaces of both nanoparticles. However CoPt₃/Pt nanoparticles presented a slow activation process when compared with CoPt₃. The conditions for steady-state were achieved in approximately 40 min of FT reaction for both nanoparticles.

Therefore, the presence of platinum appreciably lowered the reduction of cobalt in bimetallic nanoparticles and favor the carbene insertion mechanism in FT reaction.

1. Introdução

A demanda crescente de matéria prima para produtos químicos está conduzindo uma importante mudança na utilização e exploração de recursos minerais. Novas fontes de combustíveis, antes consideradas inviáveis economicamente, como gás de xisto (*shale gas*)¹⁻², hidratos de gás e gás de síntese proveniente da gaseificação do carvão *in situ* (*Underground Gaseification of Coal – UGC*)³ são consideradas como soluções para suprir a demanda mundial de energia. Para isso novas tecnologias são continuamente estudadas visando o melhor aproveitamento destas fontes.

Sabendo que os produtos de extração destas fontes estão na forma de gás, o principal desafio é a estocagem e transporte deste combustível, em função do grande volume que o mesmo ocupa. Desta forma, o desenvolvimento de novas tecnologias para a extração destas fontes visa à transformação desta matéria prima no próprio local de extração pelo processo *Gas to Liquid* (GTL)⁴. Sendo assim os produtos poderiam ser estocados e transportados de forma mais econômica e segura.

A reação Fischer-Tropsch (FT) é considerada uma das mais importantes tecnologias para produção de combustíveis. Utilizando gás de síntese, mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), proveniente da gaseificação do carvão, biomassa ou da reforma catalítica do gás natural, a reação FT caracteriza-se pela possibilidade de produzir hidrocarbonetos utilizados como combustíveis e solventes. Uma das principais características do processo é a possibilidade de produzir hidrocarbonetos com pesos moleculares variados e principalmente isentos de enxofre, podendo minimizar o impacto ambiental⁵.

O interesse de grandes indústrias petroquímicas (SASOL⁶, Chevron⁷, Shell⁸) alavancou o desenvolvimento de novos catalisadores para a reação FT. Nas últimas décadas, diversos estudos apresentaram diferentes catalisadores, suportados ou não⁴. Em síntese, sabe-se que os metais de transição do grupo VIII são os metais mais ativos para hidrogenação de CO, porém somente Ru, Fe, Co e Ni são comercialmente viáveis para utilização industrial⁹⁻¹⁰.

Além dos metais, uma grande variedade de suportes como óxidos inorgânicos (SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂)¹¹⁻¹² e de carbono¹³ (grafite e nanotubos) foram estudados. As principais funções destes suportes são fornecer

resistência mecânica e estabilidade térmica ao catalisador. Além disso, os suportes podem elevar a vida útil do catalisador e aumentar a dispersão do metal, diminuindo a quantidade utilizada do mesmo e conseqüentemente o custo do catalisador¹⁴.

Embora a maioria dos estudos aborde catalisadores monometálicos suportados, existem vários artigos demonstrando o benefício de promotores metálicos (Pt, Pd, Ir) em catalisadores FT convencionais (Co, Fe, Ni)^{4, 15-16}. Estes promotores metálicos são adicionados em pequenas quantidades, como agentes dopantes, para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador¹¹.

Por outro lado os avanços na área de nanotecnologia apresentam partículas metálicas como catalisadores para processo FT, com benefícios singulares da escala nanométrica^{13, 17-18}. Estudos mostram que a atividade e seletividade são influenciadas pelo tamanho das partículas e por suas estruturas cristalinas^{13, 17, 19}, demonstrando a importância do controle da síntese e da estabilização de nanopartículas metálicas.

Assim como promotores são utilizados em catalisadores convencionais, estudos recentes apresentam a adição de promotores também em nanopartículas. Estes promotores podem influenciar na dispersão e no aumento da área superficial do metal, como no caso de utilização de óxidos inorgânicos. Também podem ser utilizados promotores metálicos para facilitar a adsorção dos reagentes ou para aumentar o número de sítios ativos do catalisador¹¹. De qualquer modo, o controle do tamanho e estrutura das nanopartículas, bem como a distribuição dos metais, no caso de promotores metálicos, é de suma importância para o processo.

Dentre os vários métodos de síntese e estabilização de nanopartículas, destacam-se aqueles que utilizam polímeros²⁰, sais de amônio quaternário²¹⁻²² e polioxoânions²³⁻²⁴. Em geral esses estabilizantes impedem a aglomeração das partículas através da indução de forças de repulsão eletrostáticas e/ou estéricas, quando na superfície do metal.

Dentre o grupo dos sais de amônio destacam-se os sais derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio, que apresentam um grande número de estudos relacionados à síntese e estabilização de nanopartículas de metais de transição²⁵. Estes estudos demonstram que a organização das nanopartículas

é dependente da organização do líquido iônico, que por sua vez varia com a temperatura, tamanho do ânion e com a cadeia alquílica do cátion.

Recentemente o Laboratório de Catálise Molecular (Lamoca) publicou estudos com nanopartículas de cobalto, preparadas em diferentes líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio, como promissores catalisadores em reações FT¹⁷⁻¹⁸. Os testes catalíticos demonstraram que a estrutura cristalina e o tamanho da nanopartícula influenciam diretamente na seletividade dos produtos.

Desta forma foi realizado o estudo da influência de um segundo metal na síntese de nanopartículas de cobalto e na atividade catalítica destas nanopartículas bimetálicas em reações FT.

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de cobalto e platina (Co/Pt) preparadas em líquidos iônicos e a aplicação das mesmas em reações Fischer Tropsch.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho de doutorado é a síntese de nanopartículas bimetálicas de cobalto e platina (Co/Pt), utilizando líquidos iônicos como agentes estabilizantes, e o estudo das mesmas em reações de hidrogenação de monóxido de carbono (Reação Fischer Tropsch).

Objetivos específicos:

1 - Sintetizar os líquidos iônicos, BMI.PF₆ e BMI.N(CF₃SO₃)₂ e o precursor de platina, Pt₂(dba)₃, conforme a literatura.

2 - Sintetizar as nanopartículas bimetálicas (Co/Pt).

3 - Caracterizar as nanopartículas utilizando as técnicas: Difração de raios - x de pó (DRX); microscopia eletrônica de transmissão (MET); espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios - x (XPS); espectroscopia de absorção de raios - x (XAS) e redução a temperatura programada (TPR).

4 - Realizar reações Fischer Tropsch para estudar a influência da platina como promotor do catalisador de cobalto.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Processo Fischer Tropsch

Nos últimos anos o processo para hidrogenação de monóxido de carbono tem sido muito estudado e sabe-se que podem ser utilizados vários metais de transição como catalisadores: cobalto, ferro, rutênio, níquel, irídio, platina e paládio^{4, 16}. Esses metais são imobilizados nos mais variados tipos de suportes (sílicas, zeólitas e óxidos), com objetivo de se obter melhores rendimentos e seletividade de produtos¹¹.

O mecanismo aceito para a reação do processo Fischer-Tropsch consiste na polimerização que conduz uma distribuição de produtos com peso molecular diferente²⁶, chamada distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF)^{9, 27-28}. Essa distribuição relaciona o rendimento dos produtos formados pelo número de carbono de cada produto, determinando assim, o grau de probabilidade do crescimento da cadeia carbônica (α) durante a polimerização. Catalisadores com alta probabilidade apresentam uma faixa de produtos que abrange hidrocarbonetos gasosos a hidrocarbonetos com alto peso molecular, apresentando baixa seletividade.

Estudos realizados por Vannice e colaboradores mostram que o peso molecular médio dos hidrocarbonetos produzidos pelo processo FT decresce conforme o catalisador utilizado na seguinte ordem: Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd¹⁰. O cobalto e o ferro normalmente são os mais utilizados por serem economicamente viáveis.

A escolha de catalisadores para o processo industrial leva em consideração vários fatores intrínsecos do metal, como atividade, vida útil, temperatura de reação, resistência mecânica e química (água)^{11, 29-30}.

A Tabela 1 apresenta a diferença entre catalisadores de cobalto (Co) e ferro (Fe). Dentre as características apresentadas, destaca-se a atividade catalítica frente a diferentes proporções de hidrogênio e monóxido de carbono (H₂/CO).

Pode-se dizer que, algumas vezes, as diferentes características tornam os metais complementares. Visando esta complementação entre os catalisadores, diversos autores estudam a mescla de metais³¹⁻³⁵, ou adição de promotores^{11, 36}, em quantidades menores, com objetivo de adquirir catalisadores com resistência e desempenhos catalíticos superiores. Agentes

promotores são dopantes adicionados ao catalisador em pequenas quantidades para melhorar a sua estabilidade, seletividade e/ou atividade.

Estudos demonstram que o número de átomos do metal cataliticamente ativo, bem como sua seletividade, pode ser largamente melhorada pela adição de pequenas quantidades de elementos promotores. Contudo, o papel exato destes promotores, bem como o caso de muitos outros catalisadores heterogêneos, ainda não é muito claro¹¹.

Tabela 1. Comparação de catalisadores de Fe e Co para o processo FT¹⁴

Parâmetros	Cobalto	Ferro
Resistência	Resistente à desativação	Baixa resistência (coque)
α^*	Máx. 0,94	Máx. 0,95
Reação Gás-Água (WGS)	Não é significativa	Significativa
Tolerância a enxofre	<0,1 ppm	<0,2 ppm
Temperatura e Pressão	Pouco flexível influencia na seletividade	Flexível, baixa formação de CH ₄ a altas temperaturas
H ₂ /CO	~ 2	0,5 – 2,5

* Probabilidade de crescimento da cadeia, parâmetro ASF

Ao longo das últimas décadas, um grande número de estudos quanto à obtenção de catalisadores de cobalto para o processo FT foram relatados. Estes estudos indicam que o número de átomos do metal disponíveis na superfície do catalisador determina a atividade do mesmo. Sendo assim, as tentativas para aumentar a atividade catalítica têm-se concentrado em dois aspectos interligados: reduzir a interação metal-suporte (óxido) e aumentar o número de átomos do metal acessíveis para a reação FT^{14, 37}.

3.1.1. Mecanismos de reação do Processo Fischer Tropsch

Embora o processo FT seja conhecido há 80 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido e, por isso, é tema de estudos em diferentes grupos de pesquisa do mundo³⁸⁻⁴⁰. Dentre os mecanismos encontrados na literatura, existem três que são citados mais freqüentemente: mecanismo via carbeno, inserção de monóxido de carbono ou via hidroxycarbeno. A reação do processo FT pode ser considerada como uma reação de polimerização e os mecanismos citados obedecem aos mesmos passos reacionais: 1. adsorção; 2. iniciação da cadeia; 3. crescimento da cadeia; 4. terminação da cadeia; 5. desorção do produto; 6. readsorção para prosseguir a reação^{4, 16}.

Várias espécies intermediárias, resultantes da adsorção de reagentes, são propostas para descrever a iniciação e o crescimento da cadeia. A Figura 1 apresenta espécies observadas na superfície do catalisador durante a reação do processo FT: reagentes adsorvidos (1, 2, 3, 4, 5); intermediários contendo oxigenados (6, 7, 8) e/ou contendo hidrocarbonetos (9, 10, 11, 12)⁴¹.

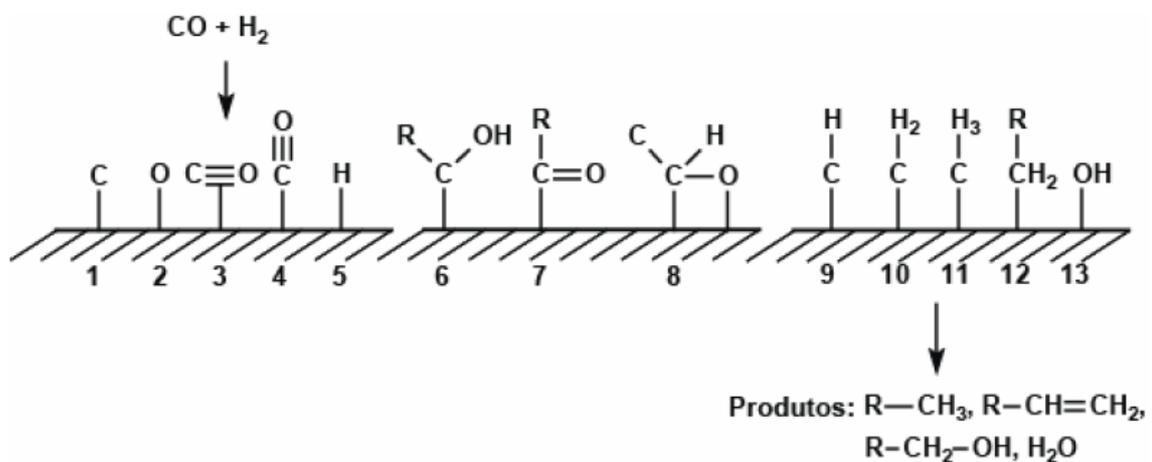


Figura 1: Espécies quimisorvidas na superfície do catalisador durante o processo FT. Adaptada da referência ⁴¹.

3.1.1.1. Mecanismo via carbeno

O mecanismo via carbeno sustenta a idéia de que espécies como CH (9), CH₂ (10) e CH₃ (11) (Figura 1) são formadas pela hidrogenação do carbono após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre pela inserção desses monômeros na ligação metal-carbono (12) (Figura 1)⁴¹. A terminação da cadeia ocorre por β-eliminação, dando origem a olefinas ou pela inserção de um CH₃ ou hidrogênio, formando parafinas (Figura 2).

As olefinas formadas durante a reação podem ser readsorvidas na superfície do catalisador e reagir novamente⁴². Após readsorvidas podem sofrer novas inserções de grupamentos alquila, dando continuidade ao crescimento da cadeia, hidrogenação para formação de parafinas ou serem isomerizadas (Figura 2)⁴³.

A presença de metileno na superfície dos catalisadores de Ru/SiO₂, Co, Ni/SiO₂, Ru/Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃ foi evidenciada por técnicas utilizando marcadores isotópicos. Muitos autores mencionam esse mecanismo no qual a formação de metileno é obtida pela hidrogenação do CO dissociado⁴⁴. Na Tabela 2 encontram-se as reações elementares propostas para a formação de hidrocarbonetos lineares.

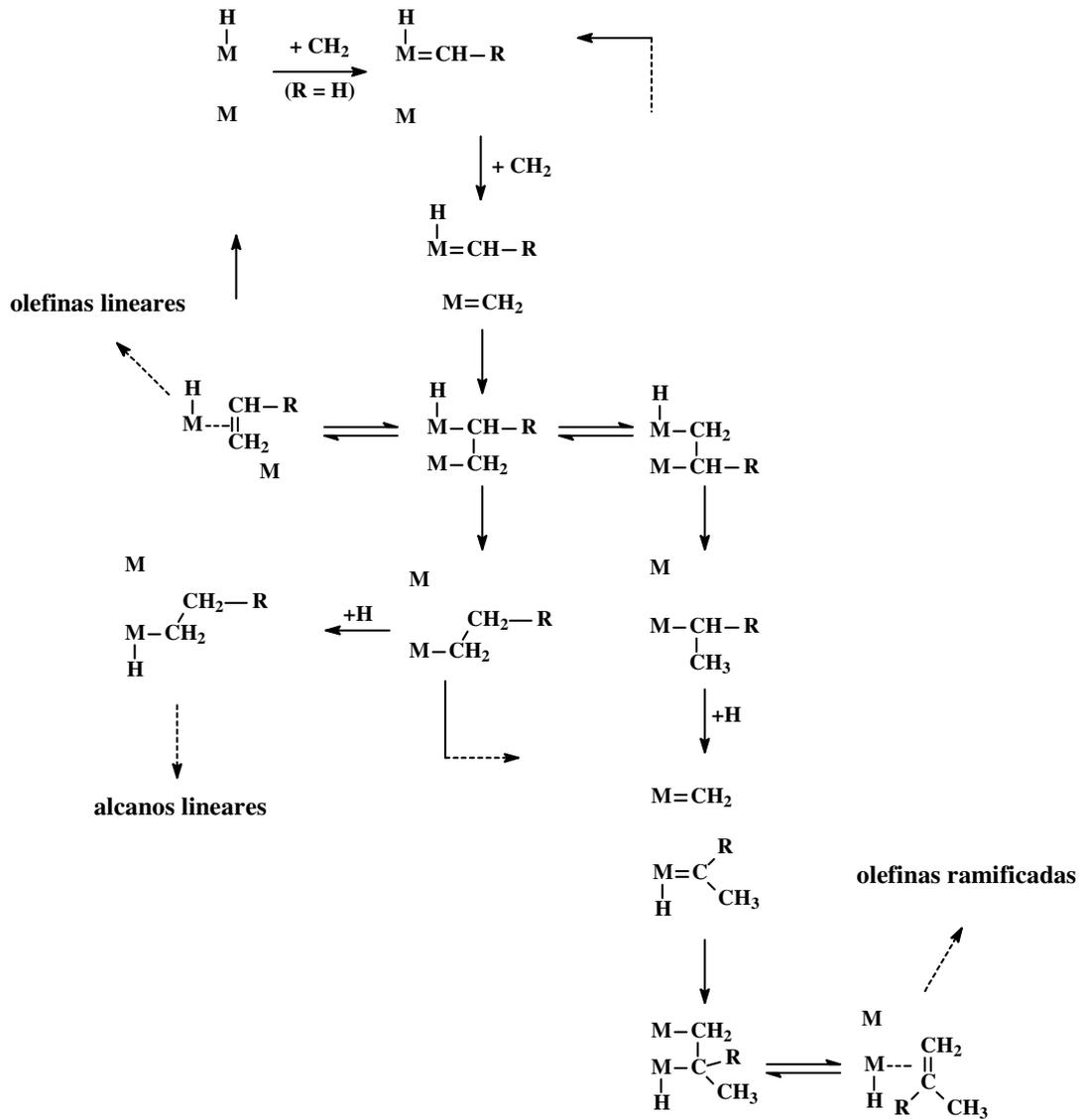


Figura 2: Mecanismo proposto para reações FT via carbeno ($\text{R} = \text{H}$, alquil). Figura adaptada da referência⁴³.

Tabela 2. Mecanismos propostos para processo FT^{39, 45-48}

Adsorção	
1	$\text{CO} + \text{s} \rightleftharpoons \text{COs}$
2	$\text{COs} + \text{s} \rightleftharpoons \text{Cs} + \text{Os}$
3	$\text{H}_2 + 2\text{s} \rightleftharpoons 2\text{Hs}$
Reações na superfície do catalisador	
<i>Formação de água</i>	
4	$\text{Os} + \text{Hs} \longrightarrow \text{HOs} + \text{s}$
5	$\text{HOs} + \text{Hs} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{s}$
ou	$\text{Os} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{s}$
<i>Começo da cadeia</i>	
6	$\text{Cs} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CHs} + \text{s}$
7	$\text{CHs} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s} + \text{s}$
8	$\text{CH}_2\text{s} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{s} + \text{s}$
ou	$\text{COs} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CHOHs}$
	$\text{CHOHs} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s} + \text{H}_2\text{O}$
<i>Metanação</i>	
9	$\text{CH}_3\text{s} + \text{CH}_2\text{s} \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{s}$
<i>Crescimento da cadeia</i>	
10	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{s} + \text{CH}_2\text{s} \longrightarrow \text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3}\text{s} + \text{s}$
<i>Hidrogenação - parafinas</i>	
11	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{s} + \text{Hs} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2\text{s}$
<i>β – dehidrogenação - olefinas</i>	
12	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{s} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Hs}$

3.1.1.2. Mecanismo via inserção de CO

Este mecanismo foi primeiramente proposto por Picheler e Schulz em 1970⁴⁹. Com base em complexos organometálicos, o mecanismo adota a ideia que o crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonílico na ligação metal-alquila⁵⁰.

Assim como no mecanismo via carbeno, o crescimento da cadeia carbônica inicia pela formação do grupo :CH_2 pela hidrogenação do CO adsorvido. A terminação da cadeia pode ocorrer pela conversão de um intermediário aldeídico a alcoolato o qual pode perder um hidrogênio por ativação $\beta\text{-CH}$, obtendo um grupamento hidroxila e uma olefina. Em menor quantidade o alcoolato pode ser convertido em seu respectivo álcool (Figura 3)⁴³.

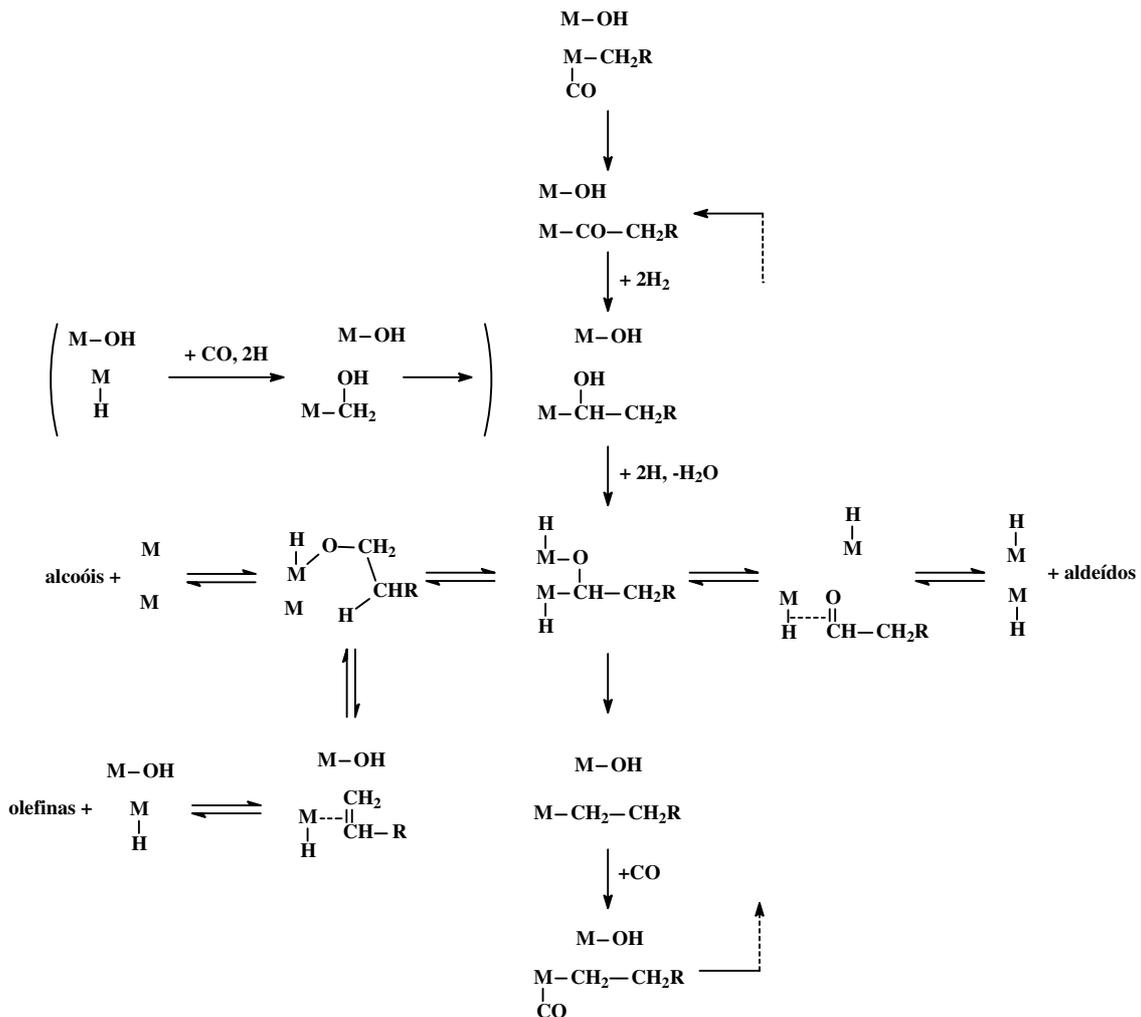


Figura 3: Mecanismo proposto para reações FT via inserção de CO (R = H, alquil). Figura adaptada da referência⁴³.

Esta rota de terminação é considerada reversível. Sendo assim a adição de álcool pode dar início à propagação da cadeia pela formação do intermediário aldeídico (Figura 3).

Estudos comprovam que a formação de olefinas e da espécie metal-alquila não depende da pressão de H₂. Assim é pouco provável que a olefina provenha da β-eliminação da cadeia alquílica¹⁵.

3.1.1.3. Mecanismo via hidroxycarbeno

Este mecanismo sustenta a ideia de que o crescimento da cadeia carbônica começa com a formação de hidroxycarbeno (CHOH)^{45, 51}. Os hidroxycarbenos podem ser formados pela hidrogenação parcial do CO adsorvido na superfície do catalisador. O mecanismo explica a formação de alcoóis por hidrogenação, de aldeídos por dessorção e de hidrocarbonetos pela hidrogenação do grupo OH, formando H₂O.

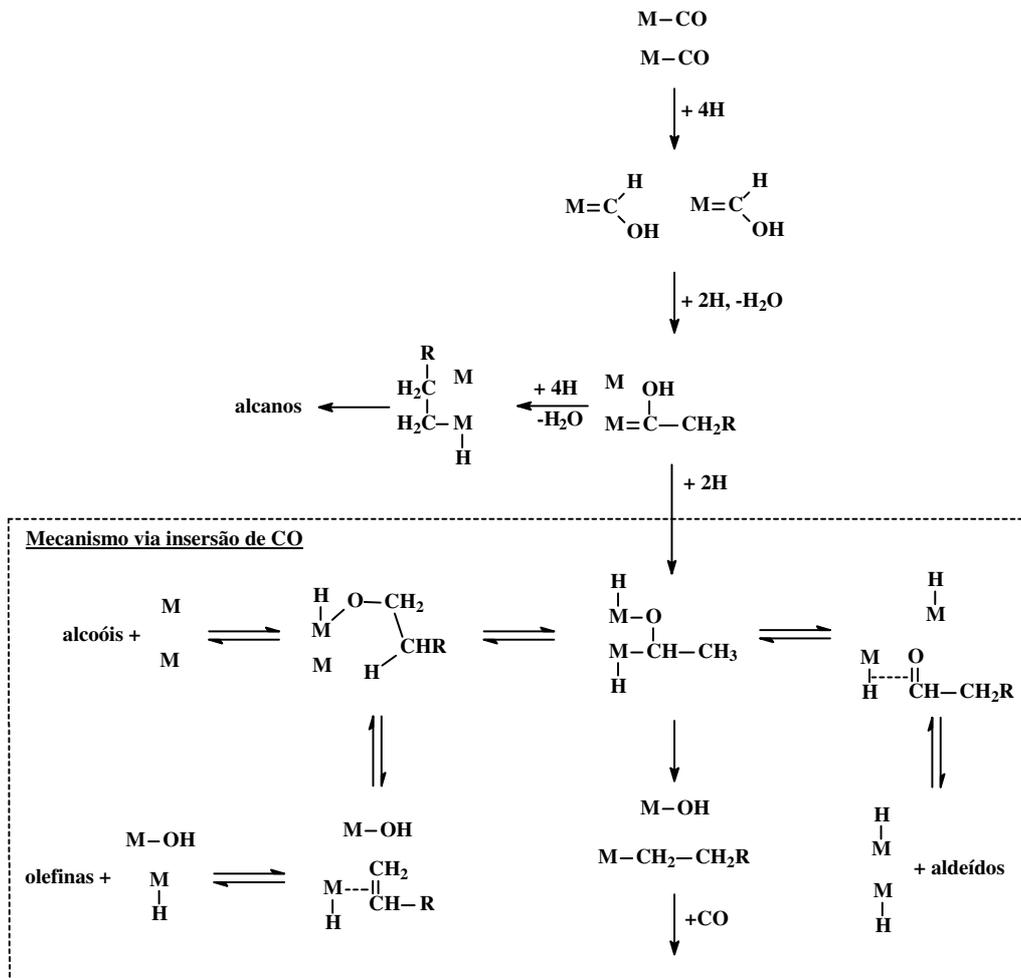


Figura 4: Mecanismo proposto para reações FT via formação de hidroxycarbeno (R = H, alquil). Figura adaptada da referência⁴³.

3.1.2. Reação gás – água

Existem vários mecanismos propostos para explicar a reação gás – água. Um dos mecanismos sugere a formação de derivados do ácido fórmico ($:\text{CO}_2\text{H}$)⁵²⁻⁵³, que pode ser formado pela reação entre água ou hidróxidos formados pela decomposição da água com CO adsorvido ou até mesmo na fase gasosa (Figura 5). Outro mecanismo sugere a oxidação do CO a CO_2 ^{45, 53}.

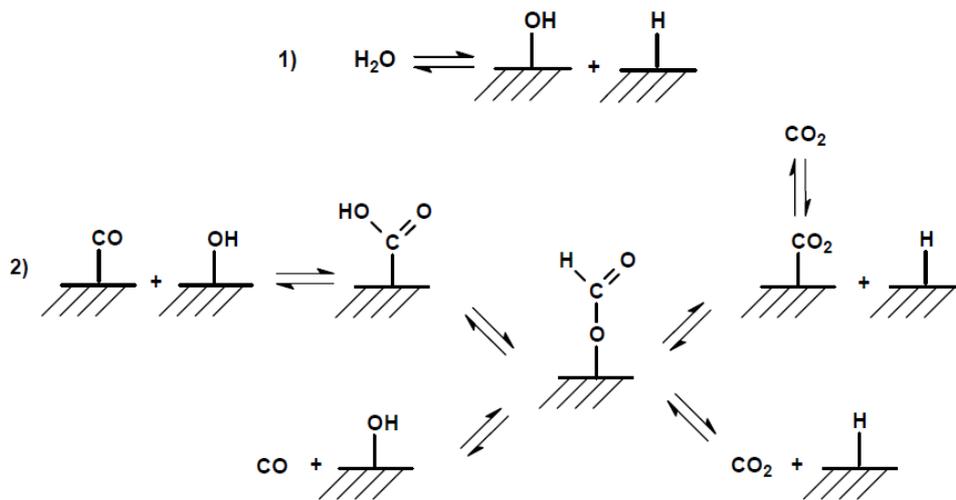


Figura 5: Mecanismo proposto para reação gás – água via formação de ácido fórmico. Figura adaptada da referência ⁴⁵.

A oxidação direta do CO ocorre quando há óxido na superfície do catalisador. Esse óxido pode ser formado pela ação da água, a qual reage com o catalisador formando o óxido do metal e H_2 . Em seguida o CO reduz a superfície do catalisador formando CO_2 (Figura 6).

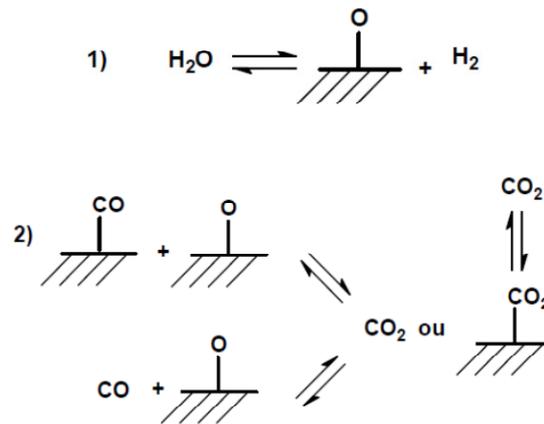


Figura 6: Redução do catalisador via CO. Figura adaptada da referência⁴⁵.

3.1.3. Seletividade de produtos

O mecanismo aceito para a reação do processo FT⁹ consiste na polimerização simples de monômeros derivados do CO e H₂, adsorvidos na superfície do catalisador, conduzindo a uma distribuição de produtos com pesos moleculares diferentes. Essa distribuição é formada por uma mistura complexa de compostos que podem conter um ou até mais de cem carbonos em suas estruturas.

Essa mistura de compostos contém, principalmente, parafinas e α -olefinas. Porém, produtos oxigenados (alcoóis e aldeídos), hidrocarbonetos ramificados e β – olefinas também podem ser formados durante o processo.

3.1.4. Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)

Herington observou que a fração dos produtos formados pelo processo FT decaía de forma exponencial conforme aumentava o número de carbonos na cadeia²⁶. Este comportamento indica um tipo de polimerização cinética, na qual espécies de monômeros do tipo C₁ (com apenas um carbono) são adicionadas uma a uma na cadeia crescente. Então, o modelo matemático de distribuição, que já havia sido formulado por Schulz e Flory para polimerização em processos homogêneos, foi utilizado para prever a distribuição de produtos no processo FT²⁷.

Este modelo sugere uma probabilidade de crescimento da cadeia α (onde $\alpha < 1$) e pressupõe que haja uma reação de terminação ou de dessorção desta cadeia (Figura 7).

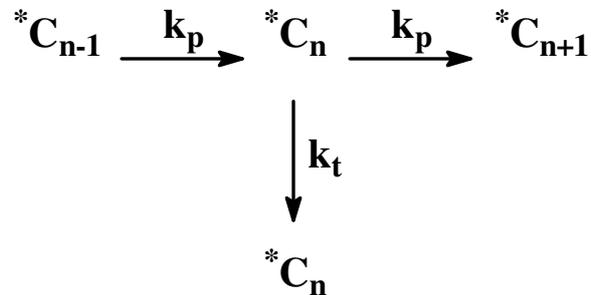


Figura 7: Propagação da cadeia no processo de polimerização, onde k_p é a constante de propagação e k_t é a constante de terminação da cadeia.

A probabilidade α pode ser calculada como:

$$\text{Equação 1} \quad \alpha = V_p / (V_p + V_t)$$

Onde V_p é a velocidade de propagação, ou de crescimento da cadeia, e V_t é a velocidade de terminação, ou de dessorção da cadeia.

Anderson e colaboradores aperfeiçoaram o modelo de polimerização para processo FT realizando estudos sobre o mecanismo de crescimento da cadeia, considerando os casos em que ocorrem ramificações na mesma durante a polimerização²⁸.

O modelo matemático apresentado por Anderson é derivado do modelo Schulz-Flory:

$$\text{Equação 2} \quad m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} ; \frac{w_n}{n} = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \alpha^n$$

A equação 2 pode ser rearranjada como:

$$\text{Equação 3} \quad \log(w_n/n) = \log(\alpha^2) + n(\log \alpha)$$

Onde w_n é a fração mássica, n é o número de carbono e α é a probabilidade de crescimento da cadeia que independe de n .

Ainda pode-se reescrever a equação em termos de seletividade:

$$\text{Equação 4} \quad \log(C_n/n) = \log(\ln^2 \alpha) + n(\log \alpha)$$

Onde C_n é a seletividade de cada produto e n o número de carbono.

Este modelo matemático ficou conhecido como distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF) e é empregado em processos FT para determinar a distribuição de produtos formados no processo (Figura 8).

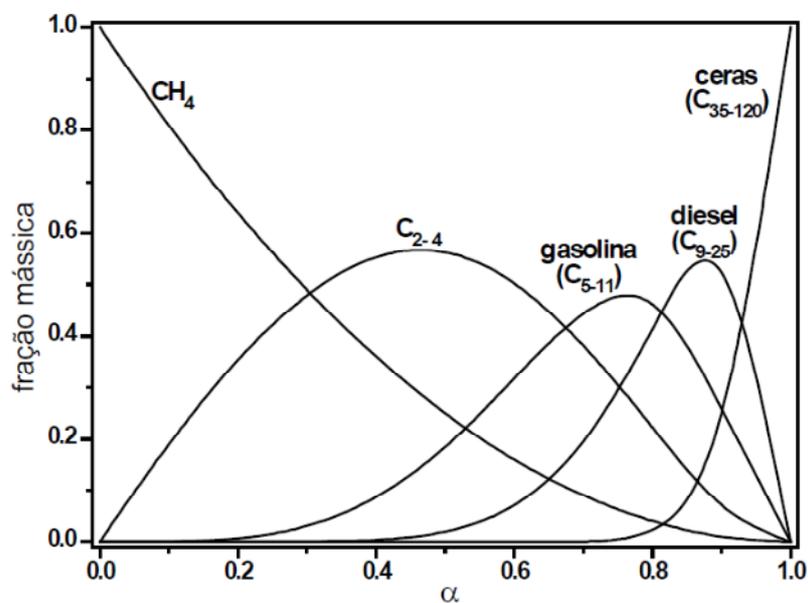


Figura 8: Distribuição de produtos em função da probabilidade de crescimento da cadeia (α), calculada pela Equação 2.

Portanto o modelo que descreve a distribuição ASF consegue definir a seletividade conforme o número de carbonos dos produtos, porém não permite definir entre os diferentes tipos de produtos, como parafinas, olefinas e oxigenados⁵⁴ (Figura 9).

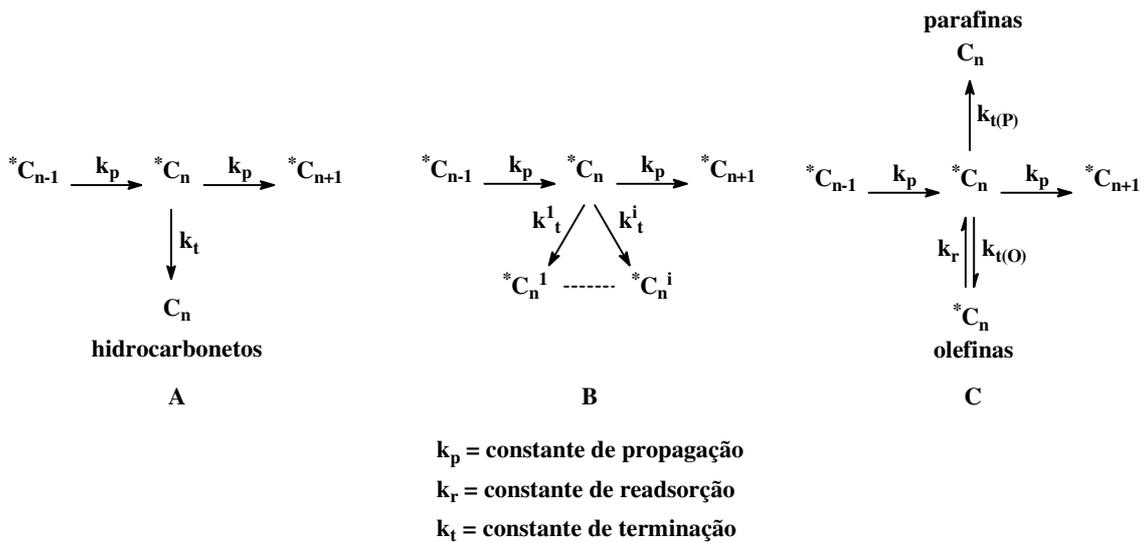


Figura 9: Mecanismo para reações de crescimento da cadeia: A) Modelo clássico ASF; B) Várias probabilidades de terminação da cadeia; C) Formação de parafinas e olefinas com a possibilidade de reabsorção das olefinas. Figura adaptada da referência ⁵⁴.

O fator α independe de n , porém é dependente das condições reacionais (pressão, temperatura e relação H_2/CO), da natureza do catalisador e do suporte que está sendo utilizado no processo (Figura 10)⁵⁵.

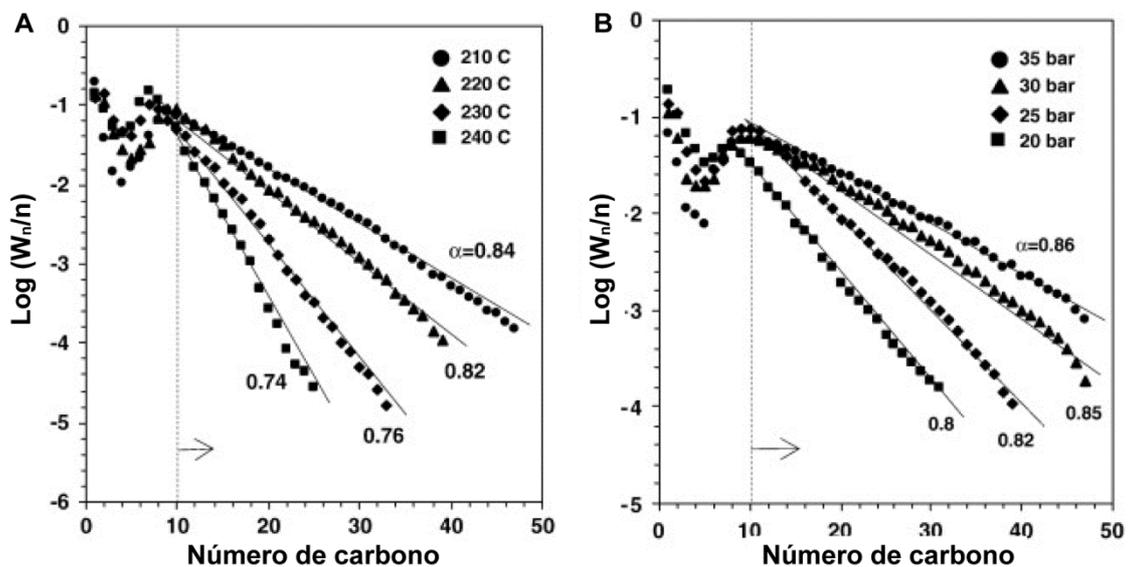


Figura 10: Distribuição ASF; reação FT catalisada por Co/Al_2O_3 (15% m/m), utilizando Ru (1% m/m) como promotor. A) variação de temperatura e B) variação de pressão. Figura adaptada da referência ⁵⁵.

Gaube e colaboradores estudaram os mecanismos da reação FT e a distribuição de produtos com catalisadores de Co e Fe e verificaram que, para ambos os catalisadores, a curva de distribuição ASF apresenta duas probabilidades de crescimento da cadeia, α_1 e α_2 (Figura 11)⁵⁶.

Os trabalhos publicados pelo grupo de Gaube mostram que a primeira probabilidade (α_1) referente a produtos com menos de 8 carbonos e a segunda probabilidade (α_2) para produtos com mais de 10 carbonos são resultados de mecanismos diferentes de reação^{43, 56-59}.

Os estudos realizados com adição de eteno durante a reação FT mostraram que a probabilidade α_1 aumentou, juntamente com a fração de produtos leves (μ_1). Porém a fração de hidrocarbonetos pesados, bem como a probabilidade α_2 , não foi afetada (Figura 12)⁵⁶.

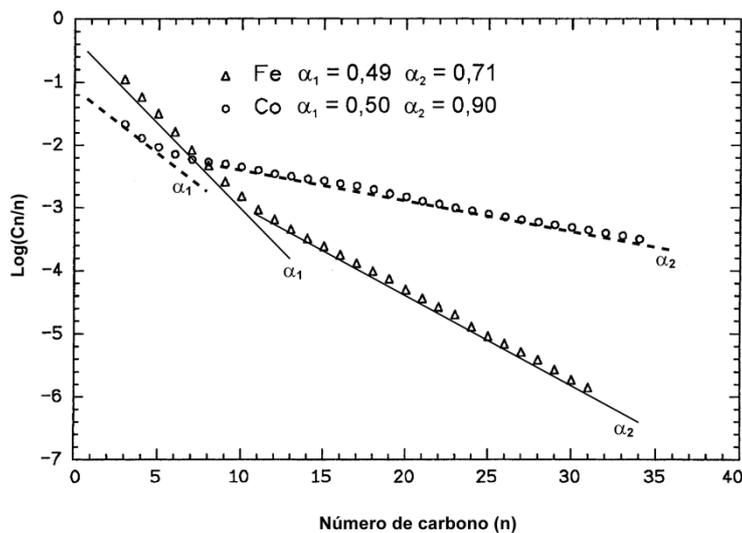


Figura 11: Distribuição ASF para reações FT catalisadas por Fe e Co. Condições reacionais: $P(H_2) = 5$ bar, $P(CO) = 2$ bar, $T = 220$ °C. Figura adaptada da referência⁵⁶.

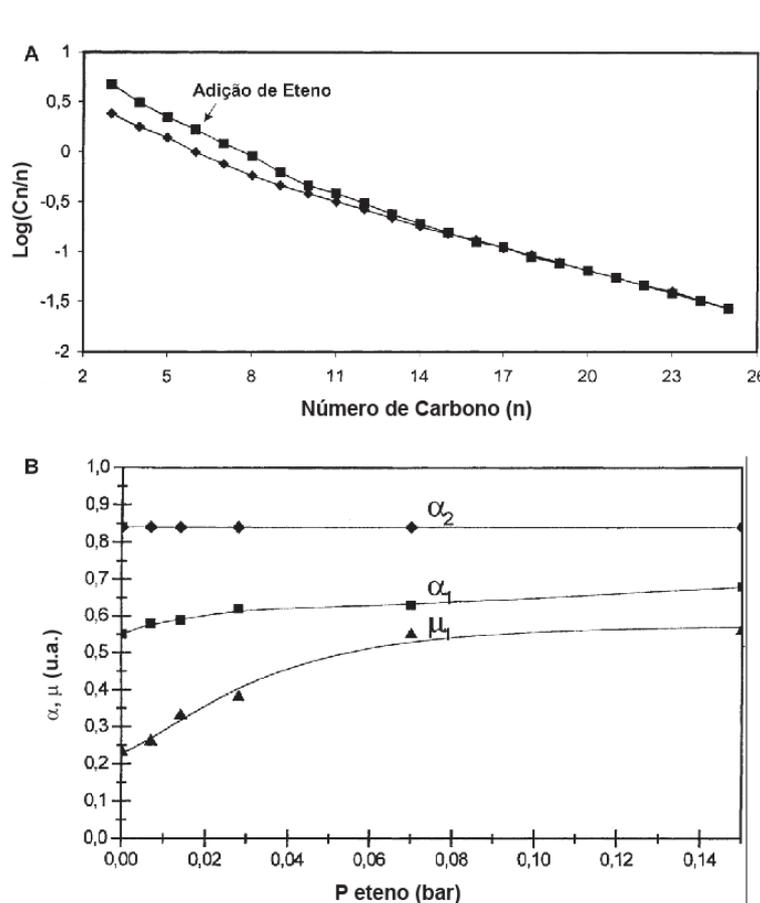


Figura 12: A) Comparação da distribuição ASF antes (◆) e depois (■) da adição de eteno na reação FT. B) Efeito da adição de eteno na probabilidade α e na fração de hidrocarbonetos leves (μ_1) (catalisador de Co, $T = 220$ °C, $P(\text{H}_2) = P(\text{CO}) = 1$ bar. Figura adaptada da referência⁵⁶.

Desta forma os autores afirmam que a distribuição de produtos leves (α_1) obedece o mecanismo via inserção de carbeno, onde as olefinas (eteno) adsorvidas sofre novas inserções de um novo grupamento alquílico, dando continuidade ao crescimento da cadeia ou hidrogenação^{43, 56}.

Para determinar o mecanismo que contribui com o aumento da probabilidade α_2 , os autores realizaram reações com o variando a pressão de CO em relação à pressão de H_2 . Os resultados apresentaram um decréscimo da fração de hidrocarbonetos leves, e um aumento da probabilidade α_2 , para pressões de CO elevadas, indicando a dependência do CO para a propagação da cadeia (Figura 13)⁵⁶.

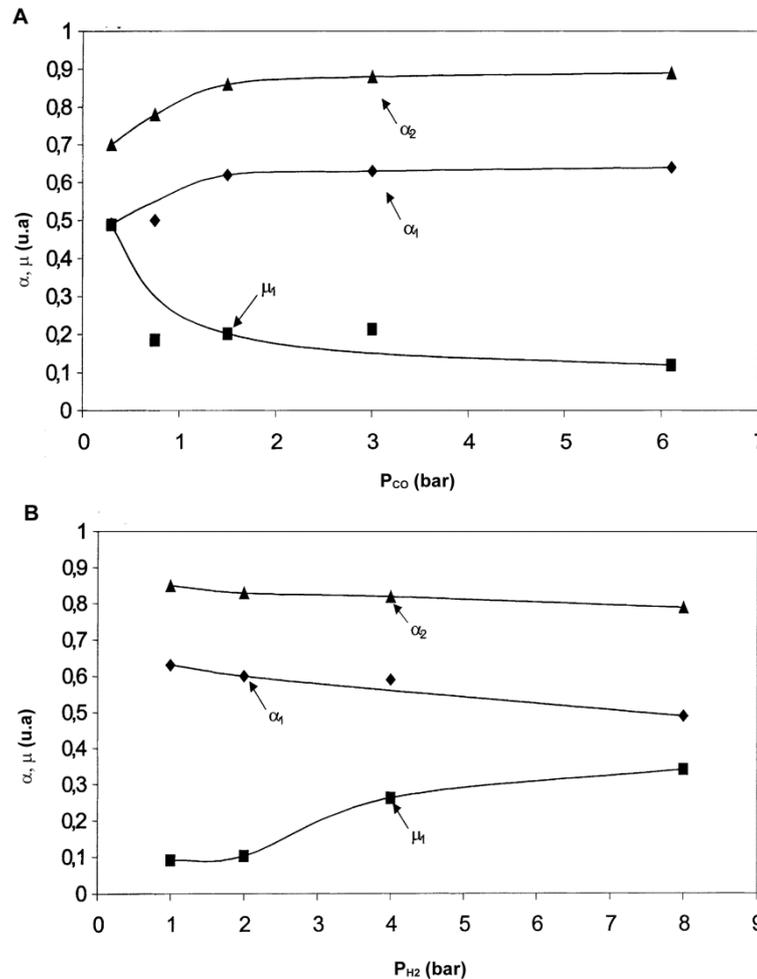


Figura 13: Dependência da probabilidade de crescimento com a pressão de H₂ e CO. A) catalisador: Co-ZrO₂, $P(H_2) = 3$ bar, $T = 220$ °C. B) Catalisador: Co-ZrO₂, $P(CO) = 2$ bar, $T = 220$ °C. Figura adaptada da referência⁵⁶.

O mecanismo de inserção de CO para formação de hidrocarbonetos pesados, aumentando a probabilidade α_2 , foi confirmada pela utilização de catalisador de Fe promovido por carbonato de potássio (K₂O/K₂CO₃)⁴³.

O óxido de potássio atua como promotor eletrônico em catalisadores de ferro. O potássio sendo mais eletropositivo que o ferro acaba doando carga eletrônica a este (K ^{δ^+} -O-Fe ^{δ^-}), aumentando a densidade eletrônica nos orbitais 3d do ferro. Conseqüentemente a retrodoação $d\pi - p\pi$ com a carbonila torna-se mais forte. Além de uma maior interação com o CO, o aumento da densidade eletrônica do ferro diminui a interação com hidroxilas e oxigênio,

desta forma a redução do catalisador é favorecida⁴³.

A Figura 14 apresenta a curva da distribuição ASF em reações utilizando catalisadores de Fe(0) e catalisador de Fe com 2% (em massa) de K_2CO_3 . Em catalisadores utilizando o promotor, onde a interação com o CO é favorecida, a probabilidade de crescimento α_2 aumenta consideravelmente, juntamente com a fração de hidrocarbonetos pesados (C_{10+}). No entanto a probabilidade α_1 não é alterada, comprovando que o mecanismo via inserção de CO é responsável pela formação de hidrocarbonetos pesados.

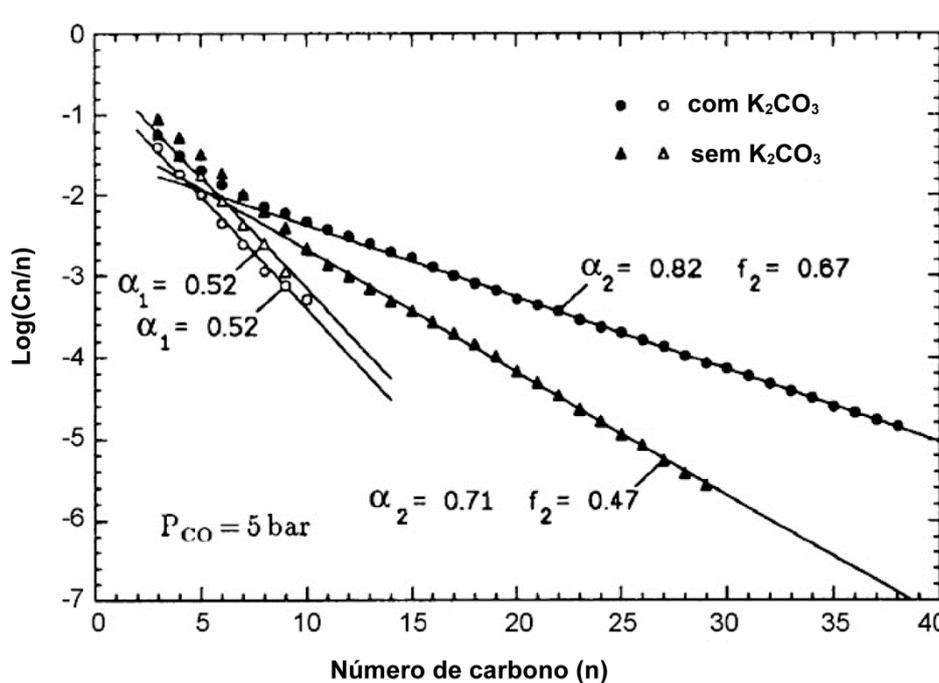


Figura 14: Efeito na distribuição ASF provocado pela promoção de catalisadores de Fe com K_2O/K_2CO_3 . Fe(0) e Fe(2% de K_2CO_3), $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, $P(H_2) = 5 \text{ bar}$, $P(CO) = 2,5 \text{ bar}$. α = probabilidade de crescimento, f = fração dos produtos. Figura adaptada da referência⁴³.

3.2. Nanopartículas de metais de transição

Nanopartículas de metais de transição são partículas metálicas com uma pequena faixa de distribuição de tamanho. Apresentam, geralmente, diâmetro menor que 10 nm e são constituídas por uma pequena aglomeração de átomos metálicos. Possuem composição definida, síntese reprodutível e podem ser isoladas e redissolvidas em solventes orgânicos.

Alguns autores distinguem nanopartículas de metais de transição de colóides tradicionais⁶⁰. Estas duas formas são diferenciadas através de sua composição, tamanho, estrutura superficial, controle das propriedades desejadas, etc., conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Diferenças entre nanopartículas de metais de transição e as respectivas espécies coloidais⁶⁰

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

Porém há algumas controvérsias a estas definições, uma vez que existem vários trabalhos publicados com partículas maiores que 10 nm ou partículas com camadas de óxidos, formando estruturas do tipo *core@shell* (núcleo@casca), e nem por isso deixam de ser classificadas como nanopartículas.

Um importante aspecto durante a síntese de nanopartículas é o controle

do tamanho e forma das mesmas. Uma vez que estas partículas possuem tendência termodinâmica à aglomeração, é necessário utilizar-se surfactantes e/ou agentes estabilizantes para o controle cinético da forma e tamanho do material e preservar o estado finamente disperso.

As formas de estabilização de nanopartículas podem variar conforme o agente estabilizante utilizado. O processo de estabilização pode ser classificado de três maneiras distintas: estabilização eletrostática⁶¹⁻⁶², através de ânions adsorvidos na superfície do metal; estabilização estérea⁶³, fazendo o uso de grupos volumosos; e a combinação da estabilização estérea e eletrostática (eletro-estérea)⁶⁴⁻⁶⁵ fazendo o uso de surfactantes⁶⁶.

Uma das características mais importantes das nanopartículas está no fato de adquirirem propriedades únicas, devido a seu tamanho e composição. Por serem constituídas de pequenos aglomerados de átomos, as nanopartículas possuem alta porcentagem de átomos na superfície e, portanto, muitos fenômenos acabam sendo dependentes das dimensões destas partículas⁶⁷.

Do ponto de vista da estrutura eletrônica, as nanopartículas encontram-se intermediárias entre compostos de coordenação monomoleculares, os quais possuem sistemas eletrônicos bem definidos e discretos níveis de energia, e aglomerados metálicos (*bulk*), os quais apresentam sistemas eletrônicos deslocalizados, consistindo em bandas de energia mais largas. Com o aumento do número de átomos metálicos em uma partícula, o número de níveis eletrônicos ligantes e antiligantes cresce (os quais formam, no limite, as bandas de valência e condução, respectivamente) enquanto que a fenda (*gap*) de energia entre os níveis eletrônicos decresce^{68, 69}.

A distribuição eletrônica de uma nanopartícula está confinada ao seu tamanho finito. Sendo assim, mudanças na dimensão desse pequeno aglomerado de átomos acabam afetando sua estrutura eletrônica. Os efeitos quânticos⁶⁸, assim determinados, podem ser visíveis em propriedades ópticas (CdSe)⁷⁰ e magnéticas⁷¹ de nanopartículas com tamanhos variados.

O controle de tamanho e forma de nanomateriais possibilita a aplicação destes novos materiais a estudos quânticos, novos aparelhos, diodos emissores de luz, litografia industrial e aplicação em biomedicina⁷².

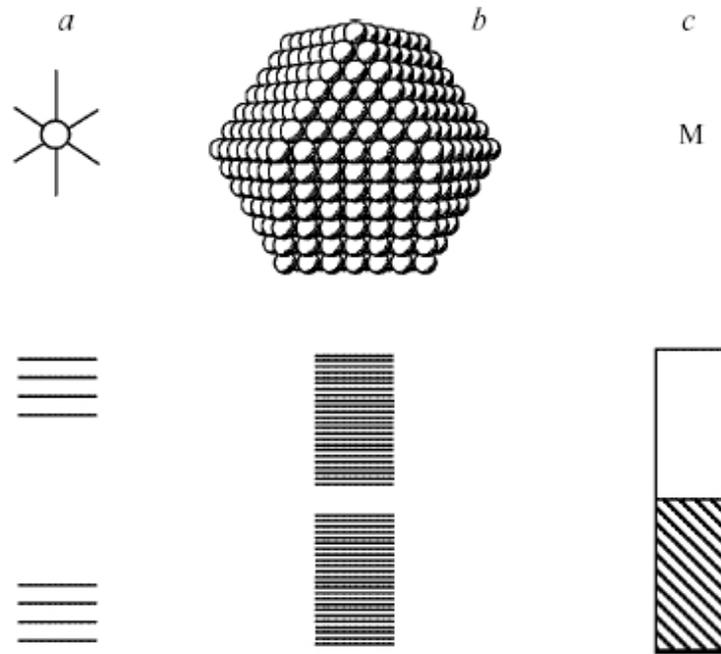


Figura 15: Representação esquemática dos níveis eletrônicos em a) complexo mononuclear, b) nanopartícula, e c) aglomerado metálico. Figura extraída da referência⁶⁹.

A síntese de nanopartículas ocorre em dois processos, que são considerados cruciais para a obtenção do controle de seu tamanho e forma: a nucleação e o crescimento. A nucleação é um processo no qual um agregado de átomos é formado e este é o primeiro passo para a formação de uma estrutura definida. O crescimento dos núcleos resulta na formação de amplas partículas cristalinas, as quais ordenam-se seguindo seus parâmetros de rede cristalina⁷³.

3.2.1 Líquidos iônicos imidazólio como agentes estabilizantes de nanopartículas

Líquidos iônicos são definidos como sais orgânicos com ponto de fusão inferior a 100 °C⁷⁴. Esses sais caracterizam-se por apresentarem fracas interações interiônicas, baixa energia do retículo cristalino, densidades elevadas, baixa pressão de vapor, ampla janela eletroquímica, miscibilidade parcial com solventes aromáticos, e imiscibilidade com alguns solventes orgânicos, tais como alcanos.

Embora líquidos iônicos sejam, por definição, sais amônio quaternários, eles diferem pelo menos em um aspecto muito importante dos sais clássicos: possuem estruturas pré-organizadas induzidas, principalmente, por ligações de hidrogênio que provocam direcionalidade estrutural em oposição a sais clássicos nos quais os agregados exibem estruturas de ordenamento por cargas⁷⁵⁻⁷⁶. Na maioria dos casos, líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio também podem ser considerados como solventes simples, ainda que, em vários casos, suas propriedades físico-químicas e/ou o resultado dos processos que ocorrem nesses líquidos diferem significativamente daqueles obtidos em solventes orgânicos dipolares. Os mesmos podem ser descritos como simples solventes orgânicos com polaridades comparáveis a DMF, acetonitrila e álcoois de cadeia curta e uma habilidade de coordenação semelhante ao diclorometano⁷⁷⁻⁸².

Entre os vários líquidos iônicos pode-se citar os derivados da combinação do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI) com os ânions PF₆ e BF₄ como os mais comuns. Estes ânions são considerados ideais como agentes imobilizantes para vários precursores catalíticos homogêneos de metais de transição clássicos^{74, 83-87}.

Os líquidos iônicos imidazólios exibem uma pré-organização pronunciada no sólido, líquido e até mesmo na fase gasosa⁸⁸⁻⁹⁵. Esta pré-organização pode ser comprovada por estudos de raios - x realizados em líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio. Estas análises mostram uma tendência que LI 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 cátions⁹⁶ (Figura 16).

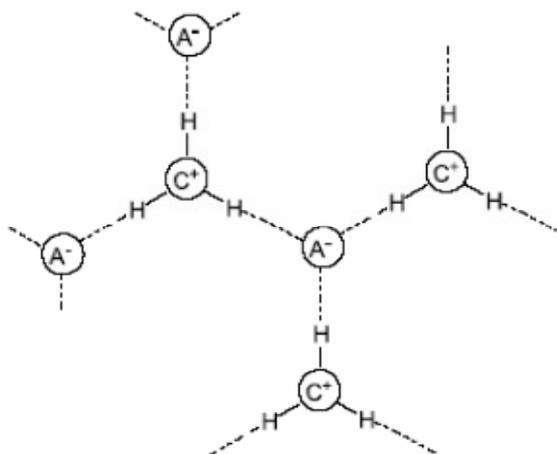


Figura 16: Pré-organização do líquido iônico. Figura adaptada da referência⁹⁶.

Estas estruturas poliméricas supramoleculares podem ser representadas como $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}_n$, onde DAI representa o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X o ânion. Este padrão estrutural, observado geralmente em sólidos, é mantido em grande extensão no estado líquido e mesmo em fase gasosa⁷⁶ (Figura 17).

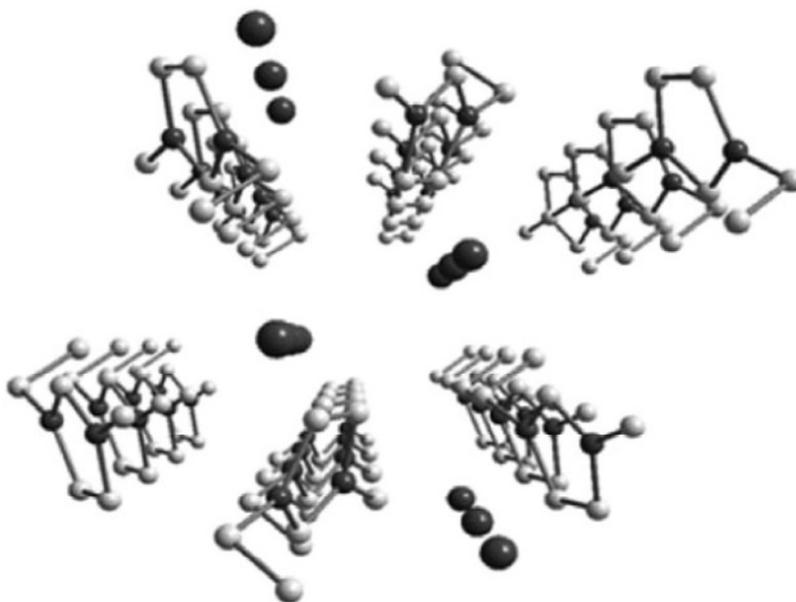


Figura 17: Esquema simplificado mostrando os ânions (esferas) acomodados entre os canais formados pelos cátions 1,3-dialquilimidazólio. Figura adaptada da referência⁷⁶

A introdução de outras moléculas ou macromoléculas no líquido iônico provoca a perturbação na rede de ligações de hidrogênio podendo gerar, em alguns casos, nano-estruturas com regiões polares e apolares onde compostos de inclusão podem ser formados. A estabilização desses compostos de inclusão, como as nanopartículas de metais de transição, se dá em grande parte devido a efeitos estereoeletrônicos causados pelas nanoestruturas do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}$ $[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$.

Esse modelo assume 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 metálica²⁵ (Figura 18).

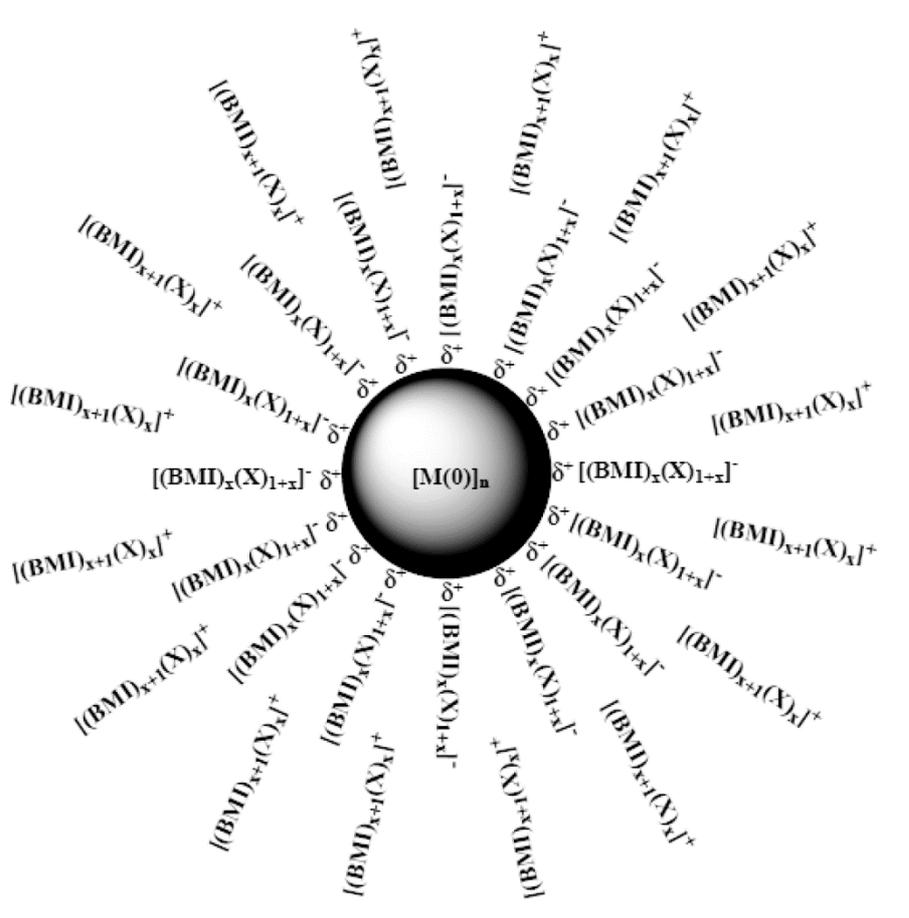


Figura 18: Modelo de estabilização de nanopartículas metálicas por líquido iônico. Figura adaptada da referência²⁵.

3.3. Efeitos de promoção em reações FT

Promotores são compostos adicionados ao catalisador com a função de modificar as características do mesmo. Os promotores são adicionados em pequenas quantidades e não são cataliticamente ativos. Existem dois tipos de promotores: promotores estruturais e promotores eletrônicos¹¹.

3.3.1. Promotores estruturais

Os promotores estruturais são compostos que influenciam na dispersão do catalisador sobre o suporte e na interação entre eles⁹⁷.

A adição de promotores evita a aglomeração e crescimento de cristais do metal, favorecendo a dispersão do mesmo sobre o suporte (Figura 19). O aumento da dispersão resulta em um aumento significativo na área superficial do metal, e conseqüentemente em uma maior quantidade de sítios ativos^{11, 97}.

A adição de metais nobres como Pt, Ru e Re pode promover a adsorção e dissociação de moléculas de hidrogênio na vizinhança do catalisador. Desta forma, o hidrogênio atômico pode ser transferido para o catalisador, promovendo sua redução, aumento de sítios ativos e atividade catalítica (Figura 20).

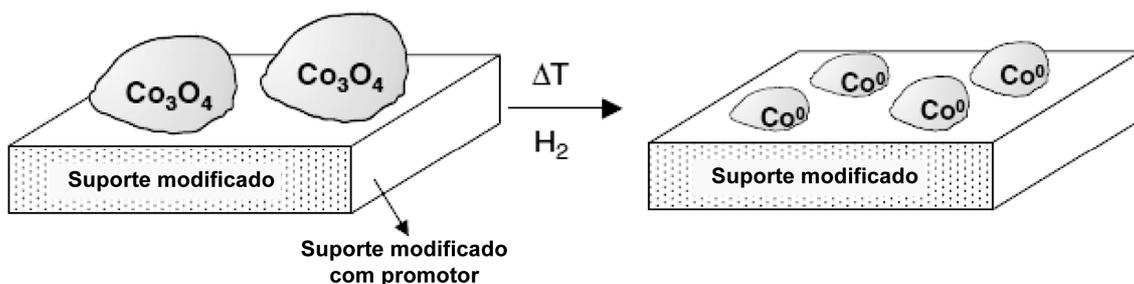


Figura 19: Promotor favorecendo a dispersão do catalisador. Figura adaptada da referência¹¹.

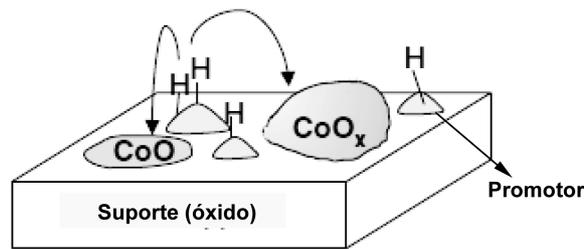


Figura 20: Transferência de hidrogênio favorecida pelo promotor. Figura adaptada da referência¹¹.

A oxidação do catalisador pelo suporte durante os processos de redução e regeneração pode ser evitada pela adição de promotores. Metais de transição como Zr e La podem atuar como promotores nestes casos (Figura 21)¹¹.

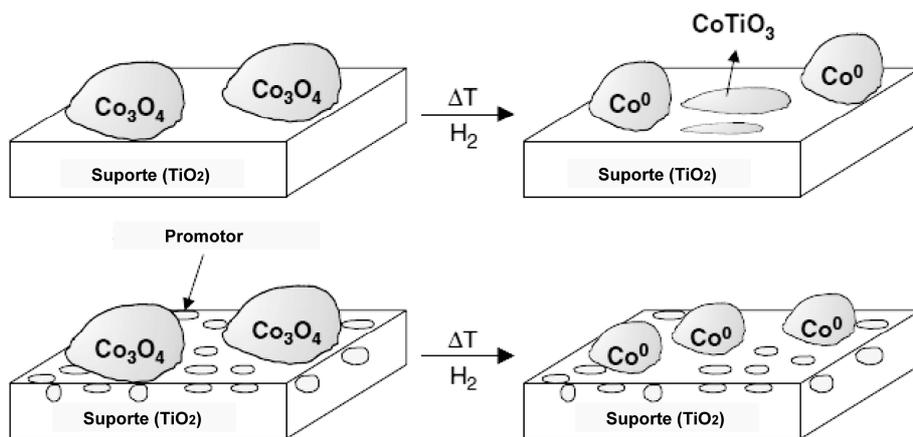


Figura 21: Utilização de promotor para evitar a oxidação do catalisador pelo suporte. Figura adaptada da referência¹¹.

Outra característica destes promotores é a formação de uma interface entre o metal e o suporte, aumentando a interação entre eles e diminuindo o processo de lixiviação. Neste caso, há uma melhora na estabilidade mecânica do catalisador (Figura 22)¹¹.

Porém, apesar de aumentar a atividade e estabilidade do catalisador, a princípio, promotores estruturais não tem influência sobre a seletividade de produtos.

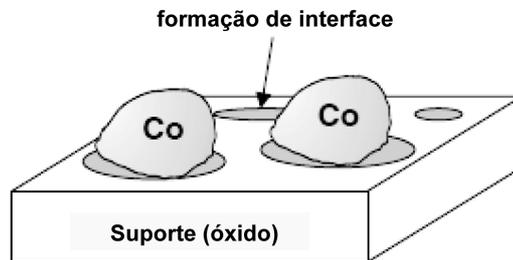


Figura 22: Formação de interface entre o suporte e o catalisador. Figura adaptada da referência¹¹

3.3.2. Promotores eletrônicos

Define-se como promoção eletrônica quando há uma interação química direta entre o elemento promotor e a superfície ativa do catalisador. O ambiente circundante (eletrônico) do sítio ativo do metal pode ser alterado na presença do elemento dopante pela doação ou retirada de elétrons¹¹.

A promoção eletrônica pode ocorrer, basicamente, de duas formas: a) quando o promotor interage com parte dos sítios ativos do catalisador, alterando o processo de quimiosorção dos reagentes (Figura 23 A), e b) quando há a formação de uma liga metálica entre o catalisador e o promotor, alterando as propriedades eletrônicas na superfície do catalisador (Figura 23 B)^{11, 97}.

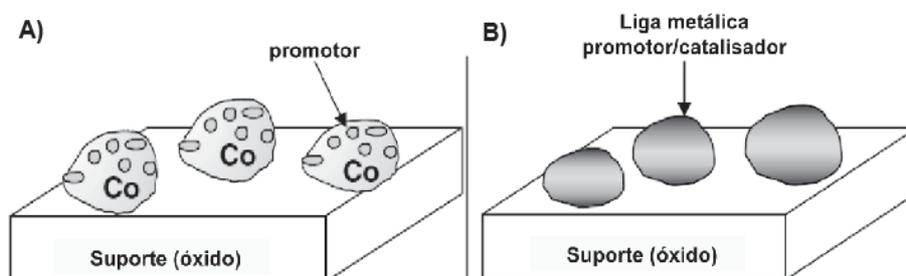


Figura 23: Promotores eletrônicos: A) interação do promotor com sítios ativos do catalisador. B) promotor e catalisador formando liga metálica. Figura adaptada da referência¹¹.

A modificação do ambiente eletrônico e do número de sítios ativos do catalisador modifica as propriedades de quimiosorção, formação de intermediários e frequência de reação. Conseqüentemente, os promotores eletrônicos também podem influenciar na atividade do catalisador e seletividade dos produtos⁹⁷.

3.3.3. Efeitos sinérgicos de promoção

Como mencionado anteriormente, os elementos promotores não são considerados cataliticamente ativos na reação, porém podem atuar de forma sinérgica com o catalisador e influenciar na atividade e na distribuição global de produtos da reação.

Este efeito ocorre de forma semelhante à adsorção e dissociação de hidrogênio para promover a redução do catalisador (Figura 20). No entanto, no efeito sinérgico o promotor promove reação no substrato, influenciando a seletividade da reação (Figura 24)¹¹.

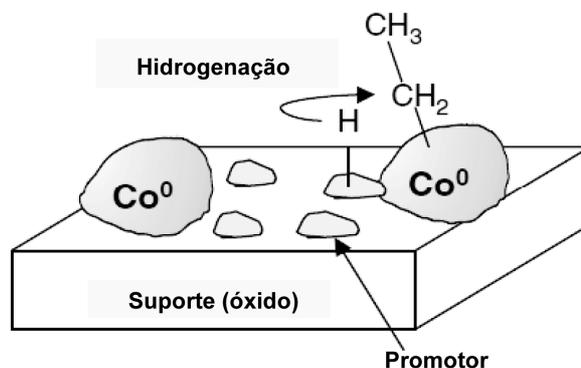


Figura 24: Efeito sinérgico: hidrogenação de substrato favorecida pelo promotor. Figura adaptada da referência¹¹

Reações paralelas ou secundárias, influenciadas pelo promotor durante o processo e que de alguma forma influenciam a distribuição final de produtos, também são associadas ao efeito sinérgico. Neste sentido, pode-se citar a adsorção de contaminantes, que impede a desativação do catalisador (Figura 25 A) e a reação com subprodutos de reação, deslocando o equilíbrio e distribuição de produtos (Figura 25 B)¹¹.

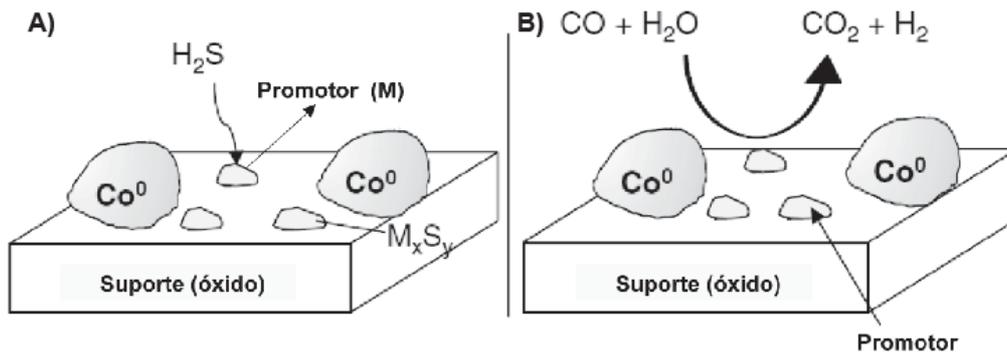


Figura 25: Efeito sinérgico: A) adsorção de contaminantes de catalisador, pelo promotor. B) deslocamento de equilíbrio na reação gás-água. Figura adaptada da referência¹¹.

A Tabela 4 mostra os diferentes tipos de promotores e suas influências em catalisadores FTs.

Tabela 4. Promotores relatados na literatura e sua influência catalítica^{11, 97}

Tipo de Promotores	Modo de promoção	Influência catalítica			Elementos citados na literatura
		Atividade	Seletividade	Estabilidade	
Estruturais	Estabilidade do suporte	+		+	Mg, Si, Zr, Nb, Rh, La, Ta, Re, Pt
	Fixação do metal	+		+	B, Mg, Zr
	Dispersão do metal	+		+	Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ce, Re, Ir, Pt, Th
Eletrônicos	Liga heterogênea	+	+	+	B, Mg, K, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Mo, La, Ce, Gd, Th
	Liga homogênea	+	+	+	Ni, Cu, Ru, Pd, Ir, Pt, Re
Sinérgicos	Adsorção de contaminante			+	B, Mn, Zn, Zr, Mo
	Reação gás-água	+	+		B, Mn, Cu, Ce
	Hidrogenação / Desidrogenação		+		CrO _x , Pt, Pd, Ru, etc...

3.3.4. Platina como promotor em catalisadores de Cobalto

No início da década de 90, Zsoldo e colaboradores estudaram a utilização de platina (Pt) como promotor estrutural em catalisadores à base de cobalto (Co) para o processo FT⁹⁸⁻¹⁰¹. Estudos de XPS mostraram a presença de cristais de CoPt₃ na superfície de nanopartículas de Co em catalisadores com alta relação Pt/Co¹⁰².

Os autores demonstraram que uma pequena quantidade de Pt é suficiente para aumentar a dispersão do catalisador sobre o suporte de Al₂O₃. Estudos de redução à temperatura programada (TPR) comprovaram que a platina foi capaz de diminuir a temperatura de redução total do cobalto, confirmando que além do efeito estrutural, esta também pode atuar como

promotor eletrônico.

Tang e colaboradores realizaram estudos de adsorção de monóxido de carbono (CO) com sonda de infravermelho (FTIR), em catalisadores bimetálicos de Co/Pt. Os resultados de adsorção de CO sugeriram que havia uma modificação na estrutura, comprovada com as análises de XPS, que indicaram a formação de uma interface de Pt-Co entre as camadas de Co e Pt¹⁰³. Estudos de redução destes catalisadores bimetálicos confirmaram que a utilização da platina como promotor diminui a temperatura de redução do óxido de cobalto, possibilitando o aumento de Co⁰ na superfície do catalisador e a inibição da formação de coque durante a reação FT. O autor afirma que a formação de coque é minimizada pelo favorecimento da reação entre CO₂ e metano para formar gás de síntese (H₂/CO) (Figura 26)¹⁰³.

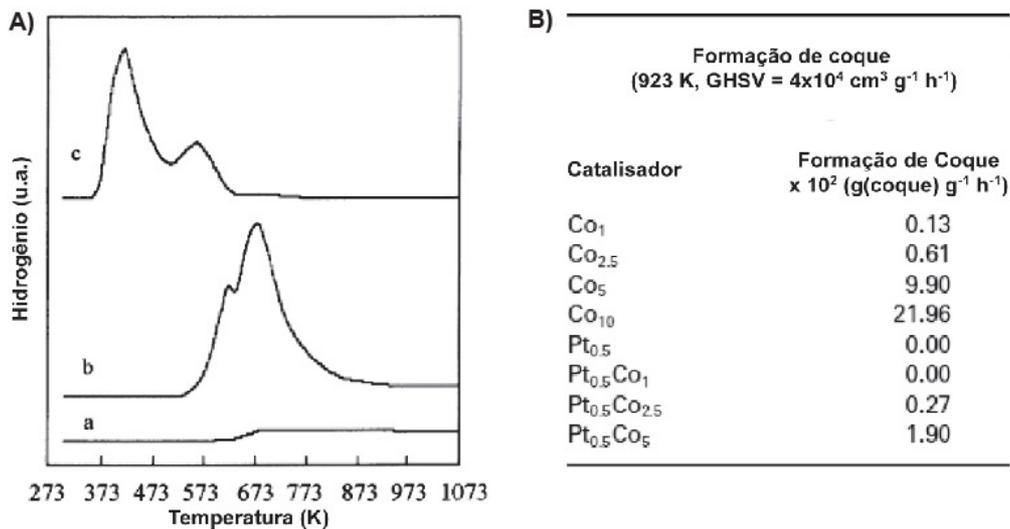


Figura 26: A) Temperatura de redução da Pt (a), Co (b) e CoPt (c); B) Formação de coque em diferentes catalisadores Co / Pt. Figura adaptada da referência¹⁰³.

Estudos com catalisadores de cobalto para o processo FT comprovam que a presença de Pt em pequenas quantidades, além de diminuir a temperatura de redução do metal, também promove a hidrogenação de CO¹⁰⁴⁻¹⁰⁵.

Catalisadores contendo Pt possuem taxas de hidrogenação de CO de 3 a 5 vezes maiores do que os catalisadores isentos de Pt. No entanto, a seletividade de produtos da reação FT não é alterada com a adição de Pt¹⁰⁵.

Apesar das taxas de hidrogenação de CO serem maiores, estudos cinéticos comprovaram uma frequência de rotação (*turnover of frequency* - TOF) constante, independente da presença de Pt ou da natureza do suporte.

Deste modo, as maiores frequências de rotação aparentes para os catalisadores contendo platina foram associadas ao aumento de intermediários de reação e não a um aumento de atividade intrínseca. Sendo assim, a maior taxa de hidrogenação de CO se dá não somente pela maior dispersão, mas principalmente, pelo aumento de sítios ativos ou de cobalto reduzido, proporcionado pela adição da platina.

3.4 Nanopartículas de Co/Pt

Nanopartículas bimetálicas de cobalto e platina (Co/Pt) possuem aplicações diversas nas áreas de física, química e biomedicina. As características magnéticas e de estabilidade química, adquiridas pelas nanodimensões e interações entre os metais, são exploradas em diversas aplicações: na área física, como sensores e materiais de gravação magnética de alta densidade; na área biológica⁷², em tratamento de tumores, purificação de proteínas¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ e processos de liberação controlada de drogas⁷¹.

Entretanto, a aplicação mais citada na literatura é a utilização das nanopartículas bimetálicas em processos catalíticos de hidrogenação e síntese de hidrocarbonetos. As propriedades catalíticas adquiridas pela interação entre cobalto e platina acabaram por despertar interesse de diversos grupos de pesquisa, resultando em vários artigos na exploração destas propriedades.

As nanopartículas de Co/Pt podem ser preparadas por decomposição ou redução de compostos organometálicos e sais dos metais. A morfologia da partícula varia conforme a metodologia utilizada na sua síntese.

Weller e colaboradores sintetizaram nanopartículas de CoPt₃ pela termodecomposição dos substratos: Acetilacetato de platina (II) (Pt(acac)₂) e Dicobalto octacarbonila (Co₂(CO)₈) (Figura 27)¹¹⁰.

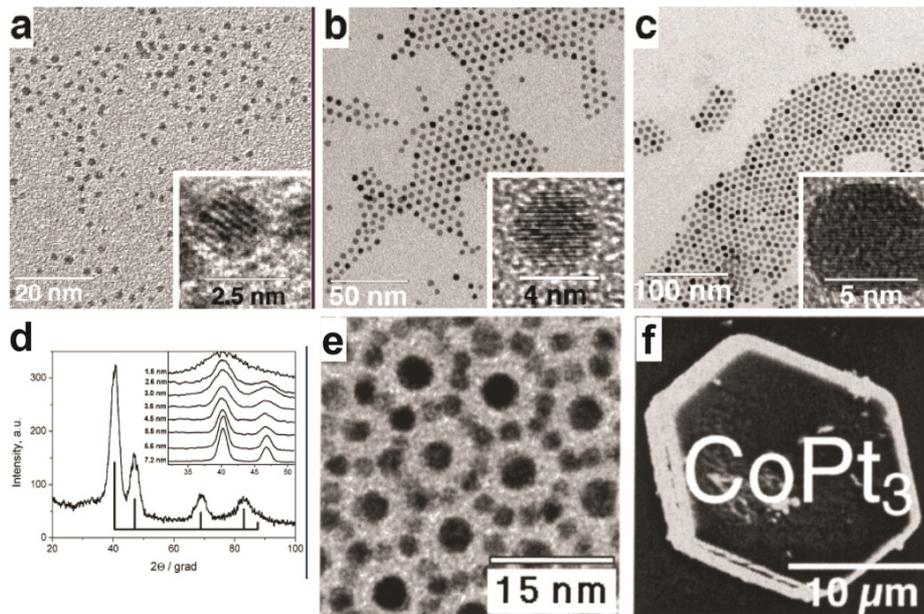


Figura 27: Nanopartículas de CoPt_3 ; 1,5 nm (a); 3,8 nm (b); 6,2 nm (c); DRX de nanopartículas de CoPt_3 de 4 nm (d); nanopartículas organizadas (2,6 e 4,5 nm) (e); cristal de CoPt_3 (f). Figuras adaptadas da referência¹¹⁰.

Através da modificação dos estabilizantes e das temperaturas de reação, os autores mostraram que é possível variar as dimensões das nanopartículas (Tabela 5).

Tabela 5. Condições experimentais para a síntese de CoPt_3 ¹¹⁰

Estabilizante [#]	Temperatura de injeção (°C) [*]	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação	Tamanho (nm)
HDA - éter etílico	100	268 – 290	1 min	46
			40 min	46
			3h	46
	170	230	40 min	4,0
	220	230		2,6
TPDA – éter etílico	100	255	40 min	35
	170	255		3,6
HDA – hexadecanol	100	220	40 min	1,5
	170			

[#] Hexadecilamina (HDA); Ácido Tetradecil fosfônico (TPDA)

^{*} Injeção de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dissolvido em 1,2-dicloro benzeno.

Cheon e colaboradores exploraram as condições experimentais para preparar nanopartículas do tipo *core@shell* (núcleo@casca), onde o núcleo da partícula contém cobalto e o exterior é formado por uma camada de platina (Co@Pt) (Figura 28)¹¹¹.

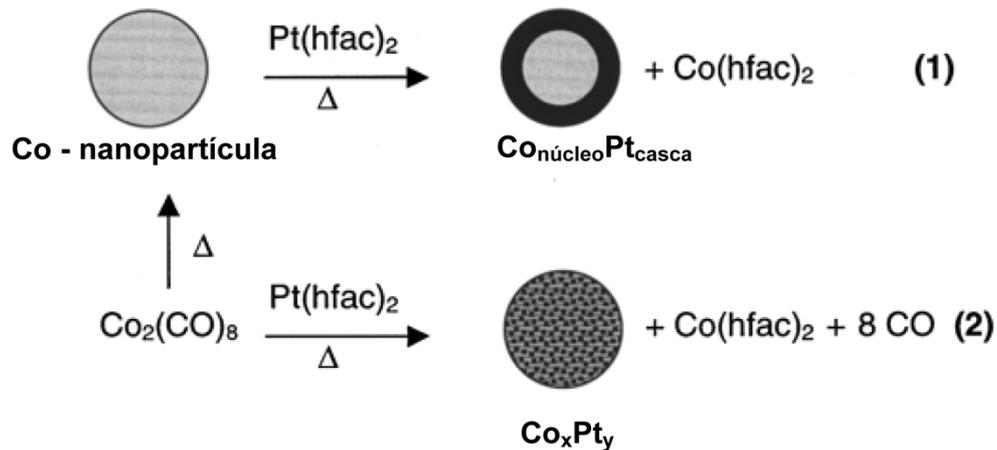


Figura 28: Síntese de nanopartículas de Co@Pt (1) e Co_xPt_y (2). Figura adaptada da referência¹¹¹.

As nanopartículas de CoPt₃ e Co@Pt foram obtidas pela termodecomposição dos precursores, bis(hexafluoroacetilacetato) de platina (II) (Pt(hfac)₂) e Co₂(CO)₈. Para formar nanopartículas de CoPt₃ os autores realizaram a termodecomposição dos substratos concomitantemente, utilizando ácido oleico como agente estabilizante (Figura 29).

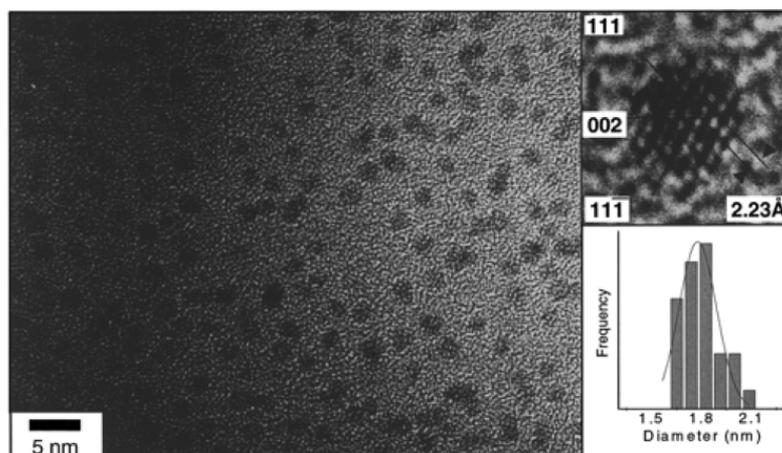


Figura 29: Nanopartículas de CoPt₃, 1,8 nm de diâmetro. Figura adaptada da referência¹¹¹.

Já para a preparação de nanopartículas Co@Pt, os autores realizaram a termodecomposição do precursor de platina sobre as nanopartículas de cobalto já formadas, utilizando Dodecano - Isonitrila ($C_{12}H_{25}NC$) como estabilizante (Figura 30).

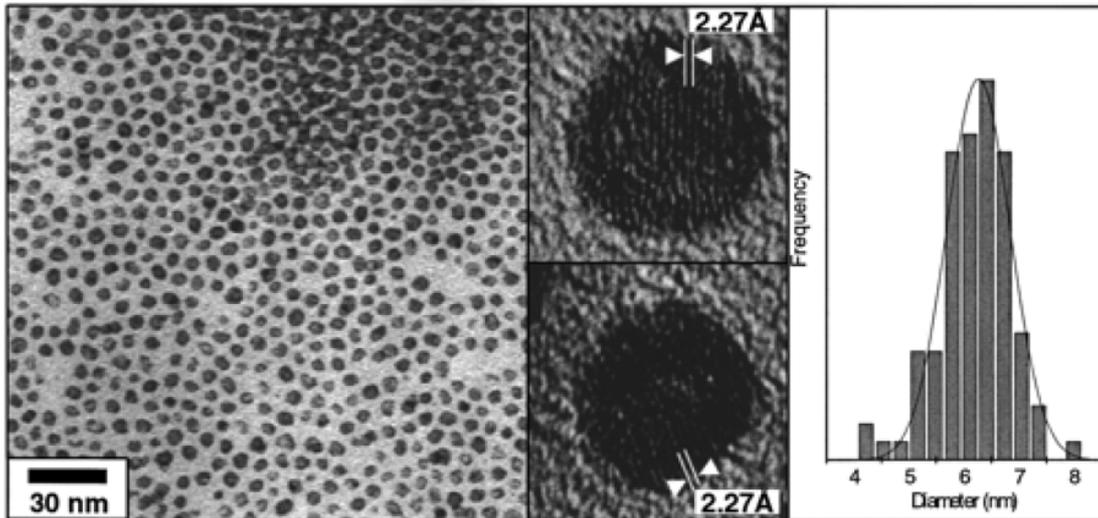


Figura 30: Nanopartículas Co@Pt, 6,3 nm de diâmetro. Figura adaptada da referência¹¹¹.

A imagem de alta resolução das nanopartículas Co@Pt apresentam a distância de 2,27 Å correspondente a distância interplanar dos planos (111).

As análises de magnetização mostraram que a anisotropia magnética aumentou para as nanopartículas de CoPt₃, quando comparadas às nanopartículas de cobalto (puro) do mesmo tamanho. As nanopartículas Co@Pt apresentaram características semelhantes às partículas de cobalto de tamanho similar, comprovando que a camada externa de platina não influencia nas propriedades magnéticas do núcleo de cobalto (Figura 31).

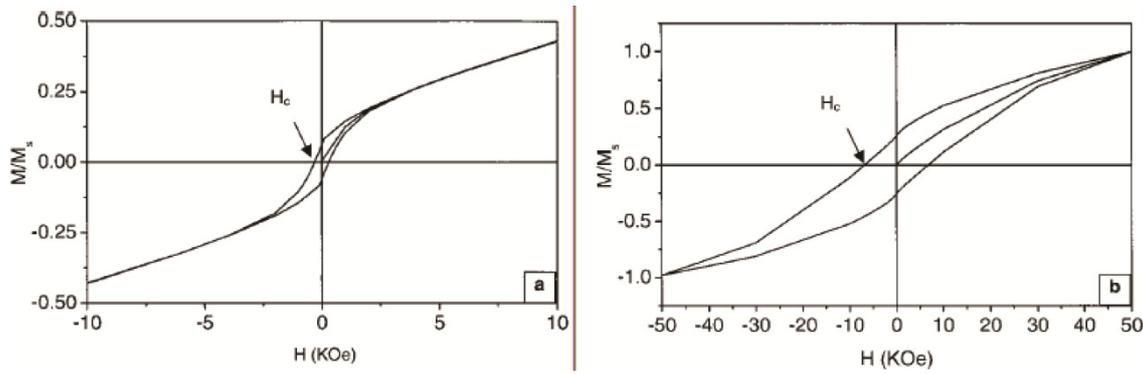


Figura 31: Curva de histerese ($T = 5\text{K}$); $H_c = 330\text{ Oe}$ para nanopartículas de Co@Pt (a) e $H_c = 6900\text{ Oe}$ para CoPt_3 (b). Figura adaptada da referência¹¹¹.

Utilizando metodologia semelhante, Giersig e colaboradores prepararam nanopartículas bimetálicas onde o núcleo de platina contém uma camada externa de cobalto. Para preparar estas partículas os autores primeiro prepararam as nanopartículas de platina pela redução do precursor de platina ($\text{Pt}(\text{acac})_2$), utilizando ácido oleico, oleilamina, 1,2-hexanodiol e difenil éter como estabilizantes. Após a formação das nanopartículas de platina, uma solução de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em difenil éter foi adicionada para a formação da camada de cobalto sobre as nanopartículas de platina (Figura 32)¹¹².

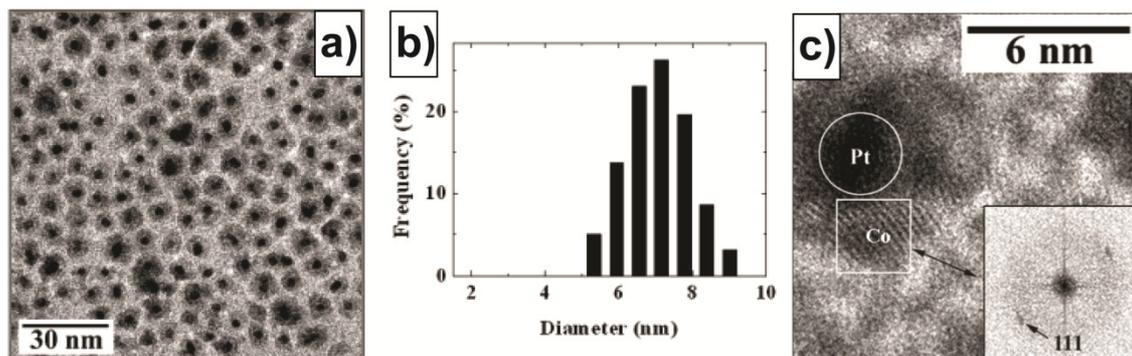


Figura 32: Nanopartículas Pt@Co (a); histograma de distribuição de tamanho, 7,5 nm (b); imagem de alta resolução da nanopartícula (c). Figura adaptada da referência¹¹².

Somorjai e colaboradores sintetizaram nanopartículas de $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$, com 4 nm de diâmetro, pela termodecomposição de uma mistura contendo $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Co}(\text{acac})_2$ dissolvidos em etileno glicol, utilizando polivinil pirrolidona (PVP) como estabilizante (Figura 33)¹¹³.

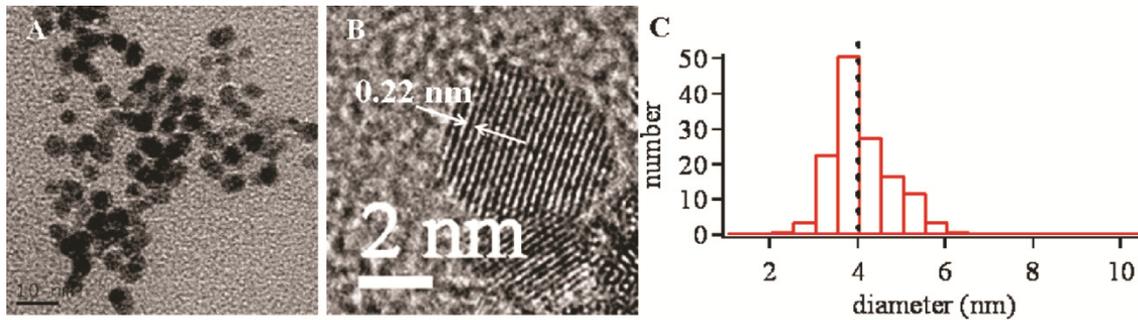


Figura 33: Nanopartículas de $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ com 4 nm de diâmetro estabilizadas com PVP. Figura adaptada da referência¹¹³.

Os autores realizaram experimentos de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios - x (XPS) *ex situ*, em atmosfera oxidante (CO/O_2) e redutora (H_2). Os estudos mostraram que em atmosfera redutora há uma maior concentração de platina na borda da partícula (Figura 34 - a), enquanto que em atmosfera oxidante há a migração dos átomos de cobalto para a borda da partícula e oxidação do mesmo (Figura 34 - b)¹¹⁴.

Os experimentos de hidrogenação de gás carbônico (CO_2) para formar metano (CH_4), comparando as nanopartículas de CoPt e Co , mostraram que a conversão de CO_2 em ambos catalisadores é próxima a 5%. No entanto, a quantidade de metano formado com as nanopartículas de CoPt é menor em relação às nanopartículas de Co (Figura 35)¹¹⁵.

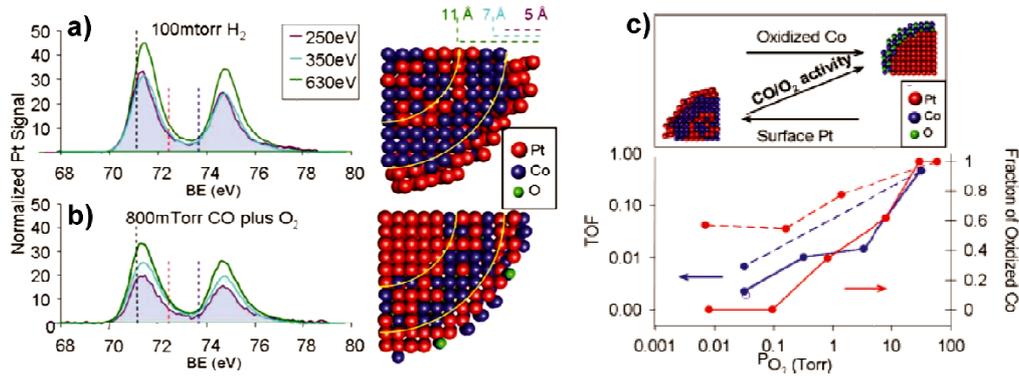


Figura 34: Estudo de XPS *ex situ* (a) atmosfera redutora de H₂ e (b) atmosfera oxidante de CO/O₂; (c) migração de Co²⁺ para borda da partícula em pressões de O₂. Figura adaptada das referências¹¹⁴.

Os autores afirmam que a alta concentração de platina na superfície da partícula evita a formação de metano, formando CO quase que exclusivamente.

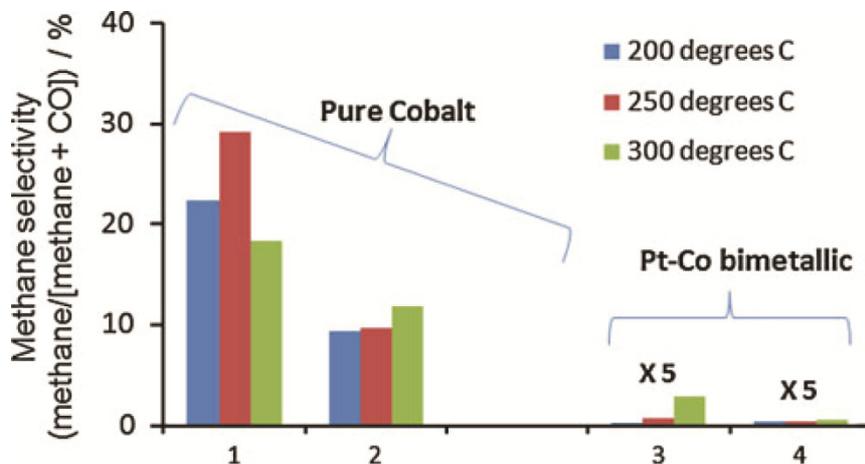


Figura 35: Seletividade de CH₄ na hidrogenação de CO₂. 1) Co 10,5 nm (PVP); 2) Co 10 nm (ácido oleico); 3) CoPt 11 nm (oleilamina); 4) CoPt 4 nm (PVP). Figura adaptada da referência¹¹⁵.

Wei-Xue Li e colaboradores prepararam nanopartículas de CoPt pela co-redução de $\text{Co}(\text{acac})_2$ e tetraclore platinato de potássio (K_2PtCl_4), em uma proporção de 10/1 (Co/Pt), solubilizados em água e utilizando PVP como estabilizante. A redução foi realizada sob 20 bar de H_2 e 60 °C, obtendo nanopartículas com tamanho médio de 3,4 nm (Figura 36). Para estudo de comparação, os autores também prepararam nanopartículas bimetálicas reduzindo primeiramente o sal de platina (K_2PtCl_4) e posteriormente o precursor de cobalto, utilizando a mesma proporção (Co/Pt = 10/1), obtendo nanopartículas com tamanho médio de 2,9 nm (Figura 37)¹⁹.

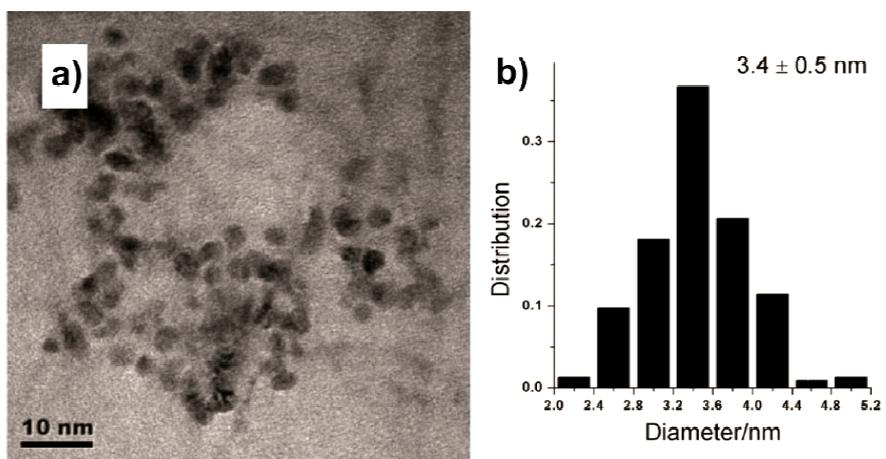


Figura 36: Nanopartículas de Co/Pt (10/1) preparadas pela co-redução de $\text{Co}(\text{acac})_2$ e K_2PtCl_4 (a); histograma da distribuição de tamanho (b). Figura adaptada da referência¹⁹.

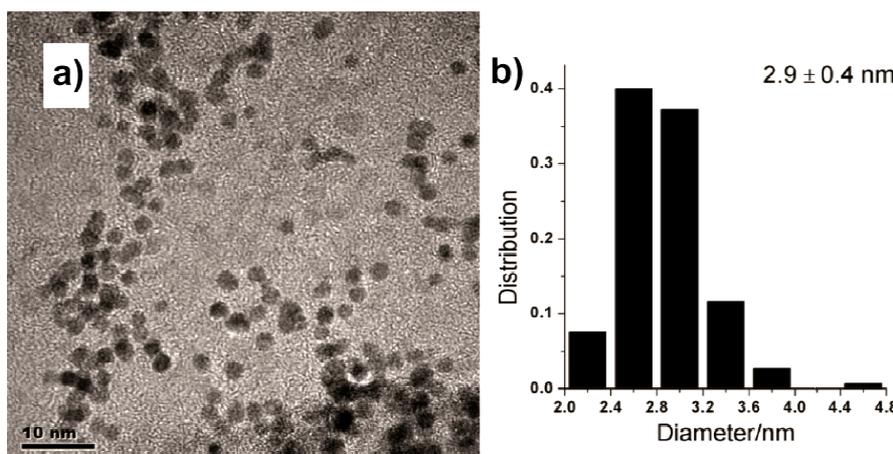


Figura 37: Nanopartículas de Co/Pt (10/1) preparadas pela redução de $\text{Co}(\text{acac})_2$ sobre nanopartículas de Pt (a); histograma de distribuição de tamanho (b). Figura adaptada da referência¹⁹.

As nanopartículas foram utilizadas como catalisadores em processo FT e comparadas com nanopartículas de cobalto. Os resultados mostraram que as nanopartículas preparadas pela redução de $\text{Co}(\text{acac})_2$ sobre nanopartículas de Pt (10% Pt-Co-S NPs) possuem alta seletividade para metano e CO_2 , enquanto que as nanopartículas preparadas pela co-redução de $\text{Co}(\text{acac})_2$ e K_2PtCl_4 (10% Pt-Co NPs), obtiveram 49% de seletividade para hidrocarbonetos contendo entre 5 e 12 carbonos (Figura 38). Para essas, os autores confirmam um maior grau de probabilidade de crescimento da cadeia ($\alpha = 0,8$) (Figura 38 b).

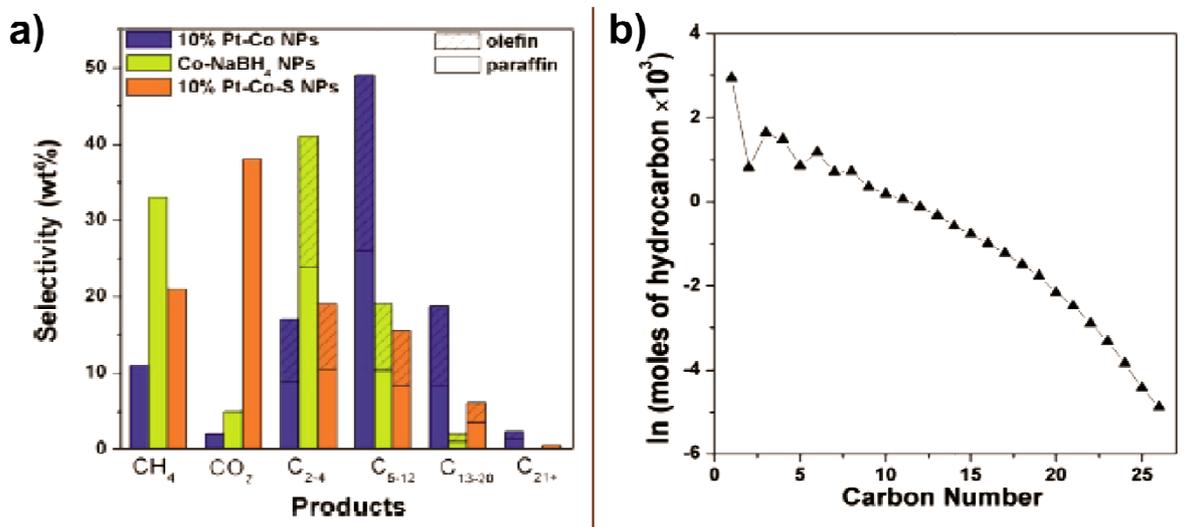


Figura 38: Comparação da distribuição de produtos de reação FT com os diferentes catalisadores (a); Distribuição ASF utilizando nanopartículas Co/Pt (10/1) preparadas pela co-redução (b). Figura adaptada da referência¹⁹.

Os autores mostraram que as nanopartículas contendo 10% de platina possuem maior atividade catalítica do que as nanopartículas de cobalto:

- 10% Pt-Co NPs = $1,1 \text{ mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
- 10% Pt-Co-S = $0,1 \text{ mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
- Co NPs = $0,09 \text{ mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

O aumento da atividade se dá pela transferência do hidrogênio atômico, a qual é favorecida pela platina. Entre as nanopartículas contendo platina, a diferença de atividade se dá pela diferença entre o número de coordenação (Pt

- Co). Estudos de estrutura fina estendida de absorção de raios - x (EXAFS) mostraram que o número de coordenação nas nanopartículas preparadas pela co-redução dos precursores de Co e Pt é maior do que nas nanopartículas preparadas em duas etapas (Tabela 6).

Tabela 6. Resultados de EXAFS para a borda L₃ da Pt¹⁹

Amostra	Par	N ^a	R (Å)
Pt (padrão)	Pt-Pt	12	2,76
10% Pt – Co	Pt-Co	3,6	2,58
	Pt-Pt	3,7	2,75
10% Pt – Co – S	Pt-Co	1,3	2,57
	Pt-Pt	8,6	2,75

^a N = número de coordenação.

* Tabela adaptada da referência¹⁹.

Os resultados de EXAFS mostraram que quando as nanopartículas são preparadas em duas etapas (10% Pt – Co – S), há uma grande diminuição no número de coordenação Pt-Co, seguida de um alto número de coordenação Pt-Pt. Este resultado indica uma baixa interação entre Co e Pt.

4. Parte experimental

4.1. Métodos Gerais

O precursor de cobalto, bis-ciclopentadienil cobalto (II), $\text{Co}(\text{Cp})_2$ foi adquirido da Strem Chemicals. O precursor de platina, tris(dibenzilidenoacetona) diplatina (0) ($\text{Pt}_2(\text{dba})_3$) foi preparado conforme literatura¹¹⁶. Os solventes foram tratados com agentes secantes e/ou destilados sob argônio antes de serem utilizados.

Os líquidos iônicos derivados do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio, bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ($\text{BMI.N}(\text{Tf})_2$) e Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF_6) (Figura 39) foram sintetizados seguindo os procedimentos descritos na literatura¹¹⁷.

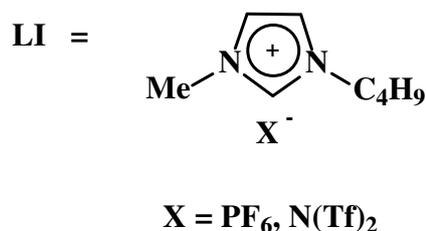


Figura 39: Líquidos iônicos derivados do 1-butil-3-metilimidazólio

4.2. Síntese dos líquidos iônicos

4.2.1. Síntese do metanosulfonato de 1-alkil-3-metilimidazólio

4.2.1.1. Síntese do metanosulfonato de *n*-butila

Em um balão de 2 L munido de funil de adição, foram misturados 91,4 mL de butanol (74 g; 1 mol), 138,6 mL de trietilamina (101 g; 1 mol) e 1 L de diclorometano. A mistura foi colocada em banho de gelo e, com o auxílio do funil de adição, adicionou-se lentamente 77,4 mL de cloreto de metanosulfonila (114,5 g; 1 mol) sob agitação. Ao término da adição, a reação foi colocada à temperatura ambiente e mantida por mais 3 h sob agitação. Depois de transcorrido este tempo, a mistura foi lavada três vezes com porções de 100 mL de água. Após separar a fase aquosa, a fase orgânica foi seca com sulfato

de magnésio anidro. O diclorometano foi evaporado no evaporador rotatório, obtendo-se um líquido levemente amarelado que, posteriormente, foi destilado sob vácuo (81-83 °C / 4 mmHg), resultando no metanosulfonato de *n*-butila como um líquido incolor (227 g, 93 % de rendimento).

4.2.1.2. Síntese do metanosulfonato do 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CH₃SO₃)

Metanosulfonato de *n*-butila (136 g; 0,9 mol) foi misturado com 72 mL de 1-metilimidazol (74 g; 0,9 mol). A mistura reacional foi mantida em repouso à temperatura ambiente, obtendo-se um sólido cristalino após 72 horas. Após este período, dissolveu-se a massa cristalina bruta em acetona (350 mL; à temperatura de refluxo), e um cristal de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, destinado a induzir a cristalização do produto, foi adicionado mantendo a mistura sob baixa temperatura por aproximadamente 12 h. A solução amarelada sobrenadante foi decantada dos cristais quase incolores e o processo de cristalização foi repetido novamente. Após secagem sob vácuo, obtiveram-se cristais incolores e higroscópicos de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (225 g; 96 % de rendimento).

¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 0,79 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,20 (2H, sex J = 7,3), 1,72 (2H, qui, J = 7,3), 2,59 (3H, s), 3,89 (3H, s), 4,11 (2H, t, J = 7,2 Hz), 7,36 (1H, s), 7,47 (1H, s), 9,67 (1H, s).

4.2.2. Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.N(CF₃SO₃)₂)

Em um erlenmeyer, 38,6 g (165 mmol) de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foram dissolvidos em 65 mL de água destilada. A essa solução, foram adicionados 50,0 g de *N*-trifluorometanosulfonimidato de lítio (174 mmol) dissolvidos em 25 mL de água destilada. A mistura foi agitada vigorosamente por 45 minutos, havendo a formação de duas fases. Após este tempo, o líquido iônico foi extraído com diclorometano (200 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e filtrada em uma coluna de celite e alumina. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório e removido totalmente sob

vácuo a 45 °C, obtendo-se um líquido incolor (67,6 g; 98 % rendimento).

¹H RMN (200 MHz, acetona D6) δ(ppm): 0,94 (3H, t, J = 7,4 Hz), 1,38 (2H, sex, J = 7,4), 1,93 (2H, qui, J = 7,4), 4,06 (3H, s), 4,36 (2H, t, J = 7,4 Hz), 7,70 (1H, s), 7,76 (1H, s), 9,01 (1H, s).

4.2.3. Síntese do Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆)

Em um erlenmeyer, 53,8 g (230 mmol) de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foram dissolvidos em 120 mL de água destilada e a essa solução foram adicionados 44,5 g de hexafluorofosfato de potássio (242 mmol). A mistura foi agitada vigorosamente por 30 minutos. Após este tempo, a fase aquosa foi descartada e foi adicionado excesso de hexafluorofosfato de potássio (2,1 g – 11,5 mmol) dissolvidos em 20 mL de água destilada. A mistura permaneceu sob agitação por mais 15 minutos. Após, o líquido iônico foi extraído com diclorometano (200 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e filtrada em uma coluna de celite e alumina. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório e removido totalmente sob vácuo a 45 °C, obtendo-se um líquido incolor (127 g; 95 % de rendimento).

¹H RMN (200 MHz, acetona D6) δ(ppm): 0,94 (3H, t, J = 7,4 Hz), 1,42 (2H, sex, J = 7,4), 1,88 (2H, qui, J = 7,4), 4,11 (3H, s), 4,35 (2H, t, J = 7,4 Hz), 7,70 (1H, s), 7,76 (1H, s), 8,91 (1H, s).

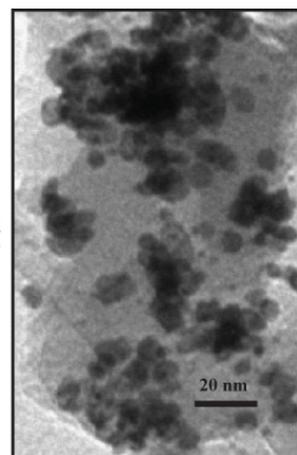
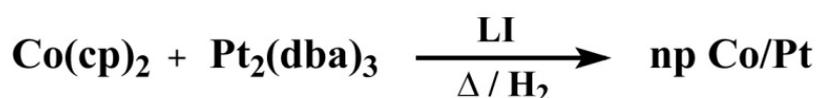
4.3. Síntese do precursor Pt₂(dba)₃

À uma solução de acetato de sódio 2,8 g (34,15 mmol) e 3,1g (13,2 mmol) de dibenzilideno acetona (dba) e 1,6 g (5,7 mmol) de cloreto de tetrabutilamônio (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 pálida foi mantida sob refluxo por ~2 h, ocorrendo a formação de um precipitado violeta escuro. A suspensão foi concentrada a ~50 mL e resfriada à temperatura ambiente. Após, o sólido violeta foi filtrado, lavado com água destilada, em três porções (3 x 20 mL), e metanol (3 x 20 mL) para retirar o excesso de dba. Após a lavagem o sólido violeta escuro foi seco sob vácuo (0,68 g; 65% de

rendimento).

4.4. Síntese de nanopartículas de Co/Pt

As nanopartículas bimetálicas de Co/Pt foram preparadas pela redução dos precursores de cobalto e platina em líquido iônico (LI) (Esquema 1).



Esquema 1

Precusores: Co(cp)_2 (bis(ciclopentadienil) cobalto(II)),

$\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (tris(dibenzilidenoacetona) diplatina (0)).

Os solventes utilizados, tanto para dissolver os precursores, quanto para lavar as nanopartículas, foram previamente tratados com fluxo de argônio em ultrassom por 10 minutos para desoxigenar.

Em um reator de aço tipo Fischer-Porter contendo 1 mL de líquido iônico, foi adicionada uma solução de Co(cp)_2 (0,1 mmol = 20 mg) e $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (0,1 mmol = 193 mg) dissolvidos em 20 mL de diclorometano. A mistura foi submetida à agitação magnética vigorosa e o solvente foi removido sob pressão reduzida (0,1 mbar) à temperatura ambiente por 20 minutos. O sistema foi pressurizado com 10 bar de hidrogênio molecular e aquecido a 150 °C. Após 6 horas de reação o sistema foi resfriado, o reator foi despressurizado, e uma suspensão de nanopartículas magnéticas em líquido iônico foi obtida.

Para isolar as nanopartículas, a suspensão foi lavada (4 x 10 mL) com diclorometano isento de O_2 . Ao final de cada lavagem, a suspensão foi

centrifugada durante 3 min a 2500 rpm. A solução sobrenadante foi retirada e o pó escuro magnético foi seco a pressão reduzida e temperatura ambiente por 1 h.

4.5. Caracterização das nanopartículas de Co/Pt

As nanopartículas de Co/Pt foram caracterizadas por técnicas de Difração de raios - x de pó (DRX); microscopia eletrônica de transmissão (MET); espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios - x (XPS); espectroscopia de absorção de raios - x (XAS) e magnetização.

4.5.1 Difração de raios - x (DRX)

Os difratogramas de raios - x foram obtidos nos difratômetros: 1) SIEMENS D500, com geometria Bragg-Brentano no Instituto de Física da UFRGS. O equipamento foi operado utilizando radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e uma corrente de 25 mA em uma faixa de 10° a 90° (2θ); 2) Bruker D8 Advance, com detector em linha (Linxeye) – localizado no CEPAC, Parque Tecnológico da PUCRS. Foi utilizada radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 25 mA em uma faixa de 10° a 90° (2θ).

4.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas utilizando um microscópio EM 208S-Philips, operando a 100 kV (UFRGS). As análises de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) foram realizadas em um microscópio eletrônico FEI de 200 kV, modelo Tecnai 20 (CETENE).

As amostras foram preparadas com pequenas alíquotas retiradas diretamente do meio reacional. As suspensões de nanopartículas, em líquido iônico, foram dispersas em isopropanol e a nova solução foi colocada sob uma grade de cobre (300 mesh) recoberto com filme de carbono.

O histograma de distribuição de tamanho foi obtido através da contagem

de diâmetro de aproximadamente 300 partículas. O diâmetro das partículas nas micrografias foi medido utilizando o *software Image-Tools*. O *software* permite analisar o objeto fornecendo informações tanto da contagem das partículas quanto da distribuição de tamanho desse material. A calibração das medidas foi realizada através do desenho na tela do programa de um segmento de reta com tamanho conhecido. O tamanho conhecido é derivado de uma barra de escala da própria micrografia. Todas as dimensões dos objetos das imagens foram determinadas a partir da dimensão de calibração.

4.5.3. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios - x (XPS)

As análises de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando um equipamento VG ESCALAVB MkII, equipado com um analisador hemisférico, com ânodo de Al K_{α} e resolução total de 200 meV. O ângulo de detecção de fotoelétrons foi de 45° em relação à superfície da amostra.

A amostra foi preparada depositando as nanopartículas isoladas sobre uma fita de carbono condutora.

4.5.4. Espectroscopia de Absorção de raios - x (XAS)

4.5.4.1. Estrutura Fina de absorção de raios - x (EXAFS)

As análises de EXAFS foram realizadas nas nanopartículas isoladas antes e após o processo de sulfetação para estudar as interações atômicas com o enxofre.

O estudo de absorção foi realizado no **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron** (LNLS) na linha de luz **XAFS1**.

As análises de absorção foram realizadas com 10 mg de nanopartículas compactadas em forma de pastilhas com 5 mm de diâmetro.

Para sulfetação, as amostras foram aquecidas a 300 °C (15 °C/min) com fluxo de He (13 mL/min) e mantidas sob essas condições por 20 minutos, para estabilizar a temperatura. Transcorrido esse tempo, foi adicionado H₂ ao fluxo de gás compondo uma mistura com 78% de He (13 mL/min) e 22% de H₂ (4

mL/min) por 20 minutos. Após o processo de redução, a sulfetação foi realizada com um fluxo de gás contendo 75% de He (13 mL/min), 21% de H₂ (4 mL/min) e 4% de H₂S (0,7 mL/min) por 30 minutos, com pressão total de aproximadamente 2,5 bar. O processo de sulfetação foi realizado *ex situ*.

O procedimento de extração das oscilações de EXAFS, transformada de Fourier, simulação e ajuste, foi realizado através do programa IFEFFIT. O cálculo da amplitude de espalhamento e defasagem foi feito através do programa FEFF.

4.5.5. Medidas de magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro de gradiente de campo, AGM.

As análises foram realizadas a 25 °C com as nanopartículas isoladas do LI.

4.6. Teste de Redução Termoprogramada (TPR)

Para determinar a temperatura de redução das nanopartículas de CoPt sintetizadas nos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.N(Tf)₂, foram realizados estudos de redução termoprogramada (TPR).

As análises de TPR foram realizadas em um reator de quartzo (Micro Reator CatLab[®] - Hiden Analytical) (Figura 40) alinhado a um espectrômetro de massas com ionizador por impacto de elétrons (QIC 20[®] - Hiden Analytical). Os produtos são conduzidos por uma cânula de sílica fundida aquecida (Figura 41).



Figura 40: Micro Reator CatLab[®] - Hiden Analytical



Figura 41: QIC 20[®] - Hiden Analytical

Para os estudos de TPR foram utilizados 10 mg de nanopartículas isoladas e fluxo de 40 mL/min da mistura gasosa contendo 7% de hidrogênio em argônio. O espectrômetro de massas foi configurado com ionização de 70 eV e a detecção dos íons foi obtida por um detector do tipo *Secondary Electron Multiplier* (SEM), utilizando o método *Single Ion Monitoring* (SIM).

4.6.1. Redução termoprogramada de nanopartículas de Co/Pt

Um tubo reator de quartzo contendo 10 mg de nanopartículas de Co/Pt e devidamente conectado ao sistema CatLab[®] foi purgado com gás hélio durante 10 minutos com fluxo de 40 mL/min. Transcorrido o tempo de purga, o fluxo de gás foi trocado para mistura gasosa de H₂/Ar (40 mL/min) e iniciou-se o aquecimento (10 °C/min – 500 °C). O espectrômetro de massas foi configurado para detecção de H₂ (2 u.m.a.) e H₂O (18 u.m.a.).

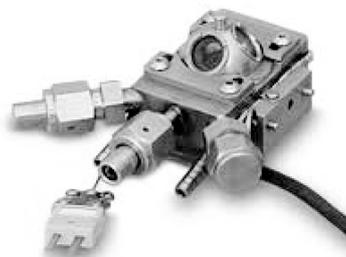
A cânula de sílica fundida permaneceu aquecida a uma temperatura de 170 °C durante toda a análise.

4.7. Testes catalíticos

Os estudos catalíticos foram divididos em duas partes:

Os testes de atividade catalítica das nanopartículas frente à reação FT foram realizados em uma célula de espectroscopia por reflectância difusa no

infravermelho com transformada de Fourier (*Difuse Reflectance Infrared Fourier Transform – DRIFT*) (*Harrick High Temperature Reaction Chamber*[®]) (Figura 42) como reator batelada. As reações foram monitoradas por espectroscopia



no infravermelho (IV) *in situ*, em um espectrômetro Bomem FTLA 2000[®] e uma resolução de 8 cm^{-1} .

Figura 42: DRIFT (Harrick High Temperature Reaction Chamber[®]).

Os estudos cinéticos foram realizados no mesmo sistema dos testes de redução termoprogramada (TPR). Nestes estudos, foi possível detectar intermediários formados durante a reação FT bem como o estado estacionário, onde a adsorção dos reagentes e a formação dos produtos estão em equilíbrio (Figura 43).

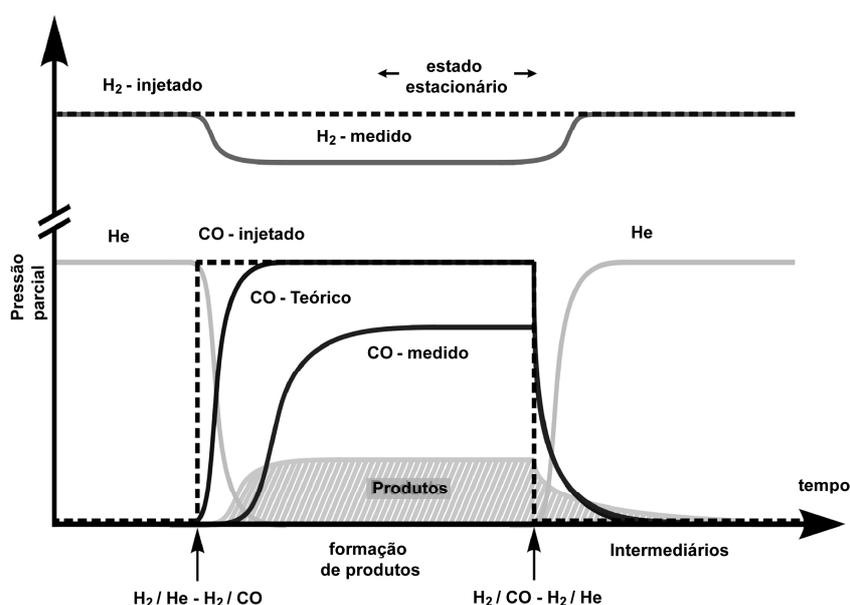


Figura 43: Princípio do estudo cinético aplicado para reações FT. Figura adaptada da referência¹¹⁸.

4.7.1. Atividade catalítica

Os testes catalíticos para reações de Fischer-Tropsch foram realizados em uma célula de DRIFT (Harrick High Temperature Reaction Chamber) como reator batelada, com monitoramento da temperatura, pressão constante de 20 bar de uma mistura padrão de hidrogênio e monóxido de carbono ($H_2/CO = 2$), e 10 mg de nanopartículas de Co/Pt em forma de pó, como catalisador. As reações foram monitoradas por espectroscopia no infravermelho *in situ*, em um espectrômetro Bomem FTLA 2000 com uma resolução de 8 cm^{-1} .

Para as reações FT, a mistura gasosa (H_2/CO) foi admitida no DRIFT contendo as nanopartículas pré-aquecidas a $230\text{ }^\circ\text{C}$. Foi considerado o início da reação o exato instante que a válvula, entre o regulador de pressão e o DRIFT, foi aberta. Ao mesmo tempo em que esta válvula foi aberta, os dados para as análises de IV começaram ser adquiridos.

4.7.2. Cinética

A metodologia utilizada nos estudos de cinética foi baseada na literatura e permite observar os intermediários formados durante a reação.

Os catalisadores foram reduzidos *in situ*, utilizando o método de TPR citado anteriormente (seção 4.5.1), e a reação FT foi realizada a temperatura de $230\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 1 bar.

Após a redução do catalisador, o reator foi mantido sob fluxo de gás He e resfriado a temperatura de $230\text{ }^\circ\text{C}$. Depois que a temperatura estabilizou, iniciou-se os fluxos das misturas gasosas de H_2/Ar (7% mol) e CO/He (5% mol), com fluxo total de 30 mL/min e relação $H_2/CO = 2$.

A cânula de sílica fundida permaneceu aquecida a uma temperatura de $170\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda a análise, para impedir a condensação dos produtos ou até mesmo a obstrução da cânula.

O espectrômetro de massas foi configurado com ionização de 70 eV e a detecção dos íons foi obtida por um detector do tipo *Secondary Electron Multiplier* (SEM), utilizando o método *Single Ion Monitoring* (SIM).

4.8. Cromatografia gasosa (GC)

A determinação quantitativa dos produtos obtidos nas reações de atividade catalítica foi realizada pelo método de cromatografia em fase gasosa. A área observada em cromatografia gasosa é proporcional à massa dos produtos volatilizados. As análises quantitativas foram empregadas utilizando o método de comparação de áreas obtidas como resposta da integração dos picos do cromatograma.

As análises de cromatografia gasosa para amostras líquidas foram realizadas em um cromatógrafo Agilent 6820, munido com um detector de ionização por chama (FID) e uma coluna de 30 m com fase estacionária contendo 5% de fenil-metilpolisiloxano (HP5[®]). As condições operacionais foram ajustadas conforme a necessidade da análise.

As análises de cromatografia para fase gasosa da 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.

Modulo 1: Coluna PLOT MoISieve 5A[®]; fase estacionária = aluminossilicato; comprimento = 10m; diâmetro = 0,32 mm. Detecção - H₂, CO, CH₄.

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

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

5. Resultados e discussão

5.1. Síntese de nanopartículas

As nanopartículas foram preparadas pela redução dos precursores $\text{Co}(\text{cp})_2$ e $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ concomitantemente nos líquidos iônicos BMI.N(Tf)₂ e BMI.PF₆ sob pressão de H₂ e aquecimento. Após o tempo reacional o reator foi resfriado a temperatura ambiente e as nanopartículas de Co/Pt foram lavadas com dicloro metano isento de O₂ e secas sob pressão reduzida. As nanopartículas destinadas para caracterização foram transferidas para um frasco de vidro e encaminhadas para análise. As nanopartículas destinadas para os testes catalíticos foram utilizadas logo após o processo de secagem sob pressão reduzida.

5.2. Análise das nanopartículas por DRX

Dado que um comprimento de onda λ emitido por uma fonte de raios - x é da mesma ordem de grandeza às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando a radiação atinge esses átomos ela será refletida pela estrutura periódica do sólido.

Quando as ondas são refletidas pelos planos de tal forma que elas estejam em fase, ocorre uma interferência construtiva. Para que essa interferência construtiva ocorra é necessário que a difração dos feixes de raios - x obedeça a *Lei de Bragg* (Figura 44)¹¹⁹.

A *Lei de Bragg* define: para que os raios 1 e 2 (Figura 44) estejam em fase, é necessário que a distância adicional percorrida pelo raio 2 (SQ + QT) seja igual a um número inteiro de comprimento de onda λ , ou seja:

$$\text{Equação 5} \quad n\lambda = 2d\sin\theta$$

Onde n é um número inteiro, designado como ordem de difração e d é a distância interplanar.

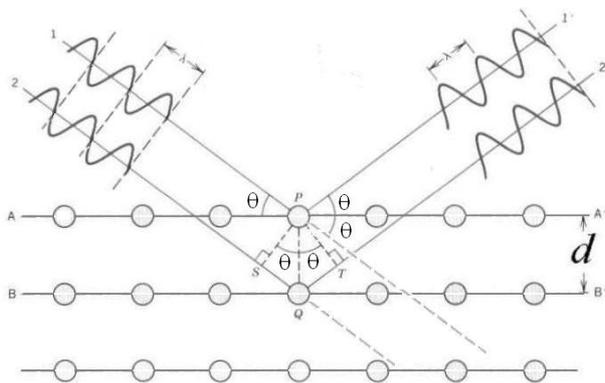


Figura 44: Esquema da dedução da Lei de Bragg.

Como resultado da análise de DRX, obtém-se um difratograma com o registro de intensidade da radiação em todos os ângulos de análise, sendo que nos ângulos em que a condição de Bragg é satisfeita registram-se sinais, ou picos, com intensidades relativas entre os planos do cristal.

Os difratogramas obtidos são então comparados aos padrões existentes na literatura para identificar os planos cristalinos das nanopartículas.

Assumindo que as nanopartículas apresentam formato de esfera, o diâmetro médio pode ser estimado a partir do seu difratograma de raios - x utilizando a equação de Scherrer:

$$\text{Equação 6} \quad L = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta}$$

Onde L é o diâmetro médio das nanopartículas, $\beta_{1/2}$ é a largura do pico de maior intensidade a meia altura, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto $\{h \ k \ l\}$ de planos, λ é o comprimento de onda da radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) e $k = 0,893$ é uma constante para partículas esféricas¹²⁰. Aplicando-se a equação de Scherrer nos difratogramas, obteve-se o diâmetro médio das nanopartículas.

As nanopartículas de Co/Pt, foram analisadas na forma de pó (isoladas), utilizando suporte de vidro.

A Figura 45 apresenta o difratograma das nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.N(Tf)_2 , no qual se pode identificar as reflexões de Bragg

características para a estrutura de CoPt_3 .

O difratograma apresenta um sistema cúbico de face centrada (cfc) para CoPt_3 , $2\theta = 40,3^\circ$, $46,5^\circ$, $68,2^\circ$, $82,3^\circ$, correspondendo à indexação dos planos cristalinos (111), (200), (220), (311), respectivamente (JCPDS 29-0499).

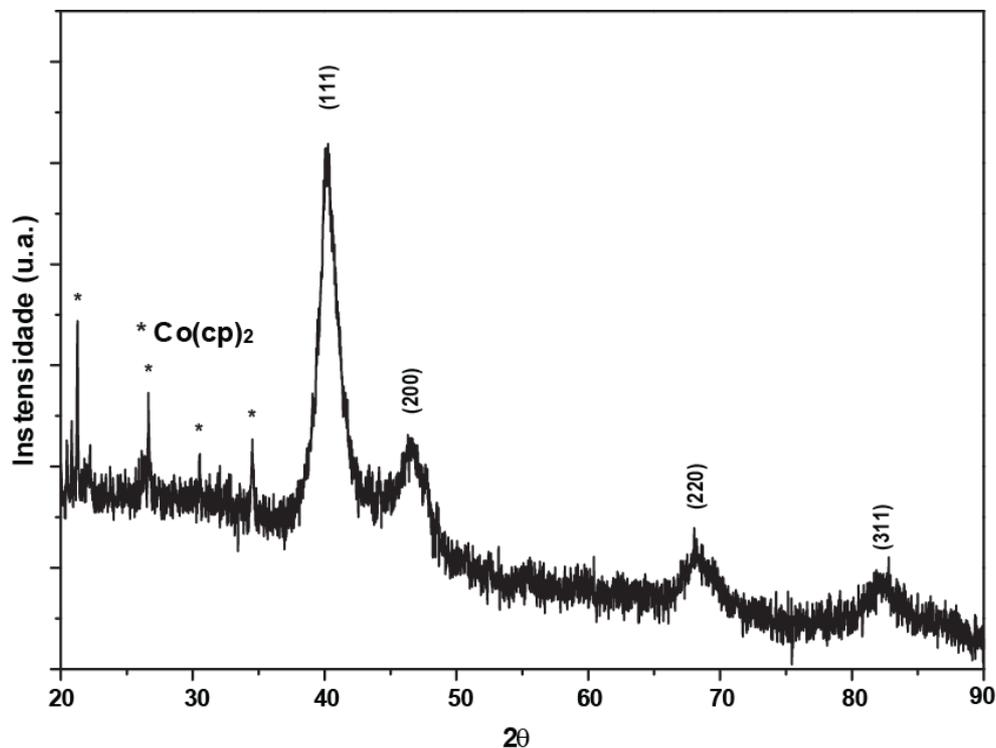


Figura 45: Difratograma de raios - x obtido das nanopartículas de CoPt_3 preparadas em BMI.N(Tf)_2 ; Equipamento Bruker D8 Advance. Os sinais identificados com * são referentes ao precursor de cobalto¹²¹.

O sinal em $2\theta = 40,3^\circ$, correspondente ao plano cristalino (111), indica uma contração do plano cristalino (111) da platina, originalmente em $2\theta = 39,8^\circ$, devido à incorporação de átomos de Co no retículo cristalino (Figura 46)¹²².

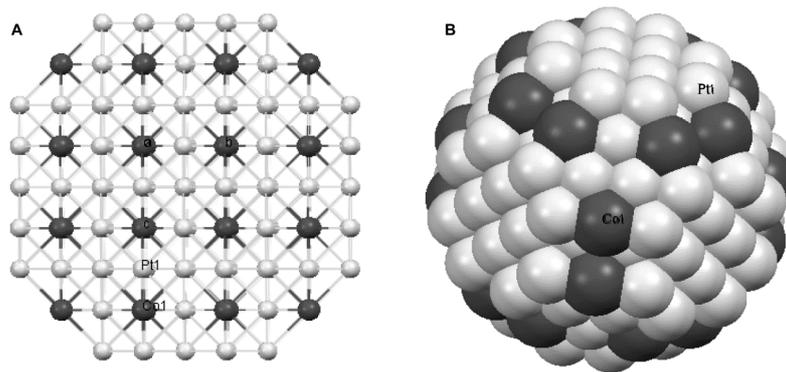


Figura 46: Estrutura cristalina CFC do CoPt_3 (JCPDS 29-0499); esferas escuras representam os átomos de Co e esferas claras os átomos de Pt, A) bidimensional, B) tridimensional.

Já o difratograma das nanopartículas preparadas em BMI.PF_6 apresentou duas fases cristalinas distintas, uma fase correspondente à platina (fcc) (JCPDS 87-0646) e outra correspondente à CoPt_3 (fcc) (Figura 47).

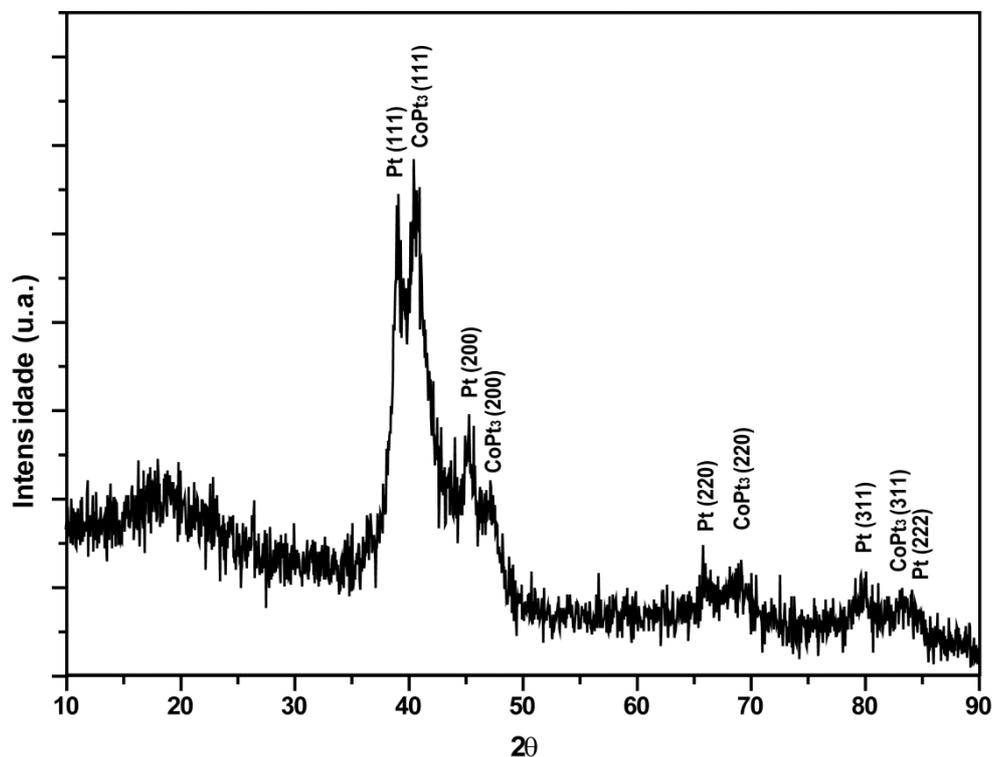


Figura 47: Difratograma de raios - x obtido das nanopartículas de CoPt_3/Pt preparadas em BMI.PF_6 . Equipamento SIEMENS D500.

Para determinar os parâmetros de rede e a relação entre as fases presentes no difratograma apresentado na Figura 47, foi realizado o refinamento de Rietveld.

5.2.1. Refinamento de Rietveld

O refinamento de Rietveld baseia-se na comparação entre o difratograma experimental e um difratograma teórico simulado a partir de padrões encontrados na literatura. A comparação é realizada ponto a ponto, ao longo de todo o difratograma, e as diferenças encontradas são ajustadas pelo método de mínimos quadrados¹²³.

O refinamento do difratograma das nanopartículas de CoPt₃/Pt foi realizado no *software FullProf* utilizando o perfil de uma função pseudo – Voight.

A Figura 48 apresenta o difratograma simulado, com ambas as fases, e ajustado ao difratograma experimental. A fase da platina é referente à estrutura cúbica, com grupo espacial Fm-3m e parâmetros de rede $a = b = c = 3,97 \text{ \AA}$, apresentando uma pequena distorção ao parâmetro de rede padrão para estrutura de $3,92 \text{ \AA}$ (JCPDS 87-0646). A segunda fase apresenta os picos característicos intermetálico CoPt₃, com grupo espacial Pm-3m e parâmetros de rede $a = b = c = 3,83 \text{ \AA}$, novamente um pouco diferente em relação ao tabelado de $3,89 \text{ \AA}$ (JCPDS 29-0499).

As análises de DRX mostraram a formação preferencial da estrutura CoPt₃ para ambos os LI. Porém, quando preparadas em BMI.PF₆, as nanopartículas também apresentaram a fase da Pt (cfc) (Tabela 7). Para compreender como as estas duas fases estão interagindo na nanopartículas foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios - x (XPS) e espectroscopia de adsorção de raios - x (XAS).

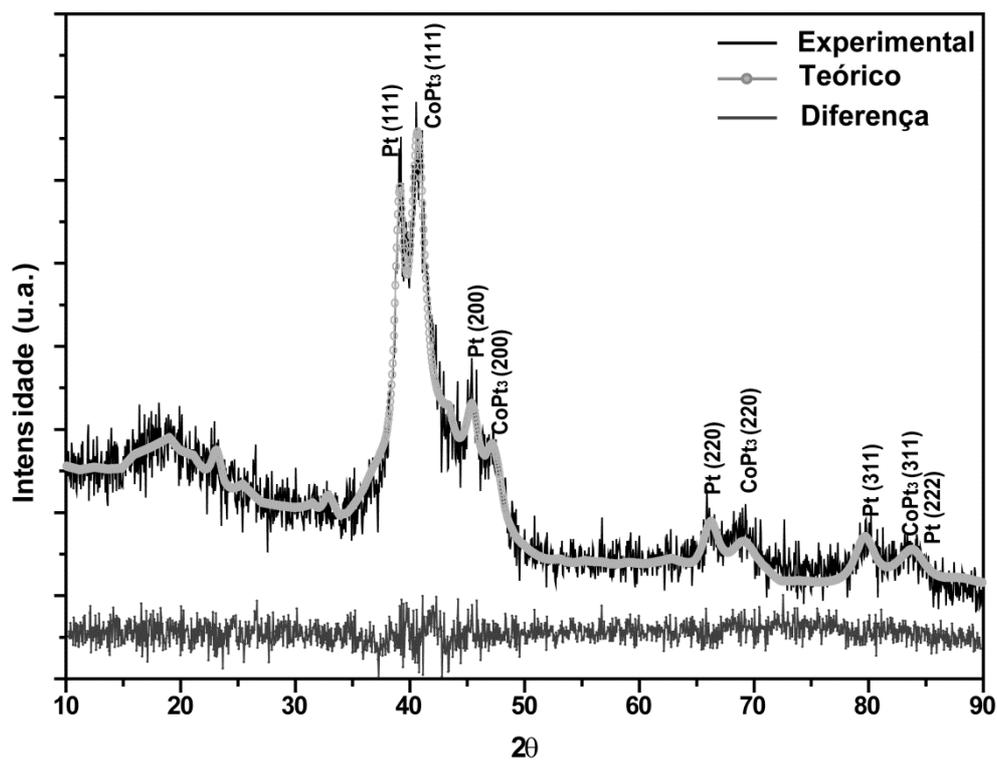


Figura 48: Difratograma simulado ajustado ao difratograma experimental das nanopartículas de CoPt_3/Pt preparadas em BMI.PF_6 .

Tabela 7. Refinamento de Rietveld

Fase	Grupo	Fração (%)	Volume (\AA^3)	R_f	Bragg R_f
Pt	Fm-3m	23,65 ($\pm 0,32$)	63,551	3,72	7,56
CoPt_3	Pm-3m	76,35 ($\pm 1,68$)	56,730	7,48	10,1

* χ^2 (Bragg contrib.) = 1,39

5.3. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta utilizada para observar os aspectos morfológicos e a distribuição de tamanho do material analisado. A Figura 49 apresenta a micrografia e histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de CoPt_3 preparadas em BMI.N(Tf)_2 .

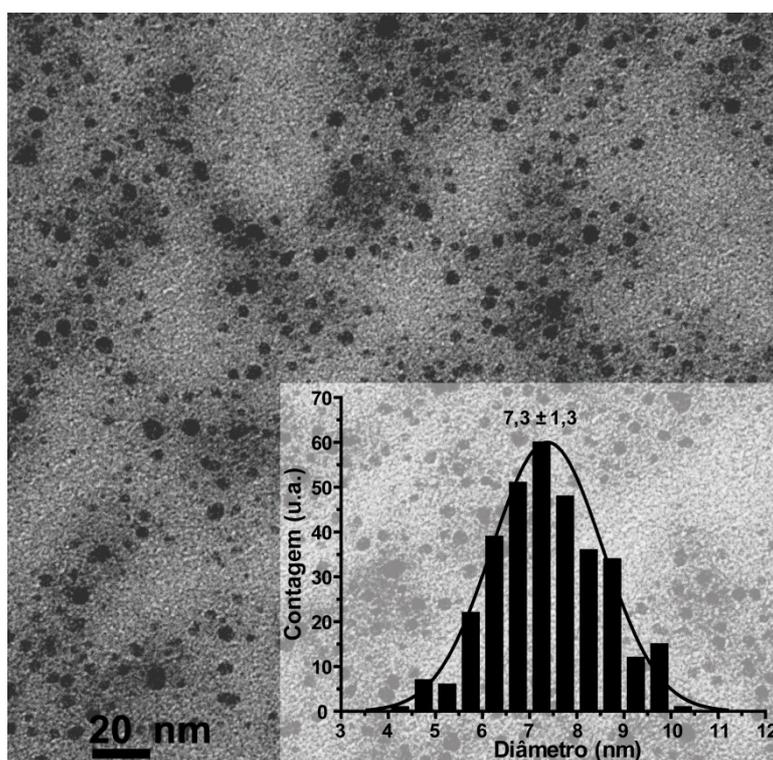


Figura 49: Micrografia das nanopartículas de CoPt_3 preparadas em BMI.N(Tf)_2 e histograma de distribuição de tamanho.

As nanopartículas de CoPt_3 apresentaram um diâmetro médio de 7,3 nm. Realizando análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), foi possível visualizar os planos de difração das nanopartículas preparadas em BMI.N(Tf)_2 (Figura 49). Através da transformada de Fourier realizadas sobre as imagens das linhas de difração, foi possível determinar um espaçamento interplanar de 2,2 Å, correspondente a distância interplanar dos planos (111) (Figura 50).

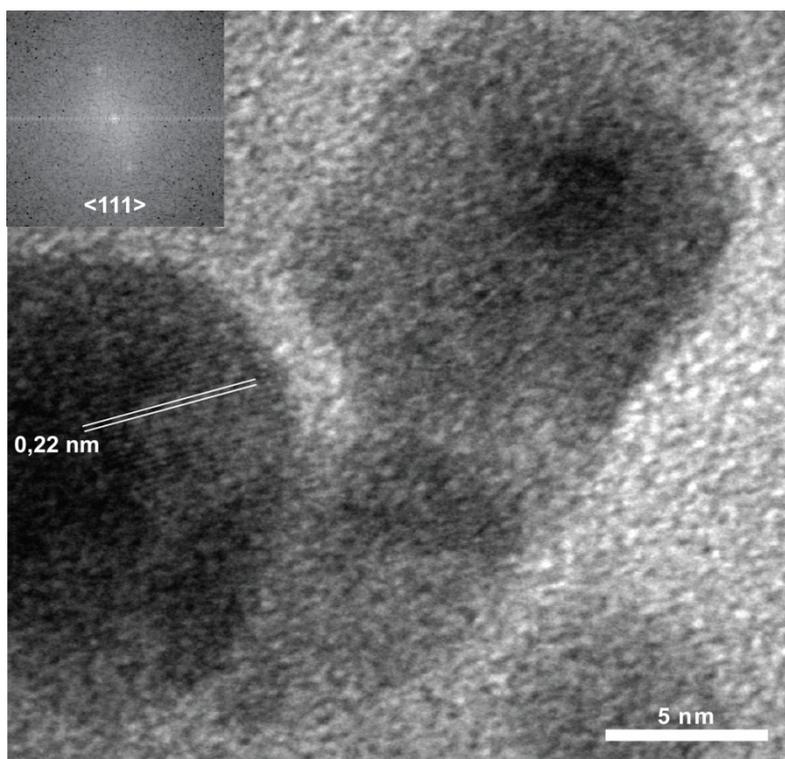


Figura 50: HRTEM das nanopartículas de CoPt₃ preparadas em BMI.N(Tf)₂. Em destaque a transformada de Fourier para os planos (111) e (220).

A Figura 51 apresenta a micrografia das nanopartículas de CoPt₃/Pt sintetizadas em BMI.PF₆ e seu respectivo histograma de distribuição de tamanho com diâmetro médio de 7,22 nm.

As imagens de microscopia mostraram que as nanopartículas preparadas em BMI.N(Tf)₂ e BMI.PF₆ apresentam diâmetros próximos a 7 nm. Porém os resultados sugerem uma tendência à aglomeração quando o BMI.PF₆ é utilizado na preparação das nanopartículas.

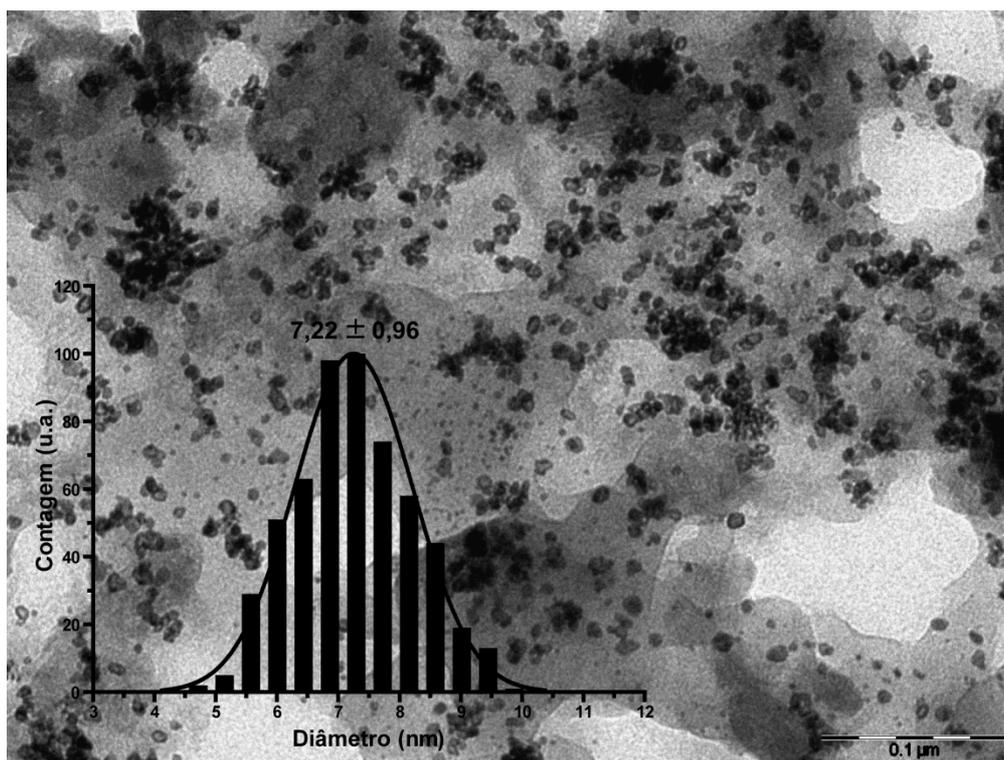


Figura 51: Micrografia das nanopartículas de CoPt₃/Pt preparadas em BMI.PF₆ e histograma de distribuição de tamanho.

5.4. Espectroscopia de fótoelétrons induzidos por raios - x (XPS)

A técnica de espectroscopia de fótoelétrons (XPS) é amplamente utilizada em estudos de composição química na superfície de amostras^{115, 124-133}. A técnica é fundamentada no efeito fótoelétrico, descoberto experimentalmente por Heinrich Hertz em 1887 e elucidado por Albert Einstein em 1905, explicação que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1921. Em suma, a técnica 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 fótoelétrons, os quais são coletados e analisados.

Conhecendo a energia cinética (E_k) com que os fótoelétrons são ejetados e a energia do feixe incidente ($h\nu$) sobre a amostra, pode-se encontrar a energia de ligação do elétron (E_b) em relação ao nível de Fermi (E_F), através da Equação 7, onde ϕ_a é a quantidade de trabalho realizada pelo analisador.

Equação 7

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_a$$

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. Neste nível, a energia de ligação é definida como zero ($E_b = 0$). No entanto, é necessário um trabalho adicional (ϕ_s) para que o elétron seja ejetado do material.

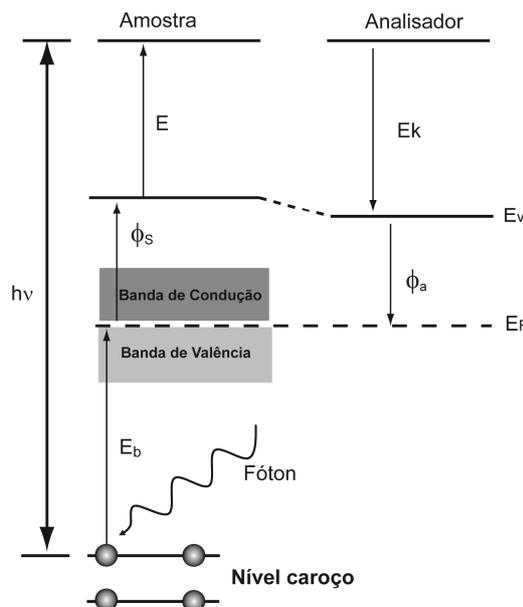


Figura 52: Representação dos níveis energéticos atômicos no processo de fotoemissão. Figura adaptada da referência¹³⁴.

Uma vez fora do material, o elétron se encontra no estado de elétron livre e, caso não houver interferência externa, esse nível é definido como nível de vácuo (E_v). Por fim, é necessário realizar uma quantidade de trabalho ϕ_a para que o fotoelétron passe pelo analisador e pelo multiplicador de elétrons, atingindo então a energia cinética E_k (Equação 7) (Figura 52)¹³⁴.

Desta forma, o espectro de XPS é apresentado como o número de fotoelétrons detectados em função da energia de ligação, calculada através da energia cinética E_k . A Figura 50 apresenta o espectro de XPS para o níquel, identificando os sinais de acordo com o número quântico do nível de origem do fotoelétron.

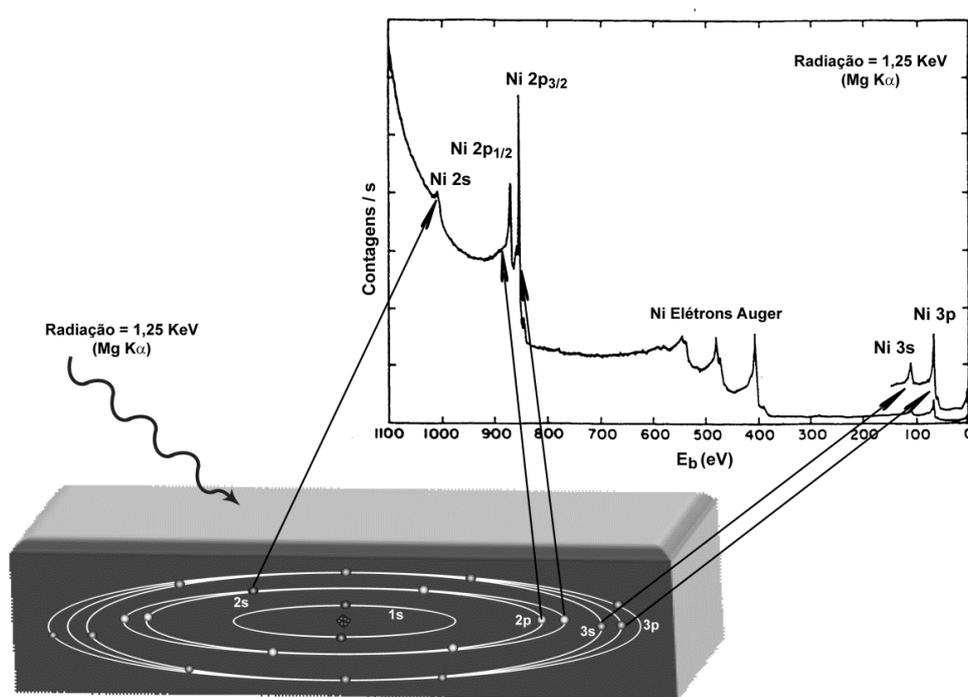


Figura 53: Representação dos sinais no espectro de XPS.

A penetração do feixe de raios - x de aproximadamente 1 keV (energia típica de fontes utilizadas em XPS) nos sólidos é de aproximadamente 1000 nm, porém a profundidade de fuga dos fotoelétrons gerados é de aproximadamente 10 nm, determinando a profundidade analisada da amostra.

Isto leva ao que se chama de profundidade de escape, profundidade da amostra, de onde o elétron é excitado até a superfície de onde será ejetado. Esta distância percorrida pelo elétron é conhecida como caminho médio¹³⁵.

Os sinais em evidência na Figura 53, representando as energias de ligação, correspondem aos choques ou espalhamentos elásticos dos fotoelétrons que percorreram o caminho médio sem sofrer qualquer interferência ou perda de energia. Os fotoelétrons que de alguma forma perderam energia durante o percurso, mas conseguem ser ejetados da amostra, correspondem aos choques inelásticos e contribuem apenas para as contagens de fundo do espectro de XPS. Entretanto, somente os fotoelétrons provenientes das camadas mais externas da amostra conseguem deixar a superfície sem perda de energia, caracterizando o XPS como uma técnica sensível à profundidade de alguns nanômetros da superfície da amostra.

Em uma amostra homogênea, a probabilidade de escape elástico de um

fotoelétron decai exponencialmente com o aumento da profundidade da amostra (Equação 8).

Equação 8

$$P(x) = e^{-x/\lambda}$$

Na Equação 8, x corresponde à distância percorrida pelo elétron e λ é o livre caminho médio inelástico (IMFP). O λ_{IMFP} é a distância a qual o elétron com determinada energia cinética percorre antes de sofrer uma colisão inelástica. A curva apresentada na Figura 54 é definida como curva universal, por representar o caminho médio da grande maioria dos elementos químicos.

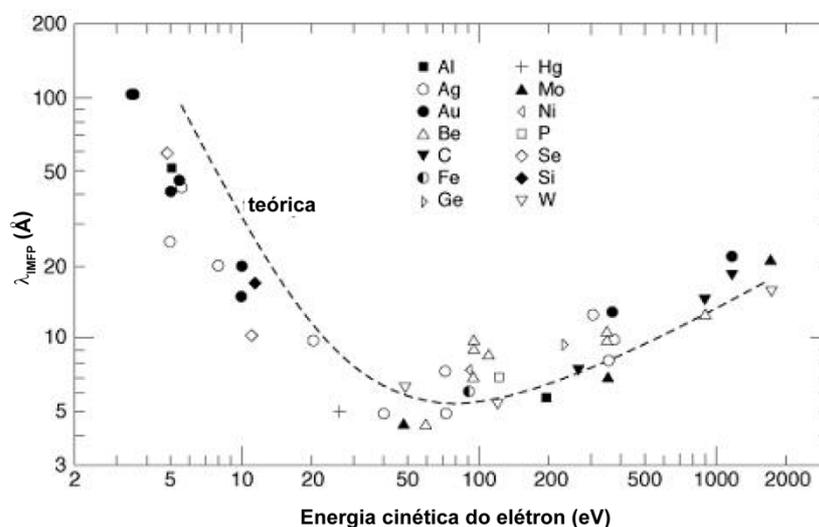


Figura 54: Curva universal do livre caminho médio inelástico em função da energia cinética para diferentes elementos. Figura adaptada da referência¹³⁶.

Os valores de λ_{IMFP} nas energias cinéticas encontradas em XPS variam de 0,5 a 10 nm, mostrando que os elétrons são provenientes da superfície da amostra.

Sendo assim, a Equação 8 mostra que ~63% dos fotoelétrons que contribuem para o espalhamento elástico são provenientes de uma profundidade entre 0 e λ , 23% na camada da amostra com profundidade entre 1 e 2λ , e 9% entre 2 e 3λ . No entanto a profundidade entre a superfície e 3λ é responsável pela emissão de ~95% dos fotoelétrons com espalhamentos elásticos¹³⁵ (Figura 55).

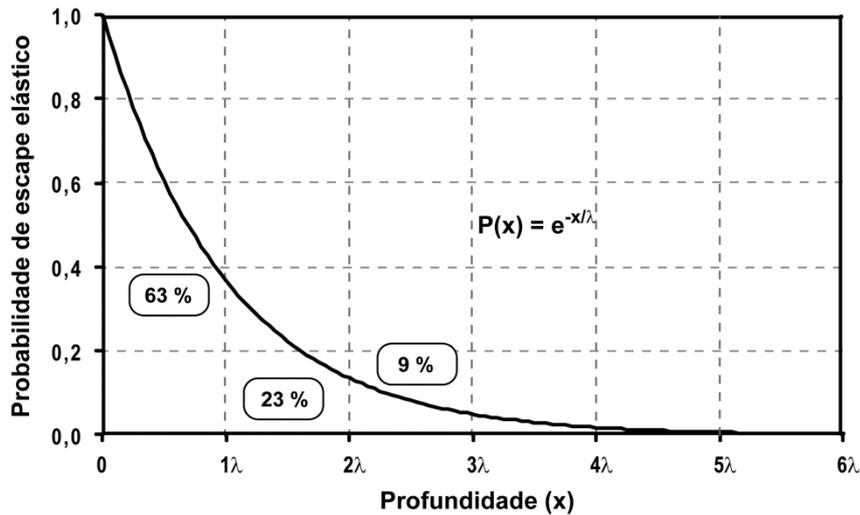


Figura 55: Probabilidade de escape elástico de fotoelétrons em função da profundidade da análise. Os valores referem-se à probabilidade de escape do fotoelétron no intervalo de uma unidade λ onde o valor se encontra. Figura adaptada da referência¹³⁷.

A profundidade da região analisada em um espectrômetro depende do ângulo θ entre a normal à superfície da amostra e o analisador. Quanto maior este ângulo, mais sensível à superfície será o equipamento, e menor será a profundidade analisada (Figura 56)¹³⁵.

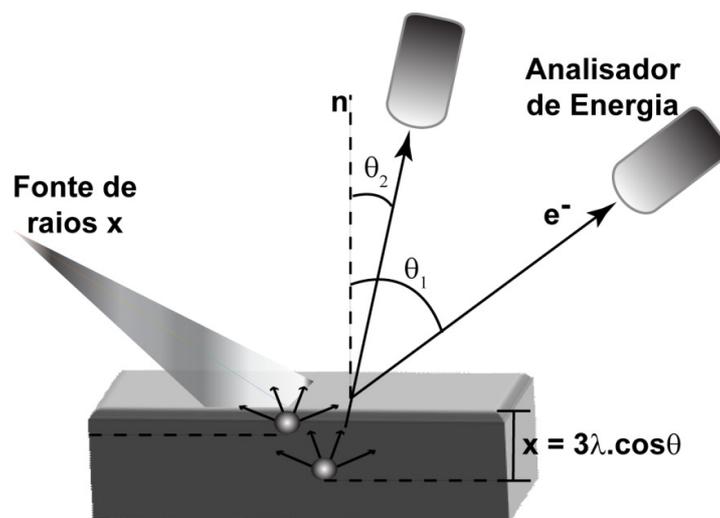


Figura 56: Esquema simplificado do experimento de XPS mostrando os ângulos θ do detector em relação a normal à superfície (n). Em ângulos menores (θ_2), aumenta a profundidade da amostra analisada.

5.4.1. Análises de XPS

Conforme análises de DRX as nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ apresentam duas fases cristalinas distintas identificadas como CoPt₃ e Pt. Para compreender como essas fases estão interagindo na nanopartícula, foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e espectroscopia de absorção de raios - x (XAS).

As análises de XPS mostraram que a superfície da nanopartícula contém uma concentração de platina superior a de cobalto, o qual se concentra no interior da partícula.

A Figura 57 mostra o espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF₆, tratada com H₂ a 300 °C durante 80 min, onde o dublete na região de 71,7 e 75,1 eV representa a Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2}, respectivamente. Estas energias correspondem à ligação Pt – Pt (Pt⁰) na superfície da partícula. Da mesma forma, o sinal em 60 eV representa o Co 3p, correspondendo à ligação Co – Co (Co⁰)¹³⁷.

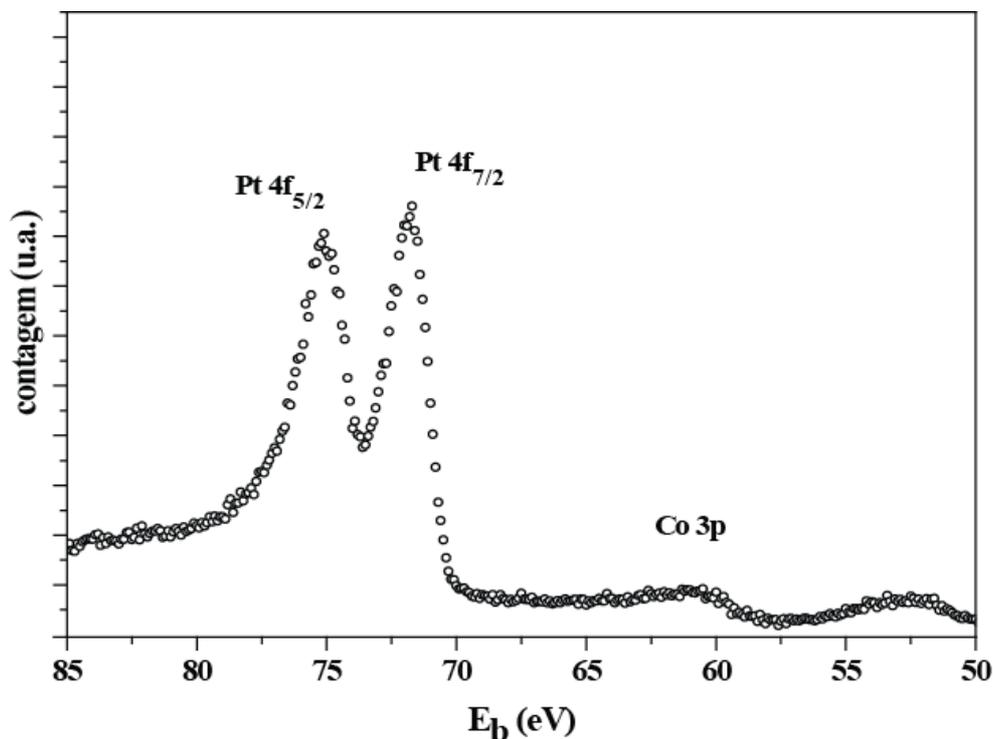


Figura 57: Espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF₆, antes do *sputtering*.

Após a análise, a amostra foi bombardeada por feixe de íons de Ar^+ com um potencial de 3 keV (*sputtering*) a uma pressão de $4,0 \times 10^{-6}$ mbar por 30 minutos e um ângulo de incidência de 15° em relação à superfície da amostra. Nesta etapa, o *sputtering* tem como objetivo retirar átomos da superfície das nanopartículas, podendo observar a disposição dos átomos internos.

Analisando os espectros de XPS após o bombardeamento de íons, pode-se observar o aumento do sinal referente ao Co(0) próximo a 60 eV (Figura 58), inferindo a uma maior concentração de cobalto nesta camada da partícula.

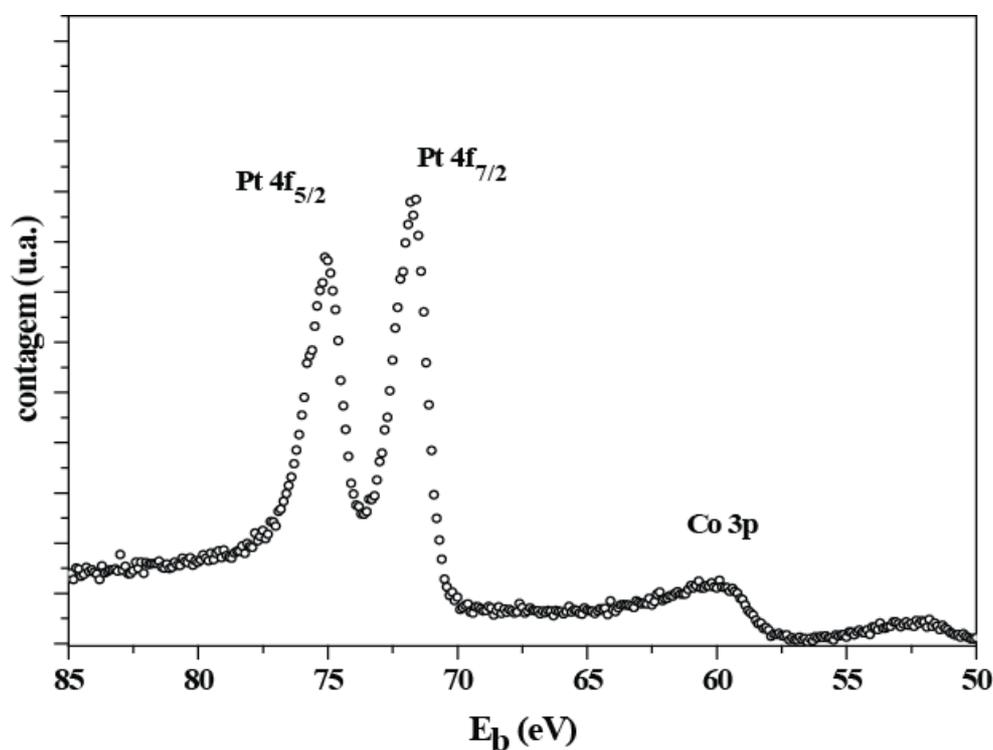


Figura 58: Espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF_6 após *sputtering*.

Comparando os espectros antes e após o *sputtering* pode-se observar que a relação entre as áreas dos sinais 4f, referentes à platina, e 3p, referente ao cobalto, diminui após o *sputtering*. A relação que antes era $\text{Pt}(4f)/\text{Co}(3p) = 20$, após o *sputtering* diminuiu aproximadamente 50%, $\text{Pt}(4f)/\text{Co}(3p) = 9$.

Estas análises indicam que a superfície das partículas preparadas em

BMI.PF₆ contém concentração de Pt superior em relação ao cobalto. Estes dados corroboram os estudos recentes encontrados na literatura onde os autores identificam estruturas semelhantes.

Recentemente Alayoglu e colaboradores sintetizaram nanopartículas pela decomposição térmica de H₂PtCl₆ e Co₂(CO)₈. Estudos de XPS realizados pelos autores comprovaram que a superfície da partícula contém uma concentração de Pt superior à camada inferior¹¹⁵ (Figura 59).

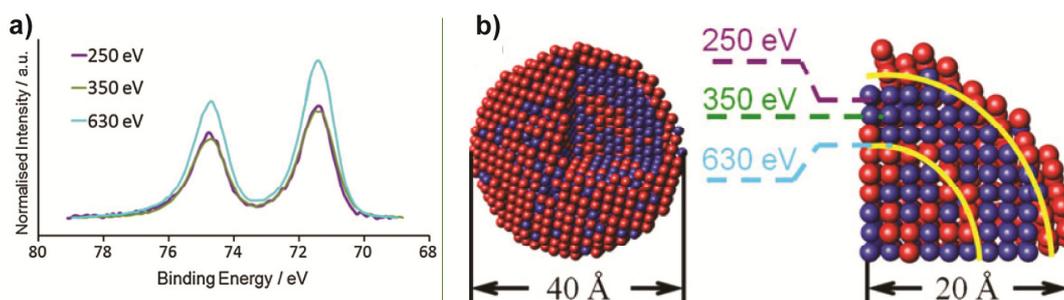


Figura 59: a) espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt e b) representação da disposição dos átomos de cobalto (esferas azuis) e platina (esferas vermelhas) na partícula. Figura adaptada da referência ¹¹⁵.

A Figura 59a apresenta o espectro de XPS da platina 4f em diferentes camadas, ou profundidades, da partícula: 0 - 2 Å (250 eV), 2 - 6 Å (350 eV) e 6 - 11 Å (630 eV). Os autores estimam, pelas análises de XPS, que nas duas primeiras camadas atômicas há aproximadamente 58% de Pt. Na camada subsequente, somente 8% dos átomos são de Pt. Por fim, no interior da partícula, 62% dos átomos são de platina.

Os resultados das análises de XPS apresentados nas Figuras 57 e 58 estão resumidos na Tabela 7, onde está a relação entre as áreas Pt(4f)/Co(3p) antes e depois do *sputtering*. Pode-se observar que após a realização do *sputtering*, a quantidade de platina na camada mais externa da partícula diminui quase 50% em relação a amostra inicial.

Para estudar o comportamento do catalisador bimetálico em atmosfera oxidante, foram realizadas análises de XPS após tratamento das amostras com H₂S. As amostras foram tratadas com H₂S a 300 °C por 80 min, após a redução com H₂.

Após o processo de sulfetação, pode-se perceber que há uma diminuição na razão Pt 4f / Co 3p. Isso significa que há uma maior quantidade de cobalto na profundidade analisada, indicando uma migração dos átomos de Co para superfície da partícula e, conseqüentemente, um rearranjo atômico na partícula (Figura 60).

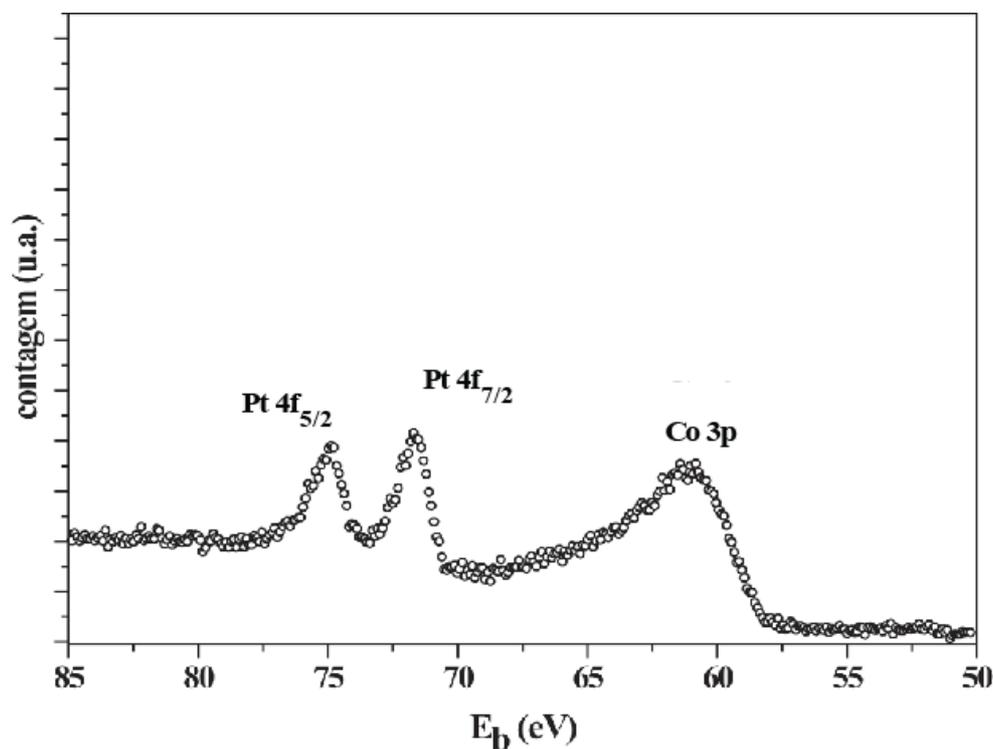


Figura 60: Espectro de XPS de nanopartículas de Co/Pt preparadas em BMI.PF₆ após o processo de sulfetação.

Para confirmar a migração de átomos de cobalto para superfície da partícula, a amostra foi tratada com o feixe de Ar⁺, nas mesmas condições citadas anteriormente, para retirar os átomos presentes na superfície das nanopartículas. A Figura 61 apresenta o espectro de XPS após o tratamento de *sputtering*. Pode-se observar que o dublete Pt 4f referente a platina fica mais intenso em relação ao sinal do Co, e a razão Pt 4f / Co 3p aumenta novamente.

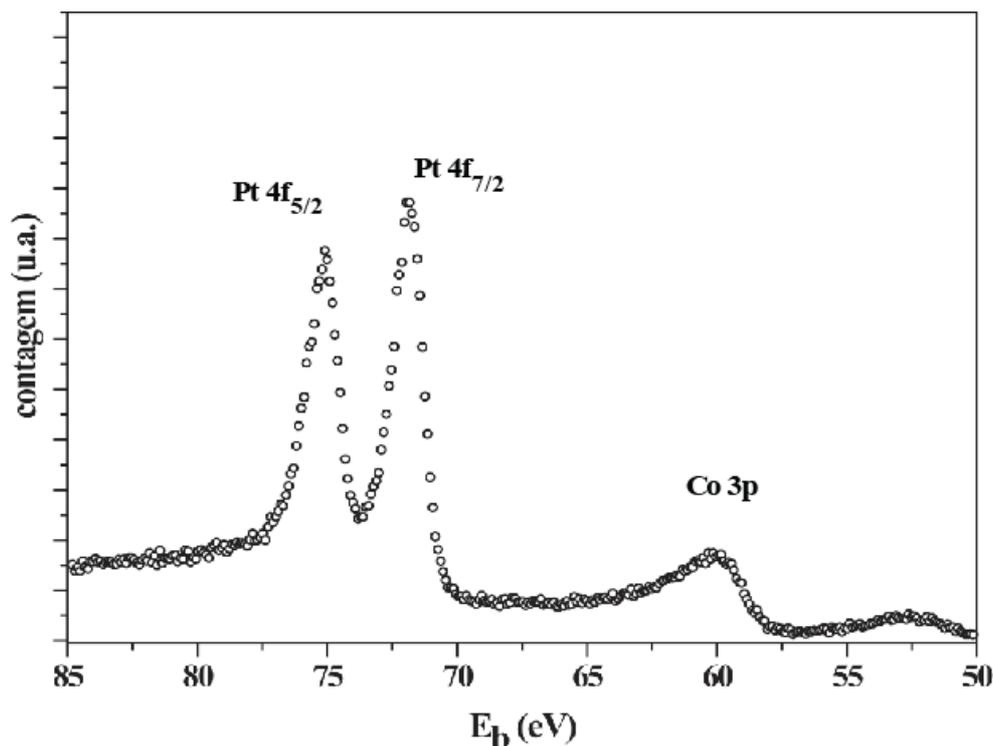


Figura 61: Espectro de XPS das nanopartículas de Co/Pt sulfetadas após processo de *sputtering*.

Esta análise mostra que os átomos de cobalto que migraram à superfície da partícula foram retirados pelo feixe de Ar^+ incidente, expondo os átomos de Pt novamente.

A Tabela 8 apresenta a relação de Pt e Co na superfície da partícula nas análises realizadas.

Tabela 8. Relação entre Pt e Co na superfície da partícula

Amostra	Razão Pt 4f / Co 3p	
	1840 eV - antes do <i>sputtering</i>	1840 eV - após o <i>sputtering</i>
CoPt / BMI.PF ₆	20	9
CoPt / BMI.PF ₆ - Sulfetadas	0,6	6

As análises realizadas por XPS comprovam, inicialmente, que as nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ apresentam uma superfície com concentração de platina superior à de cobalto. Em camadas inferiores, o cobalto se apresenta em concentrações maiores que na camada superior, comprovado pelo processo de *sputtering*, onde se retira as camadas atômicas superiores das nanopartículas. Este arranjo atômico inicial foi modificado após a partícula ser exposta a uma atmosfera oxidante. Depois do processo de sulfetação, houve um enriquecimento por átomos de cobalto na camada mais externa da nanopartícula. Esta camada pode ser desbastada por *sputtering*, revelando um núcleo rico em platina.

Os resultados de rearranjo atômico corroboram os exemplos encontrados em literatura recente com nanopartículas de Co/Pt frente a atmosfera de O₂ e H₂. Somorjai e colaboradores comprovam, por análises de XPS, que há a migração dos átomos de cobalto para a superfície da partícula quando essa é exposta à atmosfera de oxigênio, modificando a estrutura da partícula para o tipo core@shell (núcleo@casca)¹¹⁴ (Figura 62).

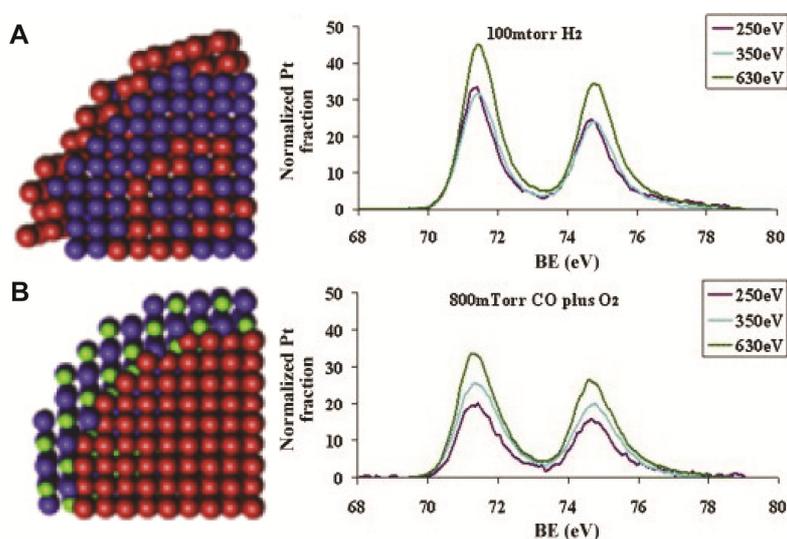


Figura 62: Figura representando o rearranjo atômico em nanopartículas de Co/Pt (Pt – vermelho, Co – azul, O – verde) A) nanopartícula em atmosfera de H₂ e espectro de XPS na região 4f da Pt. B) nanopartícula em atmosfera de O₂, formando CoO na camada mais externa da partícula e espectro de XPS na região 4f da Pt com menor intensidade. Figura adaptada da referência¹¹⁴.

Os rearranjos atômicos sofridos pelas nanopartículas acabam por modificar as ligações metal-metal, metal-enxofre, e metal-oxigênio durante os processos. Essas modificações serão relatadas em estudos de EXAFS apresentados a seguir.

5.5. Espectroscopia de Absorção de Raios - x (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios - x (XAS) fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção de raios - x.

O espectro de XAS pode ser descrito em três regiões principais (Figura 63).

I - Região de pré-borda (*pre-edge*): refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;

II - Borda de absorção (*egde*): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;

III - transições para o estado do contínuo: corresponde à absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

- **Região de XANES (*X-ray absorption near edge structure*):** está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o

suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

- **Região de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*):** a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

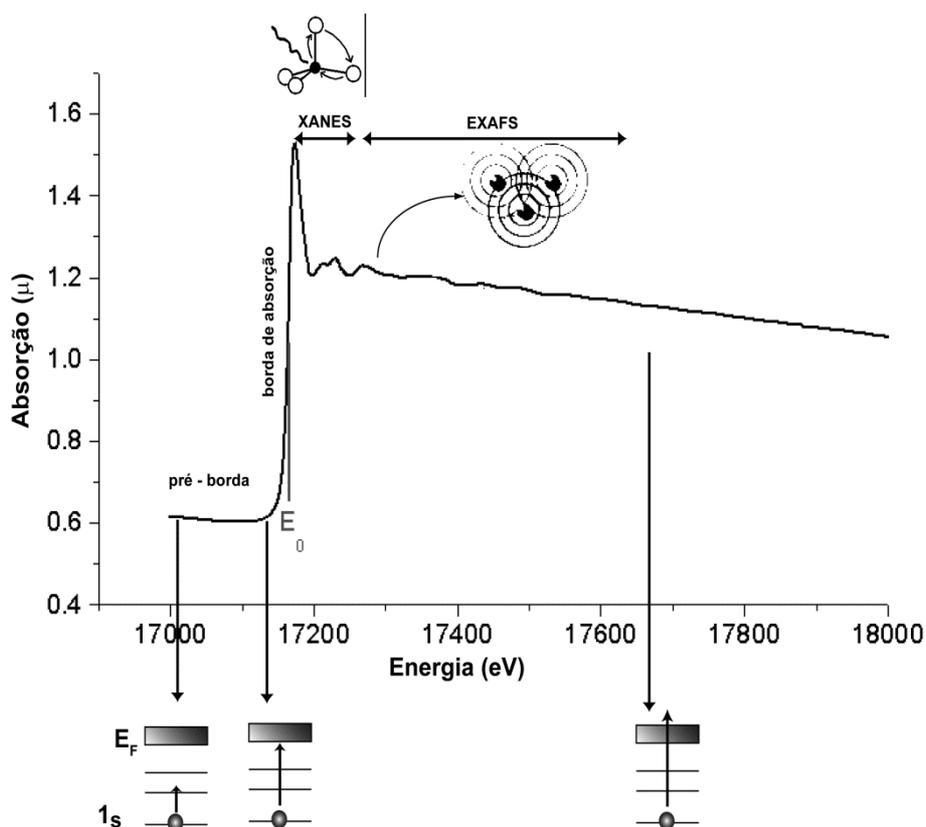


Figura 63: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios - x (borda K do Se) e transições eletrônicas características.

5.5.1. Estrutura Fina Estendida de Absorção de raios - x (EXAFS)

O processo físico que envolve as oscilações de absorção na região de EXAFS é a interferência entre a onda emitida pelo átomo emissor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho¹³⁸⁻¹³⁹.

No caso em que o átomo absorvedor não possui átomos vizinhos suficientemente próximos, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e, acima da borda, uma queda suave¹⁴⁰ (Figura 64 A).

Quando o átomo absorvedor possuir átomos vizinhos, o espectro de absorção irá sofrer oscilações após a borda de absorção.

As modulações no coeficiente de absorção surgem ao considerar-se um sistema contendo pelo menos dois átomos AB. O fotoelétron emitido pelo átomo A é suficientemente rápido para ser tratado como um elétron livre e sua função de onda pode ser considerada como uma onda quase plana. Quando atinge o potencial do átomo vizinho B, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude $f(\alpha, k)$, a qual depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retroespalhada ($\alpha = \pi$) retorna ao átomo absorvedor A com uma diferença de fase total dada pelo caminho óptico percorrido até B (ida e volta), mais uma diferença de fase causada por atravessar duas vezes o potencial do átomo central A.

As oscilações observadas no espectro de absorção resultam da interferência (construtiva e destrutiva) entre a onda emitida e a onda retroespalhada, medida na posição do átomo emissor. As oscilações $\chi(k)$ produzidas pelas diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor somam-se para produzir o sinal total de EXAFS.

De acordo com a aproximação de ondas planas, a expressão geral, válida para a excitação de estados de simetria s (isto é, borda K de absorção) e para sistemas orientados aleatoriamente no espaço, é a seguinte:

$$\text{Equação 9} \quad \chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = - \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} |f_{i(\pi, k)}| \text{sen}(2kR_i + \psi) \cdot e^{-2\sigma_i^2 \cdot k^2} \cdot e^{-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}}$$

Onde:

μ_0 : absorção do átomo absorvedor isolado;

μ : coeficiente de absorção atômica para energia E ;

\mathbf{k} : vetor de onda do fotoelétron, dado por: $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E - E_0)}$, sendo m a massa do elétron e \hbar a constante de Planck. O valor E_0 corresponde à origem da energia cinética do elétron, a qual é próxima da energia da borda de absorção, e E é a energia do fotoelétron incidente;

ψ : defasagem total produzida no processo de retroespalhamento:

$\psi = 2\delta(\mathbf{k}) + \theta(\mathbf{k})$, sendo δ a defasagem devida ao átomo absorvedor e θ a defasagem devida ao átomo vizinho;

R : é a distância ao átomo absorvedor ao átomo vizinho;

$f(\boldsymbol{\pi}, \mathbf{k})$: amplitude do retroespalhamento;

N : número de átomos vizinhos;

Nesta equação estão incluídos dois termos de amortecimento:

I. $-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}$: fator que leva em conta a limitação do livre caminho médio do fotoelétron na matéria (λ);

II. $-2\sigma_i^2 \cdot k^2$: fator de Debye-Waller, no qual σ^2 é a variação média quadrática da posição relativa entre o átomo absorvedor e o átomo retroespalhador. Essa variação pode ser estática (desordem estrutural) ou dinâmica (vibrações térmicas): $\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{desordem térmica}}^2 + \sigma_{\text{desordem estrutural}}^2$.

As oscilações $\chi(\mathbf{k})$ carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como o número de coordenação e distância aos átomos vizinhos nas camadas mais próximas.

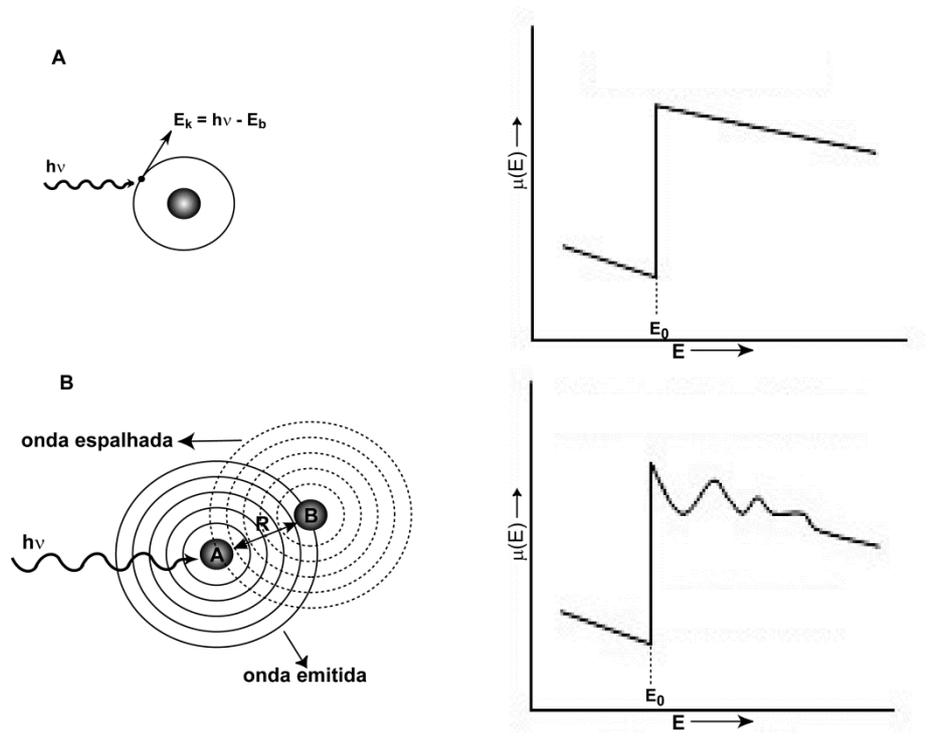


Figura 64: Esquema ilustrando o processo de absorção de raios - x. a) absorção do fóton incidente por um átomo isolado, emitindo um fotoelétron e o espectro de absorção correspondente. B) retroespalhamento da onda emergente do átomo vizinho e o espectro de absorção correspondente. Figura adaptada da referência¹⁴⁰.

No processo de interpretação dos dados normalizados de EXAFS em termos de $\mu d(E)$ (d é a espessura da amostra), o primeiro passo a ser realizado é a eliminação do sinal da linha de base $\mu_0 d(k)$ acima da borda, obtendo-se assim as oscilações de EXAFS em termos de $\chi(k)$. Para elementos com $Z \leq 36$, as oscilações de EXAFS $\chi(k)$ são geralmente multiplicadas por uma potência de k , normalmente um fator k^3 , com o objetivo de ponderar as oscilações de EXAFS mais uniformemente na faixa de $4 \leq k \leq 20 \text{ \AA}^{-1}$, evitando que oscilações de maior amplitude prevaleçam sobre as menores na determinação das distâncias. Em seguida, o $\chi(k)$ correspondente à parte EXAFS é isolado e é então transformado para o espaço real através de uma transformada de Fourier, que dá lugar a uma função de distribuição radial (RDF). Na realidade, a transformada de Fourier fornece uma pseudo-função de distribuição radial

(PRDF), pois apresenta picos que estão associados às camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor¹⁴¹. Entretanto, a posição de cada pico não corresponde exatamente à distância interatômica (devido à dependência em energia da mudança de fase) e a altura do pico não é diretamente proporcional ao número de átomos naquela camada (Figura 65).

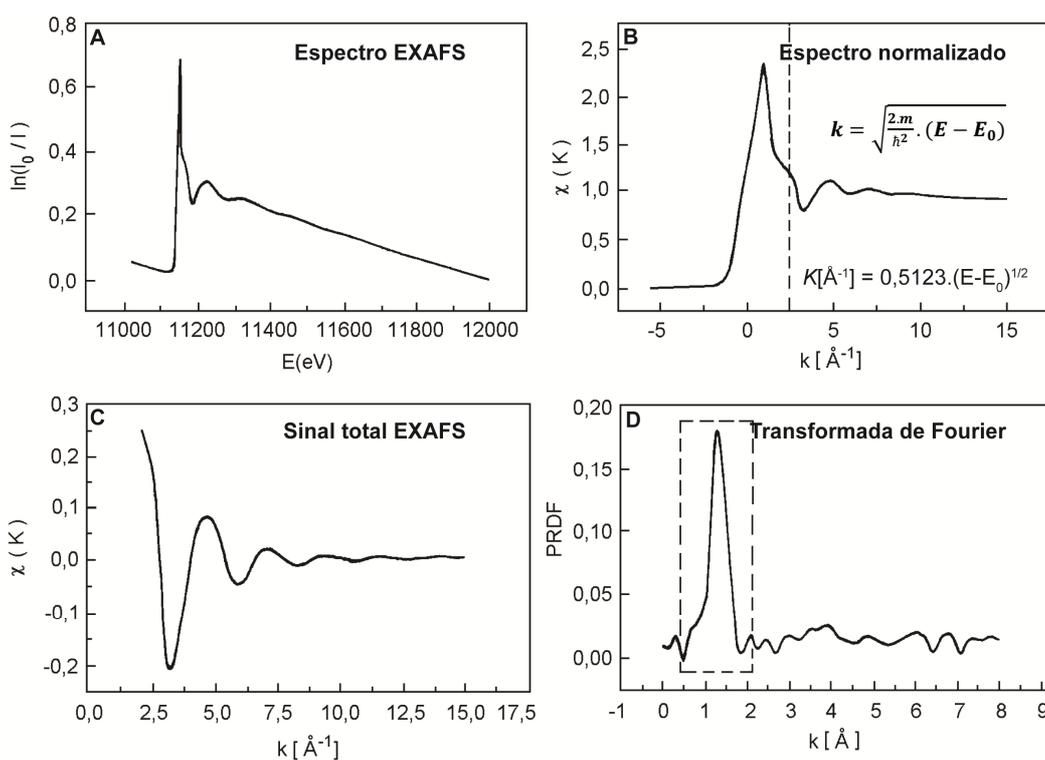


Figura 65: Interpretação dos dados de EXAFS; A) espectro de absorção de raios - x; B) oscilações de EXAFS em termos de $\chi(k)$; C) sinal de EXAFS isolado; D) transformada de Fourier (espaço real).

5.5.2. Análises de EXAFS

As análises de EXAFS foram realizadas nas nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ antes e após o processo de sulfetação para estudar as interações atômicas com o enxofre.

O sinal de EXAFS $\chi(k)$ foi extraído e multiplicado por um fator de k^2 para ponderar as oscilações. Após, a transformada de Fourier foi realizada utilizando uma janela do tipo *Kaiser-Bessel*¹⁴², em um intervalo de espaço k de $\Delta k = 9,8 \text{ \AA}^{-1}$ para a borda L₃ da Pt e $\Delta k = 7,5 \text{ \AA}^{-1}$ para a borda K do Co. Também foi

levada em consideração a redução de amplitude (S_0^2) que define a perda de energia cinética do fotoelétron quando o mesmo transfere parte de energia para o elétron da banda de valência do átomo emissor. Neste caso a S_0^2 para L_3Pt foi de 0,86 e para KCo foi de 0,82.

A Figura 66A mostra o sinal de EXFAS $\chi(k)$ e a transformada de Fourier (Figura 66B) para a borda K do Co.

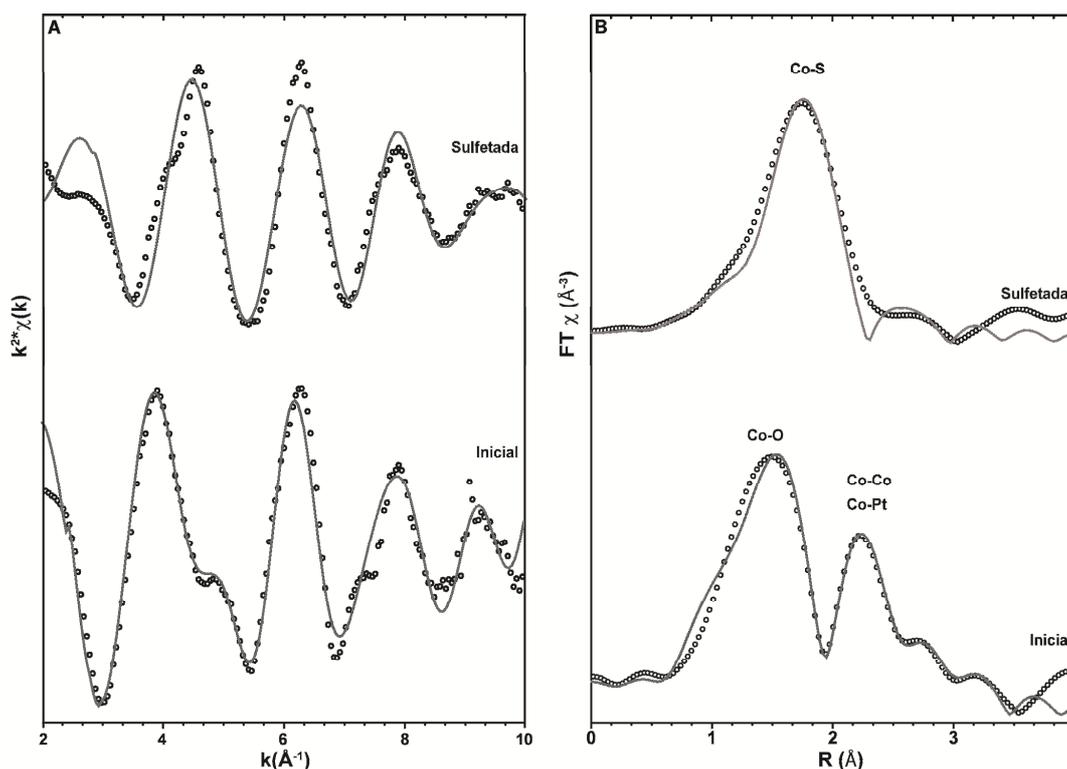


Figura 66: A) Sinais de EXAFS na borda K do Co para as nanopartículas antes e depois da sulfetação; B) transformada de Fourier correspondente a cada amostra. Os círculos representam os dados experimentais e a linha o ajuste.

Na amostra antes da sulfetação pode-se observar o pico na transformada de Fourier correspondente aos átomos de oxigênio na esfera de coordenação do Co em $R \sim 2,0 \text{\AA}$ ($Co^{2+}-O$)¹⁴³. A contribuição de átomos de Pt pode ser observada no espalhamento em $R \sim 2,6 \text{\AA}$ ¹⁴⁴. A distância encontrada para Co-Co ($R \sim 3,1 \text{\AA}$) na amostra inicial é próxima à relatada na literatura para amostras de óxidos de cobalto ($R \sim 3,0 \text{\AA}$)¹⁴⁵ (Tabela 8).

Após a sulfetação, o pico referente ao espalhamento Co-O desaparece, dando lugar ao sinal em $R \approx 2,2 \text{ \AA}$ correspondente ao espalhamento Co-S¹⁴⁶. A distância Co-Pt não teve alteração com o processo de sulfetação. O valor encontrado para a distância ($R \sim 2,6 \text{ \AA}$) corrobora os valores encontrados na literatura^{144, 147} (Tabela 9).

Tabela 9. Análise quantitativa de EXAFS para esfera de coordenação do Cobre

Amostra	Par	N^a	$R (\text{\AA})^b$	$\sigma^2 (10^{-2} \text{\AA}^2)^c$
Inicial	Co-O	$(3,5 \pm 0,2)$	$(2,054 \pm 0,006)$	$(0,9 \pm 0,1)$
	Co-Co	$(5,4 \pm 0,7)$	$(3,08 \pm 0,01)$	$(1,7 \pm 0,2)$
	Co-Pt	$(1,6 \pm 0,2)$	$(2,63 \pm 0,01)$	$(0,4 \pm 0,1)$
Sulfetada	Co-S	$(2,8 \pm 0,1)$	$(2,234 \pm 0,004)$	$(0,61 \pm 0,06)$
	Co-Pt	$(0,8 \pm 0,2)$	$(2,63 \pm 0,01)$	$(0,4 \pm 0,1)$

^a N = número de coordenação; ^b R = distância; ^c σ^2 = fator de Debye-waller

O valor do número de coordenação encontrado para Co-O ($N = 3,5 \pm 0,2$) sugere uma oxidação parcial dos átomos de cobre, provocada pela exposição das nanopartículas ao ar. Após a sulfetação da amostra, o número de coordenação $N_{\text{Co-Pt}}$ diminui de $1,6 \pm 0,2$ para $0,8 \pm 0,2$. Esse resultado mostra o rearranjo atômico provocado pela atmosfera oxidante de H_2S , observado em análises de XPS.

A Figura 67A mostra o sinal de EXAFS $\chi(k)$ e a transformada de Fourier (Figura 67B) para a borda L_3 da Pt. Pode-se observar na Figura 64B o pico de espalhamento em $R \sim 1,93 \text{ \AA}$ correspondente ao óxido de platina (Pt-O)¹⁴⁸, e outro em $R \sim 2,72 \text{ \AA}$ referente ao espalhamento Pt-Pt, para a amostra antes da sulfetação. Após a sulfetação, o pico referente à Pt-O desaparece ao mesmo tempo em que surge o sinal referente ao espalhamento Pt-S em $R \sim 2,24 \text{ \AA}$ ¹⁴⁹. A sulfetação provoca uma diminuição na distância Pt-Pt para $R \sim 2,64 \text{ \AA}$, ao mesmo tempo que há um aumento na distância Pt-Co de $R \sim 2,58 \text{ \AA}$ para $R \sim 2,63 \text{ \AA}$ (Tabela 10).

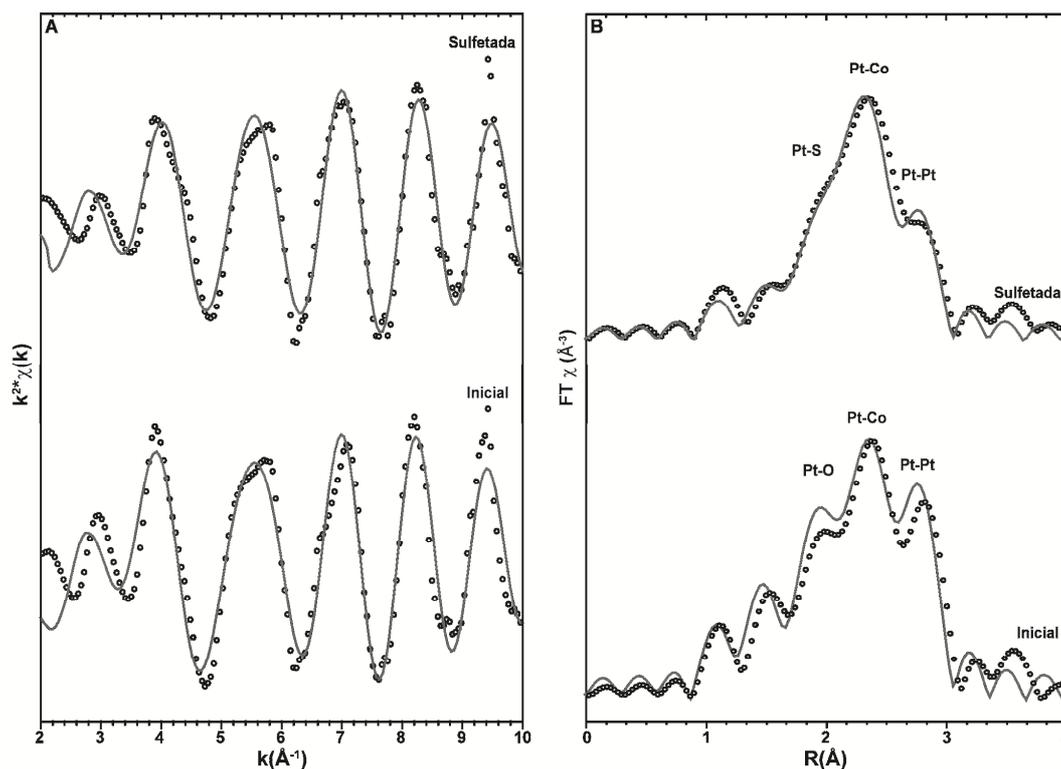


Figura 67: A) Sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt para as nanopartículas antes e depois da sulfetação; B) transformada de Fourier correspondente a cada amostra. Os círculos representam os dados experimentais e a linha o ajuste.

Tabela 10. Análise quantitativa de EXAFS para esfera de coordenação da Platina

Amostra	Par	N^a	R (Å) ^b	σ^2 (10^{-2} Å ²) ^c
Inicial	Pt-O	$(1,5 \pm 0,5)$	$(1,93 \pm 0,04)$	$(2,0 \pm 0,7)$
	Pt-Co	$(0,3 \pm 0,2)$	$(2,577 \pm 0,008)$	$(0,2 \pm 0,1)$
	Pt-Pt	$(8,9 \pm 0,7)$	$(2,72 \pm 0,03)$	$(0,6 \pm 0,3)$
Sulfetada	Pt-S	$(0,2 \pm 0,3)$	$(2,24 \pm 0,09)$	$(0,2 \pm 0,8)$
	Pt-Co	$(2,7 \pm 0,5)$	$(2,63 \pm 0,01)$	$(0,4 \pm 0,1)$
	Pt-Pt	(10 ± 2)	$(2,64 \pm 0,01)$	$(1,0 \pm 0,2)$

^a N = número de coordenação; ^b R = distância; ^c σ^2 = fator de Debye-waller

O valor do número de coordenação obtido para $N_{\text{Pt-S}}$ ($0,2 \pm 0,3$) indica um baixo grau de sulfetação para os átomos de Pt. Após a sulfetação, há um aumento no valor do número de coordenação Pt-Pt de $N_{\text{Pt-Pt}} = 8,9 \pm 0,7$ para $N_{\text{Pt-Pt}} = 10 \pm 2$, sugerindo um maior grau de organização dos átomos de platina, ao mesmo tempo que há uma contração na distância Pt-Pt ($R \sim 2,64 \text{ \AA}$). O valor de $N_{\text{Pt-Co}}$ inicial ($0,3 \pm 0,2$) sugere uma alta dispersão dos átomos de Co. Após a sulfetação, este valor aumenta drasticamente para $N_{\text{Pt-Co}} = 2,7 \pm 0,5$, indicando uma maior interação entre os átomos de Pt e Co.

Estudos de EXAFS realizados com nanopartículas de Co/Pt relatam que o valor do número de coordenação $N_{\text{Pt-Co}}$ encontrado para nanopartículas com estrutura *core@shell* (caroço@casca) é de aproximadamente 2,6 na interface entre os metais¹⁹. Portanto, o valor $N_{\text{Pt-Co}}$ encontrado para as nanopartículas, sugere a formação da estrutura tipo *core@shell*, após o processo de sulfetação.

Estes resultados vêm de encontro aos resultados das análises de XPS, que indicam uma migração dos átomos de Co para a superfície da partícula após o processo de sulfetação. Esta migração favorece o rearranjo atômico na estrutura da partícula formando um núcleo rico em átomos de platina, o que foi comprovado pelo aumento do valor de $N_{\text{Pt-Pt}}$.

5.6. Medidas de magnetismo

Nanopartículas com diâmetros menores que 20 nm não possuem distinção de domínios magnéticos e tendem a se ordenar magneticamente; quando isso ocorre, as partículas são conhecidas como monodomínios. No interior dessas partículas, o material magnético permanece espontaneamente magnetizado em uma só direção. Nesse caso, o momento magnético total pode ser representado por apenas um vetor (a soma de todos os momentos atômicos)¹⁵⁰.

Se as partículas monodomínios tiverem um volume menor do que um dado volume crítico (V_c), a energia térmica (K_T) será maior do que a energia potencial (E_B) necessária para inverter o campo magnético. Neste caso a

orientação de seus momentos magnéticos não será estável e as partículas terão comportamento de superparamagnetos¹⁵⁰.

Uma partícula é considerada como superparamagnética se o seu tempo de relaxação (τ) for menor que o tempo de medida experimental (t_m). A temperatura onde $\tau = t_m$ é chamada de temperatura de bloqueio (T_B). Abaixo desta temperatura, o momento magnético encontra-se bloqueado pela barreira de energia de anisotropia, e acima desta, a energia térmica é maior que a energia potencial. Desta forma, a partícula possui o comportamento superparamagnético quando $T > T_B$.

O tempo de relaxação é dado pela equação de Néel-Arrhenius¹⁵¹ (Equação 10)

$$\text{Equação 10} \quad \tau = \tau_0 \cdot e^{\left(\frac{E_B}{K_B T}\right)}$$

Onde o tempo de relaxação τ_0 é característico de cada material e usualmente tomado como igual a 10^{-9} s. Neste caso, a E_B é equivalente ao produto da energia de anisotropia magnética (K), necessária para inverter o momento magnético, pelo volume da partícula ($E_B = K \cdot V$).

Para medidas a altas temperaturas, ou partículas com volumes pequenos, $K_B T \gg \Delta E$, o tempo de relaxação τ será menor do que o tempo de medida t_m e a magnetização medida é zero. Neste caso, diz-se que a partícula está no regime superparamagnético. Por outro lado, se $K_B T \ll \Delta E$, τ será maior do que t_m , a partícula está em um regime bloqueado, e uma magnetização não-nula é observada. Portanto, dependendo da relação entre o tempo de relaxação τ e o tempo de medida t_m tem-se:

Para $\tau < t_m$ → regime superparamagnético

Para $\tau > t_m$ → regime bloqueado (ferromagnético)

Para técnicas espectroscópicas, o tempo de medida é tomado como $t_m = 100$ s. Desta forma, a Equação 10 pode ser reescrita para se obter o volume mínimo (V_c) que uma partícula deve possuir para obter comportamento superparamagnético, onde $t_m = \tau$.

$$\text{Equação 11} \quad \ln \tau = \ln \tau_0 + \left(\frac{KV_c}{K_B T}\right)$$

$$\text{Equação 12} \quad V_c = \ln\left(\frac{t_m}{\tau_0}\right) K_B T / K$$

Substituindo os valores de t_m e τ_0 tem-se: $\ln\left(\frac{100}{10^{-9}}\right) \approx 25$

$$\text{Equação 13} \quad V_c \approx 25K_B T / K$$

O volume crítico (V_c) representa o volume abaixo do qual uma partícula deve possuir para que, a uma dada temperatura (T), seja considerada em regime superparamagnético.

Da mesma forma pode-se obter a temperatura de bloqueio (T_B) para uma partícula com volume (V):

$$\text{Equação 14} \quad T_B \approx KV / 25K_B$$

As partículas com volumes muito maiores do que V_c (mas ainda monodomínios) terão uma magnetização com orientação estável ou estacionária e os momentos atômicos individuais giram de forma homogênea ou coerente, sob a ação do campo aplicado H , de tal modo que os momentos locais permanecem paralelos durante a rotação. Essa rotação normal da magnetização é chamada *rotação de Néel*. Por outro lado, em pequenas partículas que têm liberdade para girar como um todo, pode-se observar rotações mecânicas, que são frequentemente chamadas de *rotação de Brown*. Este último fenômeno torna-se significativo, por exemplo, em sistemas de partículas magnéticas em suspensão (ferrofluidos).

Seguindo a determinação do volume crítico (V_c), pela **Equação 13**, pode-se determinar o diâmetro crítico (D_c) de uma nanopartícula para que essa obtenha propriedades de superparamagnetismo à temperatura ambiente. Sabendo que a constante de anisotropia magnética para nanopartículas de CoPt_3 é $K = 0,32 \text{ J/cm}^3$, o diâmetro máximo para que a nanopartícula obtenha propriedades superparamagnéticas, em temperatura ambiente (293 K), é de aproximadamente $8,5 \text{ nm}^{152}$.

Uma vez que análises de microscopia eletrônica apresentaram diâmetros de $7,3 \text{ nm}$ para nanopartículas de CoPt_3 , preparadas em BMI.N(Tf)_2 e de $7,2 \text{ nm}$ para nanopartículas de CoPt_3/Pt , preparadas em BMI.PF_6 , espera-se um comportamento de superparamagnetismo nas análises de magnetização.

A dependência de magnetização (M) no campo magnético (H) para as nanopartículas de CoPt_3 , (Figura 58) apresenta uma curva de histerese indicando a existência de uma fase de superparamagnetismo. A pequena magnetização remanescente (M_r) pode ser designada a interações dipolares provocadas pela proximidade entre as partículas. Para as partículas de domínio único, a inversão da magnetização é obtida pela rotação do momento magnético do domínio. Uma vez que a rotação exige um trabalho a ser feito contra as forças de anisotropia, um campo maior é necessário para inverter a magnetização pela rotação do momento magnético da partícula. O campo necessário para obter a inversão da magnetização é conhecido de campo coercivo (H_c). Para as nanopartículas de CoPt_3 , consideradas como monodomínio magnético, o campo (H_c) encontrado é de ~ 222 Oe (Figura 68).

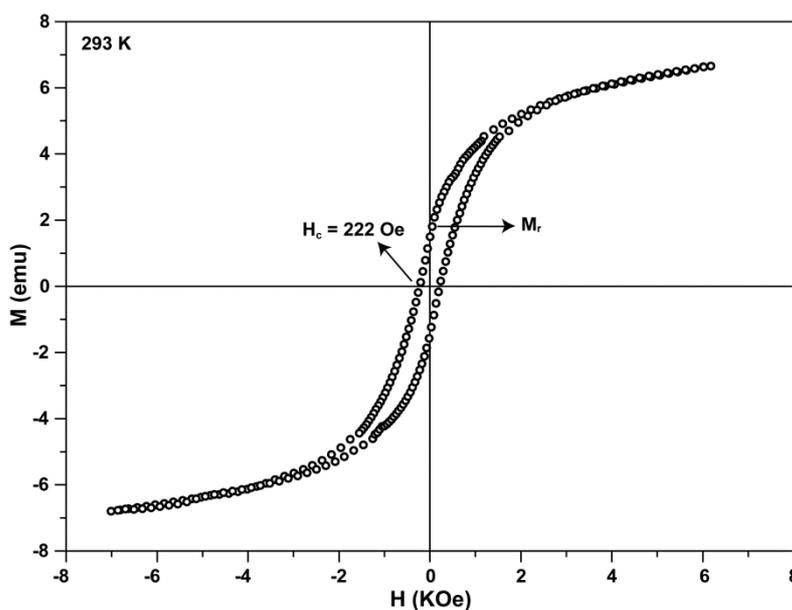


Figura 68: Curva de histerese para nanopartículas de CoPt_3 , preparadas em $\text{BMI.N}(\text{tf})_2$.

A curva de histerese para as nanopartículas de CoPt_3/Pt é apresentada na Figura 69. O comportamento característico de nanopartículas no regime superparamagnético é apresentado pela inexistência de campo coercivo (H_c) e magnetização remanescente (M_r).

As análises de MET mostram que as nanopartículas de CoPt_3/Pt e CoPt_3 possuem tamanhos semelhantes, 7,2 nm e 7,3 nm respectivamente. No

entanto o comportamento magnético diferenciado pode ser associado à concentração de Co e Pt nas nanopartículas. A Figura 69 mostra que as nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ possuem uma magnetização de saturação menor que as nanopartículas de CoPt₃, o que pode ser associado a menor quantidade de cobalto. A magnetização remanescente nas nanopartículas de CoPt₃ é associada a interações magnetostáticas entre partículas vizinhas. No entanto, este fenômeno não é observado nas nanopartículas de CoPt₃/Pt, indicando que as interações dipolares são evitadas com a concentração elevada de Pt na superfície da partícula.

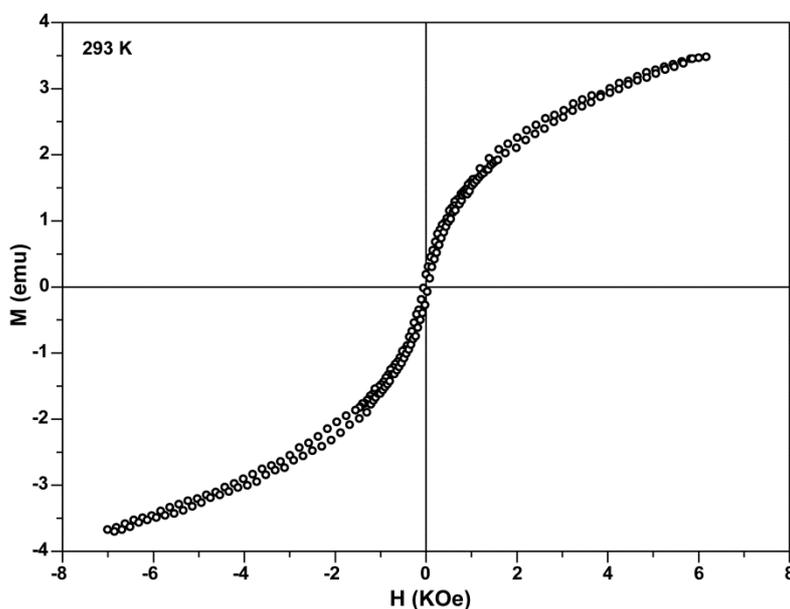


Figura 69: Curva de histerese para nanopartículas de CoPt₃/Pt, preparadas em BMI.PF₆.

5.7. Temperatura de redução termoprogramada

Sabe-se que compostos oxigenados, como alcoóis e aldeídos, são formados em menor quantidade em reações FT. Esses compostos oxigenados, bem como a água que também é produto da reação, podem oxidar o cobalto durante o processo FT, desativando o catalisador⁴. Tendo em vista que o cobalto possui uma elevada temperatura de redução (≥ 350 °C), será necessário utilizar uma grande quantidade de energia para conseguir reativar esse catalisador. A alta temperatura do processo poderá favorecer

aglomeração do metal, diminuindo sua superfície de contato e consequentemente a atividade catalítica.

Estudos comprovam que a adição de platina em catalisadores de cobalto pode diminuir a temperatura de redução, evitando a aglomeração e aumentando a vida útil do catalisador, ou até mesmo sua atividade^{99, 103, 145}.

Desta forma, foram realizados testes de redução à temperatura programada (TPR) para estudar a influência da Pt na temperatura de redução do Co.

As análises de TPR foram realizadas em um reator de quartzo, interligado a um espectrômetro de massas, via uma cânula de sílica fundida para conduzir os produtos de reação do catalisador ao espectrômetro de massas.

A Figura 70 apresenta o resultado da análise de TPR para nanopartículas CoPt_3 , sintetizadas em BMI.N(Tf)_2 .

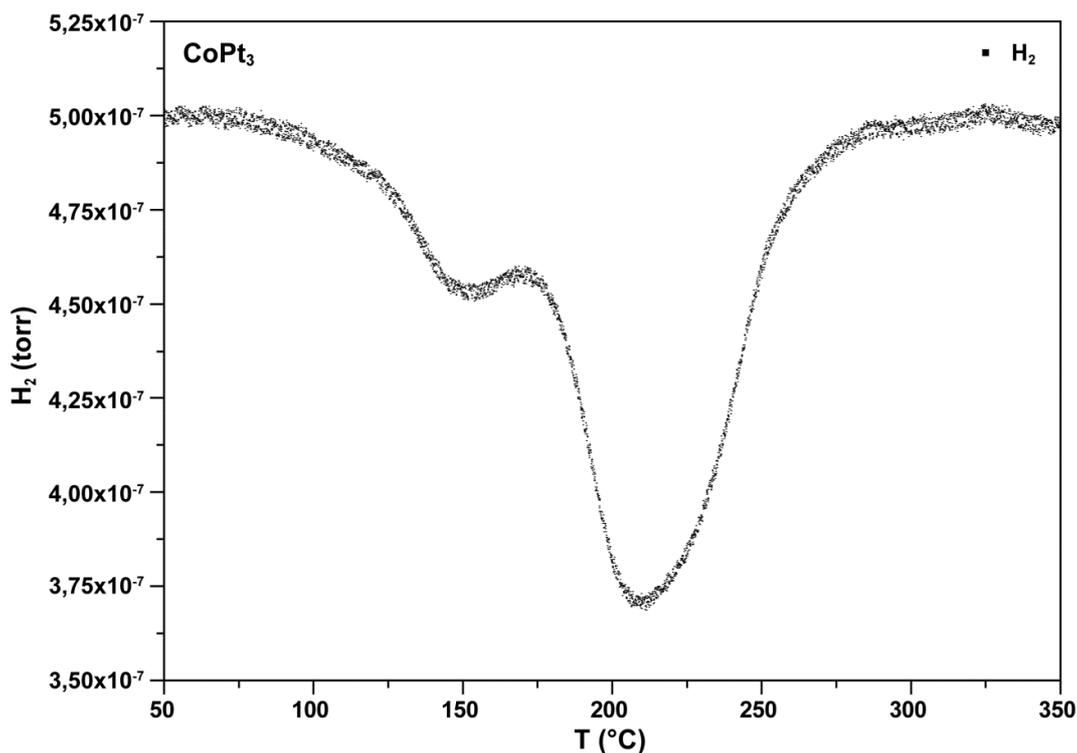


Figura 70: TPR para nanopartículas CoPt_3 .

Pode-se observar duas temperaturas de redução para nanopartículas de CoPt_3 , a primeira em aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$ e outra em aproximadamente $210\text{ }^\circ\text{C}$, as quais podem ser associadas à redução do óxido de cobalto em duas etapas^{99, 145} (Esquema 2).



Esquema 2

A deconvolução e integração dos picos de redução do gráfico (Figura 71) mostra que a primeira etapa de redução é responsável por aproximadamente 25 % do consumo total de H_2 . A Tabela 11 apresenta o resultado, em termos de porcentagem, para ambos os picos em relação à área total de consumo de hidrogênio.

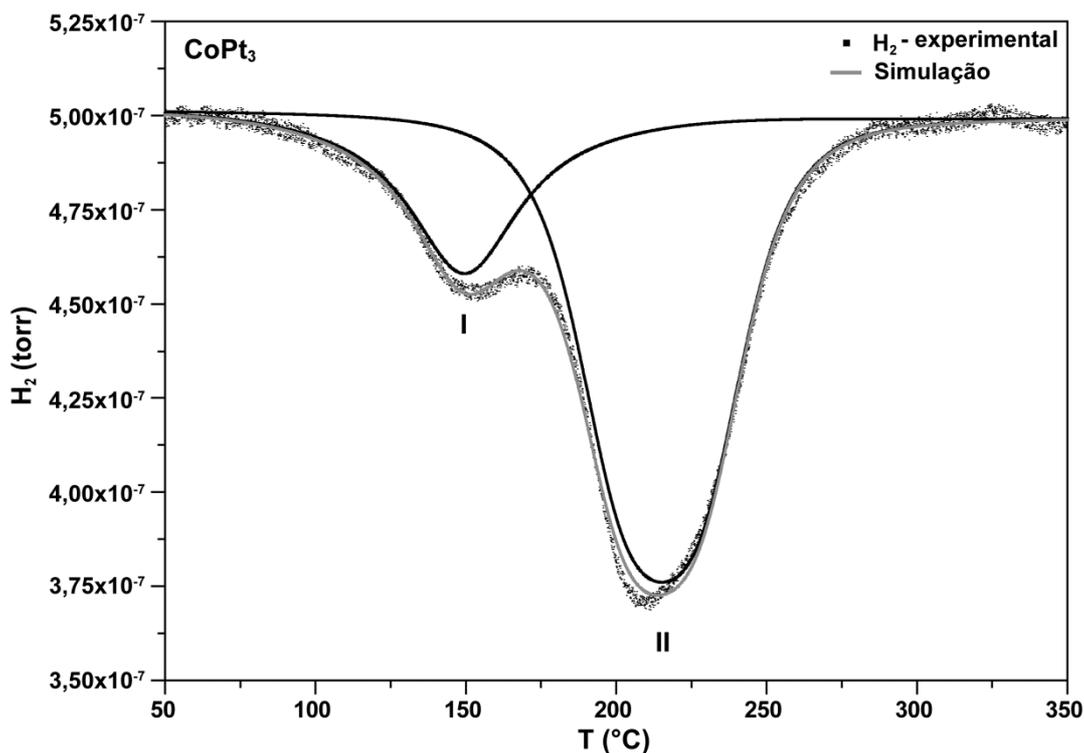
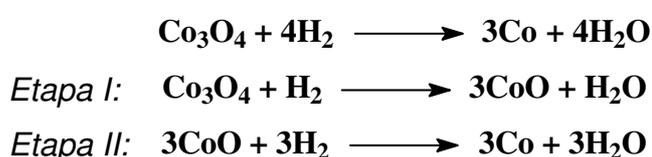


Figura 71: Deconvolução dos sinais de TPR para nanopartículas de CoPt_3 .

Tabela 11. Consumo de H₂ determinado pelo TPR

	Temperatura (°C)	Consumo de H ₂ (%)
I	149,5	24
II	215,0	76

Este resultado corrobora o mecanismo proposto, onde a primeira temperatura corresponde à redução do Co₃O₄ para CoO e a segunda temperatura à redução do CoO (Esquema 3).



Esquema 3

A Figura 72 apresenta o gráfico da análise de TPR para nanopartículas de CoPt₃/Pt preparadas em BMI.PF₆. O perfil da redução dessas apresenta somente uma temperatura próxima a 126 °C.

A menor temperatura de redução neste caso pode ser associada à maior concentração de Pt em nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ do que aquelas preparadas em BMI.N(Tf)₂.

Portanto, os estudos de TPR confirmaram que a presença da Pt diminui a temperatura de redução do Co consideravelmente.

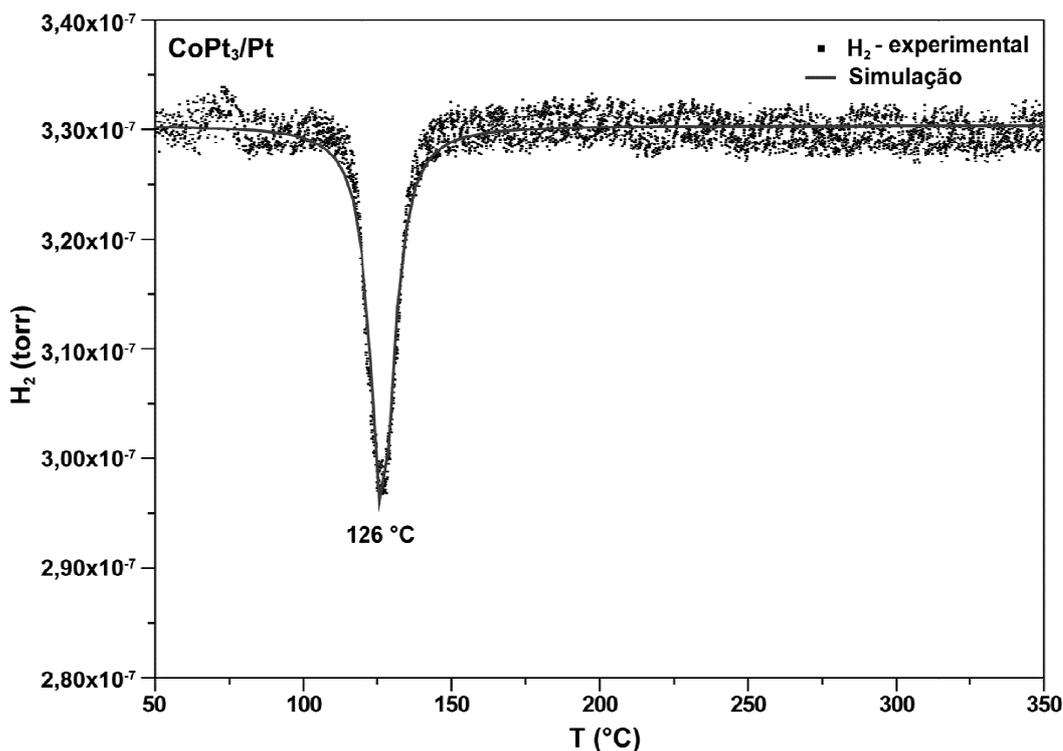


Figura 72: TPR para nanopartículas CoPt₃/Pt

5.8. Estudos catalíticos para Reação Fischer Tropsch

As reações FT no DRIFT foram realizadas a 230 °C e 20 bar de pressão da mistura gasosa de H₂/CO (2/1)¹⁷.

A Figura 73 apresenta o espectro de infravermelho da reação FT catalisada por nanopartículas de CoPt₃, após 16 h de reação, onde podem ser observadas as bandas características de estiramento C-H de alcanos, próximo a 2900 cm⁻¹, identificando a formação de hidrocarbonetos. Também podem ser observadas as bandas referentes a carbonatos (1340 e 755 cm⁻¹)¹⁵³ e carbenos (1300 e 1260 cm⁻¹)¹⁵⁴, intermediários adsorvidos na superfície do catalisador. As bandas referentes ao monóxido de carbono adsorvido na superfície da nanopartícula estão sobrepostas pelo CO livre, entre 2210 – 2050 cm⁻¹.

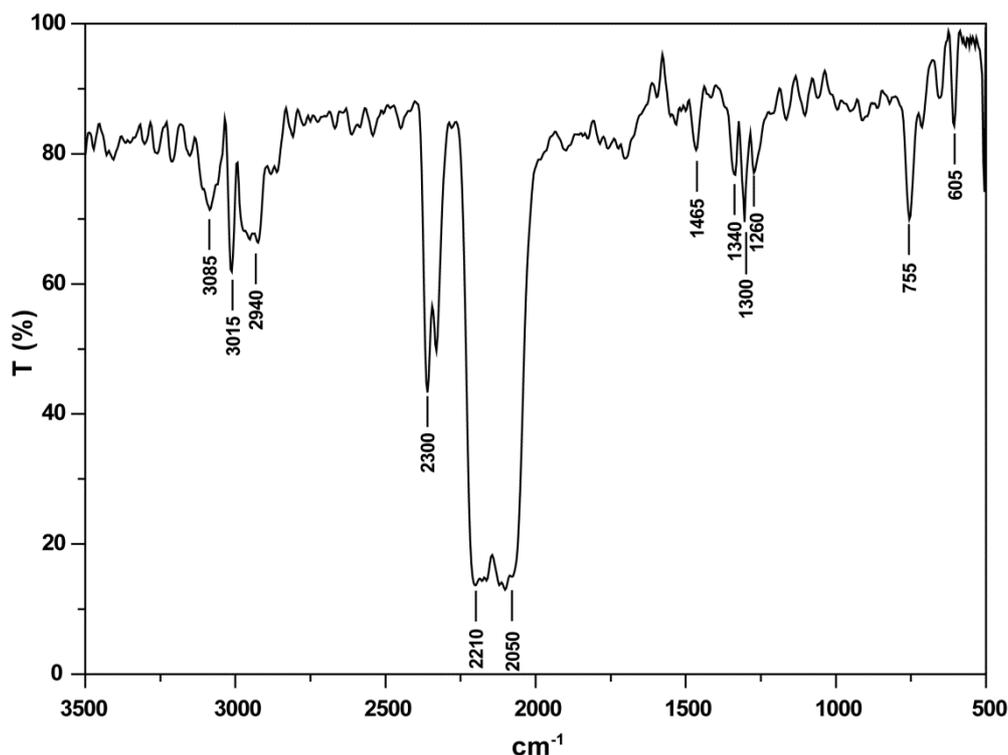


Figura 73: Espectro de IV após 16 h de reação FT.

- 3085 cm^{-1} - $\nu\text{C-H}$ de olefina;
- 3015 cm^{-1} - $\nu\text{C-H}$ característico de metano;
- 2940 cm^{-1} - $\nu\text{C-H}$ de alcanos;
- 2300 cm^{-1} - νCO_2
- $2110\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$ - $\nu\text{C=O}$ livre, sobrepondo o $\nu\text{C=O}$ adsorvido na superfície do catalisador;
- 1465 cm^{-1} - $\delta(\text{CH}_2)_s + \nu(\text{C-O})_{as}$ de carbonato monodentado;
- 1340 cm^{-1} - $\delta(\text{CH}_3)_s$, $\text{MCH}_2 - \text{CH}_3$, adsorvido na superfície + $\nu(\text{C-O})_s$ de carbonato monodentado;
- 1300 cm^{-1} - $\nu\text{MC=CR}$
- 1260 cm^{-1} - $\delta(\text{CH}_2)$, $\text{M-CH}_2 - \text{CH}_3$;
- 755 cm^{-1} - $\nu(\text{C-O})_s$ Carbonato bidentado;
- 605 cm^{-1} - $\nu\text{M-CR}$;

Analisando as bandas do espectro acima, pode-se identificar a formação de alcanos, metano e olefinas. As bandas em 1340, 1300 e 665 cm^{-1} são referentes a intermediários presentes no mecanismo via carbeno. Portanto as bandas referentes à formação de carbonatos na superfície do catalisador indicam a formação de intermediários presentes no mecanismo via inserção de CO, responsável pelo crescimento de cadeia carbônica para hidrocarbonetos pesados (seção 3.1.1.2).

Depois de transcorrida a reação, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e o DRIFT foi conectado ao cromatógrafo para analisar os compostos voláteis presentes na fase gasosa. Após, a célula foi aberta e a fase líquida da reação foi extraída com diclorometano e analisada por cromatografia gasosa.

A Figura 74 apresenta a distribuição dos produtos formados após 16h de reação. As análises de cromatografia mostraram que aproximadamente 60% dos produtos são hidrocarbonetos saturados, dos quais ~40% possuem entre 11 e 22 carbonos (C_{11-22}), fração pesada da reação. As olefinas, aproximadamente 37% do total, também são constituídas em sua maioria (~26%) pela fração C_{11-22} , sendo o restante composto pela fração leve dos produtos C_{6-10} (Tabela 12).

Tabela 12. Produtos da reação FT catalisada por nanopartículas CoPt_3

Fração	Olefinas(%)	<i>n</i> -Parafinas(%)	<i>i</i> -Parafina(%)	Oxigenados(%)
$\text{C}_6 - \text{C}_{10}$	11,2	13,6	3,1	0,7
$\text{C}_{11} - \text{C}_{22}$	25,8	40,4	2,2	0,8
C_{22}^+	-	1,7	-	-

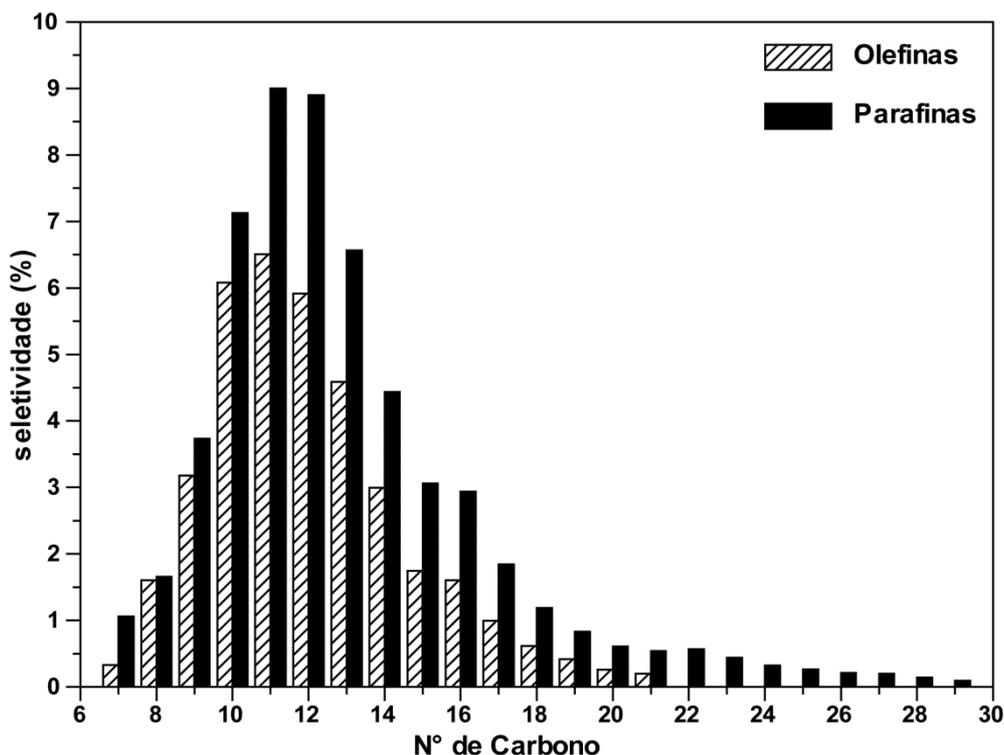


Figura 74: Distribuição de produtos, fase líquida, para reação FT catalisada por CoPt₃.

Desta forma, a fração C₁₁₋₂₂, frequentemente destinada a diesel, contribui com aproximadamente 70% do total dos produtos da fração líquida da reação FT catalisada por nanopartículas CoPt₃. Os 30% restantes são constituídos por ~28% de fração leve (C₆₋₁₀) e ~1,7% de produtos que apresentam mais de 22 carbonos. Produtos oxigenados foram encontrados em frações mais leves e contribuem com ~1,5% do total.

A probabilidade de crescimento de cadeia (fator α) foi calculada pela distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF) ($\log(C_n/n) = \log(\ln^2 \alpha) + n \log \alpha$) (Equação 4), onde C_n é a seletividade dos produto e n é o número de carbonos.

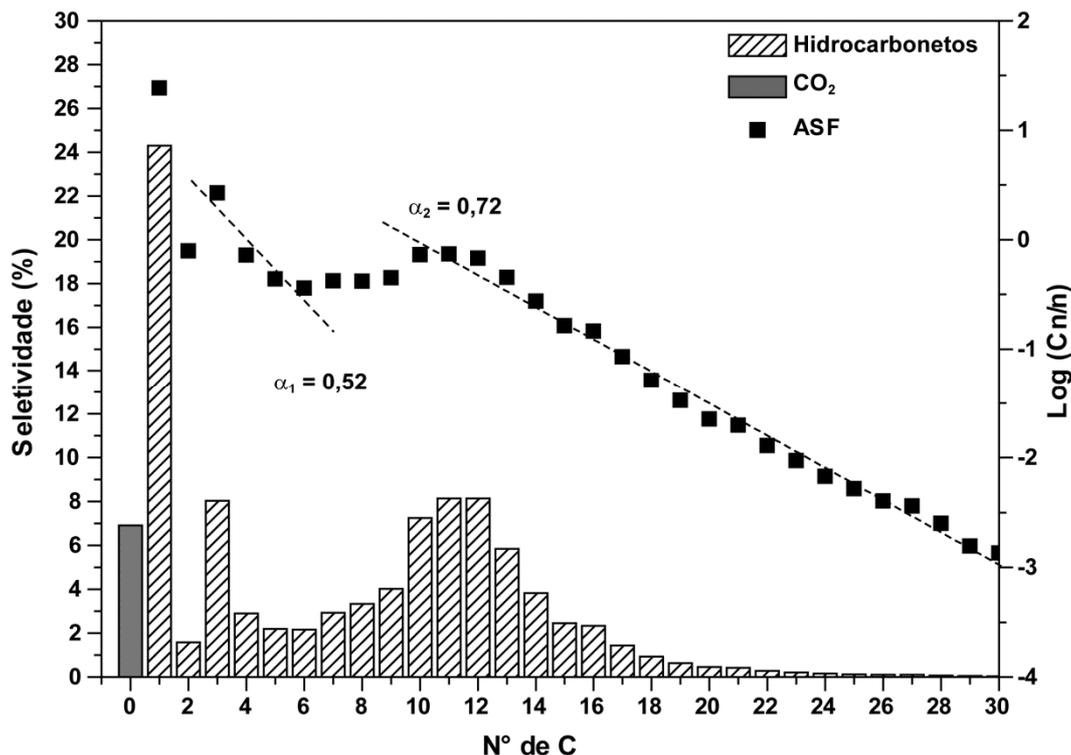


Figura 75: Distribuição ASF para reação FT catalisada por CoPt_3 .

A Figura 75 apresenta a distribuição dos produtos $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ e probabilidade de crescimento da cadeia (distribuição - ASF) com duas probabilidades distintas, o fator α_1 entre 3 e 6 carbonos ($\alpha_1 = 0,52$) e a probabilidade α_2 em produtos com mais de 10 carbonos (C_{10+}) ($\alpha_2 = 0,72$).

Conforme os estudos relatados por Gaube e colaboradores a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica (α_1 e α_2) obedecem mecanismos distintos: α_1 – mecanismo via carbeno; α_2 – mecanismo via inserção de CO ^{43, 59}. Ambos os mecanismos puderam ser presenciados no espectro de IV com a presença de carbenos ($1340, 1300$ e 1260 cm^{-1}) e de compostos carbonílicos ($1465, 1340, \text{ e } 755 \text{ cm}^{-1}$) na superfície do catalisador.

Para a reação FT catalisada por nanopartículas de CoPt_3/Pt , o espectro de IV apresenta as mesmas bandas citadas anteriormente, referentes à formação de carbenos na superfície da partícula (Figura 76). Porém salienta-se as bandas em $1640, 995$ e 915 cm^{-1} referentes a $\nu\text{C}=\text{C}$ vinílico, $\nu\text{C} - \text{C}$ do etilidino e ρCH_2 , respectivamente. Estas bandas são características da adsorção de eteno na superfície da partícula¹⁵⁵⁻¹⁵⁶ (Figura 77).

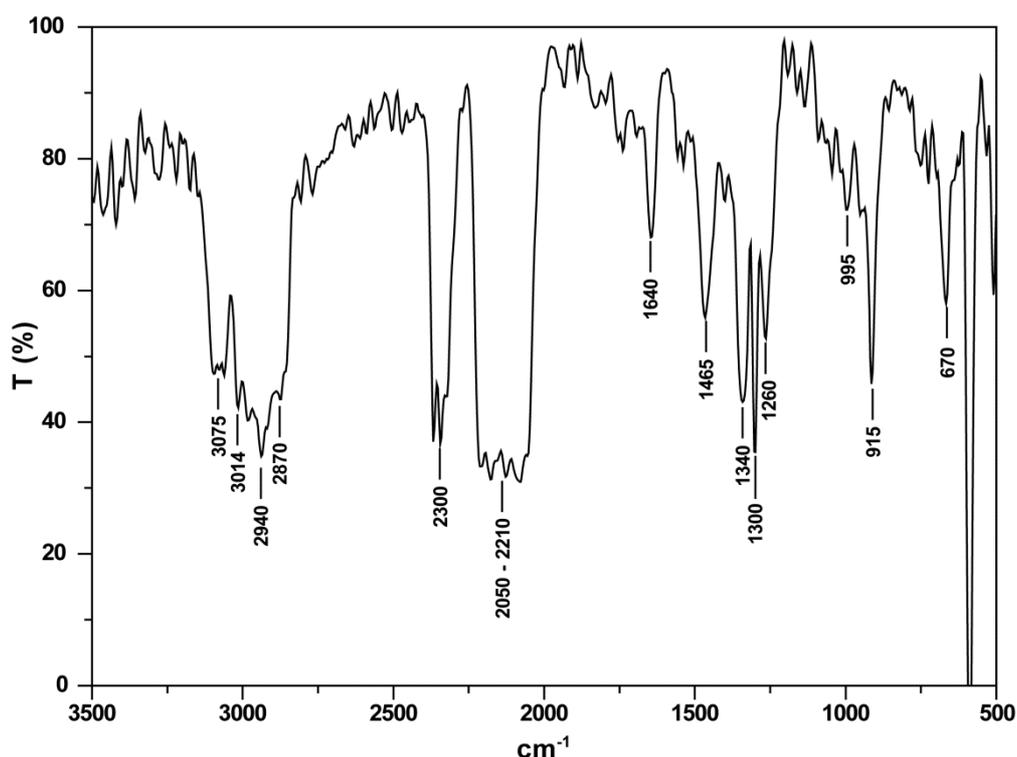


Figura 76: Espectro de IV após 16 h de reação FT, utilizando CoPt_3/Pt como catalisador.

- 3075 cm^{-1} - $\nu\text{C} - \text{H}$ de olefina;
- 3014 cm^{-1} - $\nu\text{C} - \text{H}$ característico de metano;
- 2940 cm^{-1} - $\nu\text{C} - \text{H}$ de alcanos;
- 2870 cm^{-1} - $\nu\text{C} - \text{H}$ de etilideno;
- 2300 cm^{-1} - νCO_2
- $2110\text{-}2050 \text{ cm}^{-1}$ - $\nu\text{C}=\text{O}$ livre, sobrepondo o $\nu\text{C}=\text{O}$ adsorvido na superfície do catalisador;
- 1465 cm^{-1} - $\delta(\text{CH}_2)_s + \nu(\text{C} - \text{O})_{as}$ de carbonato monodentado;
- 1340 cm^{-1} - $\delta(\text{CH}_3)_s, \text{MC} - \text{CH}_3 + \nu(\text{C} - \text{O})_s$ de carbonato monodentado;
- 1300 cm^{-1} - $\nu\text{MC}=\text{CR}$
- 1260 cm^{-1} - $\delta(\text{CH}_2), \text{M} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;
- 995 - $\nu\text{C} - \text{C}$ de etilidino;
- 915 cm^{-1} - $\delta\text{C} - \text{H}$ fora do plano;
- 670 cm^{-1} - $\nu\text{M} - \text{CR}$.

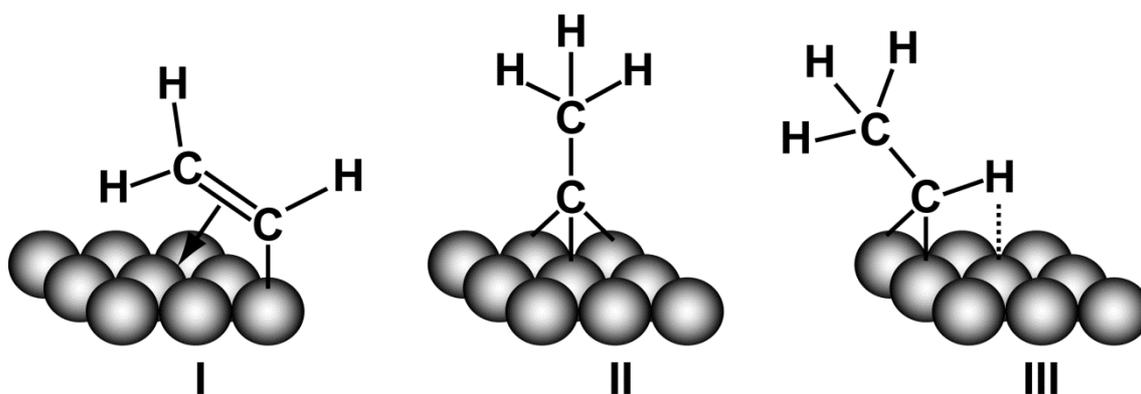


Figura 77: Adsorção de eteno: I) espécie vinílica, II) etilidino, III) etilideno. Figura adaptada da referência¹⁵⁷

A Figura 78 apresenta a distribuição dos produtos da fase líquida, analisada por cromatografia gasosa, formados após 16h de reação. Os resultados de cromatografia mostraram que aproximadamente 50% dos produtos são hidrocarbonetos saturados, sendo que ~30% desses estão na fase leve dos produtos (C_{6-10}). A fração das olefinas somam aproximadamente 40% do total, dos quais 25% estão presentes na fração leve (Tabela 13).

Tabela 13. Produtos da reação FT catalisada por nanopartículas $CoPt_3/Pt$

Fração	Olefinas(%)	<i>n</i> -Parafinas(%)	<i>i</i> -Parafina(%)	Oxigenados(%)
$C_6 - C_{10}$	25,4	25,6	2,3	2,7
$C_{11} - C_{22}$	17,4	21,6	3,0	1,4
C_{22}^+	-	0,6	-	-

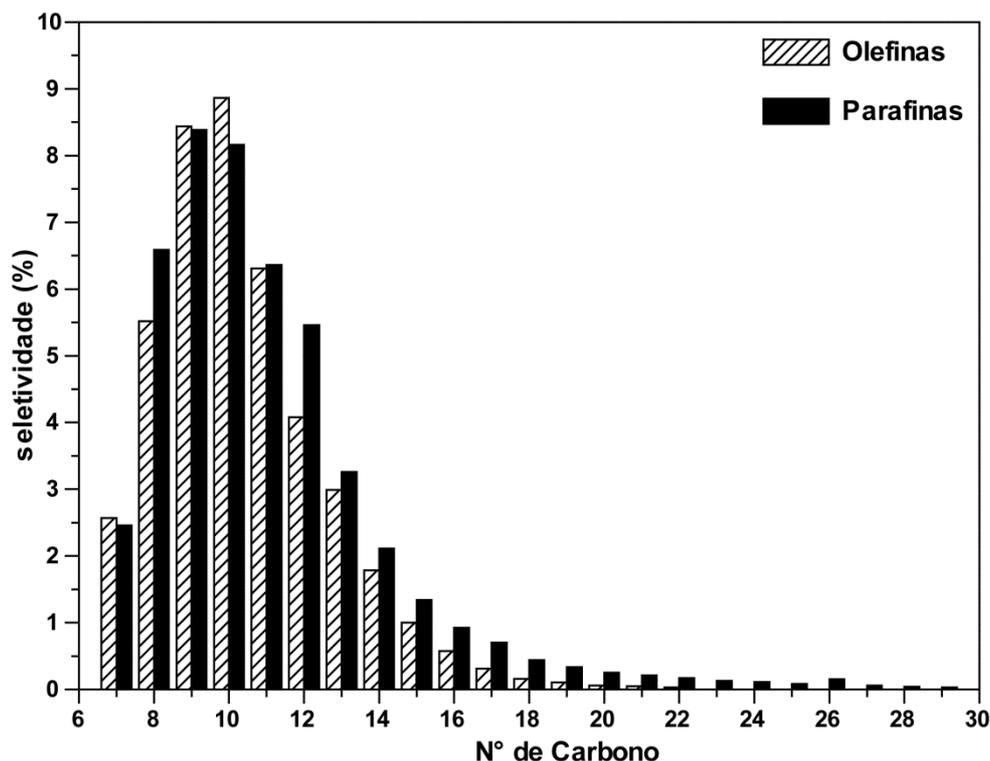


Figura 78: Distribuição de produtos, fase líquida, para reação FT catalisada por CoPt₃/Pt.

A distribuição dos produtos formados em reação FT catalisada por nanopartículas de CoPt₃/Pt apresenta uma fração maior de produtos leves (C₆₋₁₀ = 56%), em comparação com os produtos da reação catalisada por CoPt₃ (C₆₋₁₀ = 28%). Além disso, a análise dos produtos mostra um equilíbrio entre parafinas e olefinas, uma vez que essas correspondem a aproximadamente 50% da fração leve e é superior a 40% do total de produtos.

A Figura 79 mostra a distribuição ASF para os compostos de C₁ a C₃₀ e as probabilidades de crescimento da cadeia carbônica α_1 , referente à fração leve dos produtos, e α_2 , referente à fração pesada.

O aumento da probabilidade α_1 acompanhado pela elevação da fração de produtos leves, concorda com os estudos de Gaube e colaboradores, que atribuem o aumento desses fatores ao favorecimento do mecanismo reacional via inserção de carbenos.

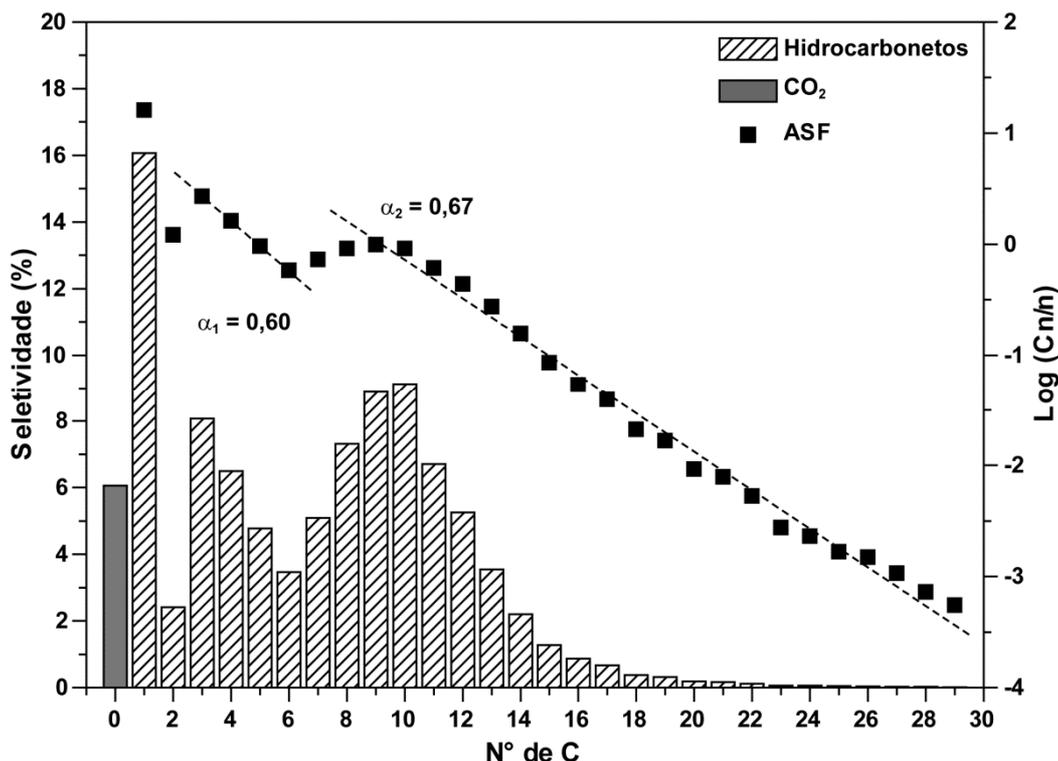


Figura 79: Distribuição ASF para reação FT catalisada por CoPt₃/Pt.

Conforme apresentado no espectro de infravermelho, a reação catalisada por CoPt₃/Pt apresentou uma readsorção de eteno formado durante a reação. Este equilíbrio permitiu o aumento da probabilidade α_1 , obtendo o crescimento de cadeia carbônica pelo mecanismo de inserção de carbenos ao eteno adsorvido⁵⁶.

Este resultado concorda com os resultados apresentados por Gaube, que obteve o aumento na probabilidade α_1 com a adição de eteno durante a reação FT, enquanto a probabilidade α_2 manteve-se constante.

Portanto, a relação entre eteno e etano durante a reação pode indicar se as condições reacionais e/ou o catalisador utilizado propicia o mecanismo de crescimento da cadeia via inserção de carbenos.

A Tabela 14 apresenta a comparação entre os fatores citados para reações FT catalisadas pelas nanopartículas CoPt₃ e CoPt₃/Pt.

Tabela 14. Comparação dos resultados das reações FT^a

Catalisador	C ₆₋₁₀ (%)	C ₁₁₊ (%)	α_1	α_2	eteno/etano
CoPt ₃	28	72	0,52	0,72	1,8
CoPt ₃ /Pt	56	44	0,60	0,67	0,4

^a Condições reacionais: P = 20 bar, H₂/CO = 2, T = 230 °C, tempo = 16 h.

Os resultados apresentados mostram que uma maior quantidade de platina nas nanopartículas utilizadas como catalisadores em reações FT favorece a formação de produtos leves (C₆₋₁₀). Essa seletividade para produtos leves foi possível pela readsorção de eteno e crescimento da cadeia carbônica via inserção de carbenos.

5.9. Estudo Cinético

Para realização dos estudos cinéticos foi utilizado o método de cinética transiente (CTK – *Chemical Transient Kinetics*). Neste método, as pressões parciais dos reagentes e produtos são monitoradas durante a reação utilizando um espectrômetro de massas em linha com o reator. O método permite analisar a resposta do sistema catalítico para uma mudança brusca na composição da fase gasosa^{51, 118, 158}.

Dessa forma, o monitoramento da fase gasosa em constantes intervalos de tempo (milissegundos) fornece informações do início da reação, durante a formação de espécies intermediárias, até que o equilíbrio seja atingido, caracterizando então o estado estacionário da mesma.

Estudos de hidrogenação de CO utilizando o método de cinética transiente (**SSITK** - *Steady-State Isotopic Transient Kinetics*) empregando ¹³CO e/ou D₂ comprovam, via análises de RMN, a existência de três espécies de carbono (C_α, C_β e C_γ), adsorvidas na superfície do catalisador após a dissociação do CO¹⁵⁹ (Figura 80).

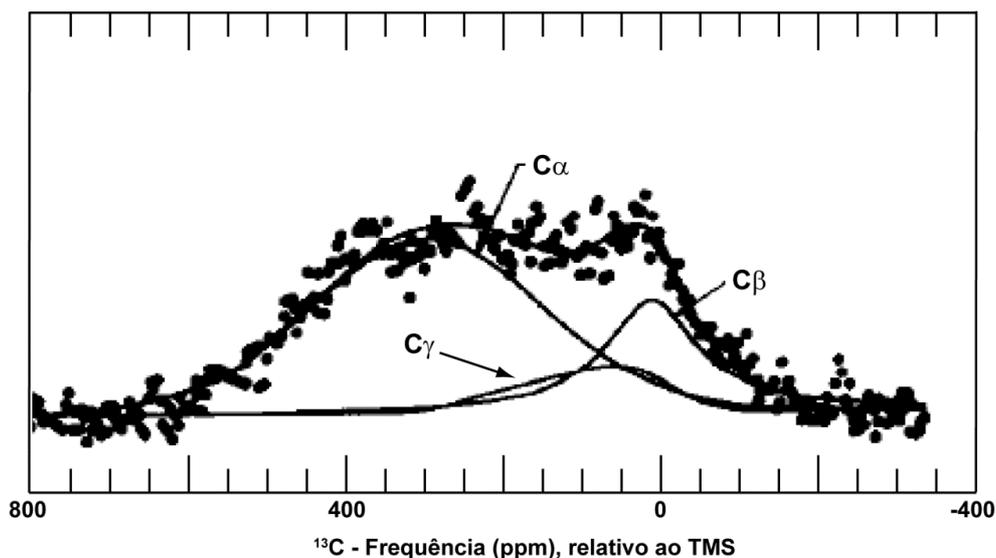


Figura 80: Espectro de RMN (^{13}C) durante a hidrogenação de ^{13}CO catalisada por Ru/SiO_2 . Figura adaptada da referência¹⁵⁹.

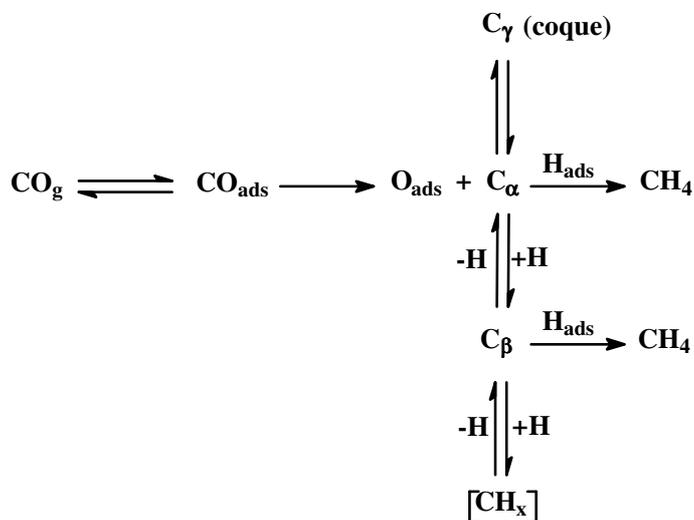
Os estudos de hidrogenação de CO pelo método de SSITK, utilizando análises de RMN ou espectrometria de massas, comprovam que o C_α é formado rapidamente, à mesma taxa da dissociação do CO e independe da presença de hidrogênio. Esta espécie de carbono é considerada mais ativa do que as demais e por este motivo é a principal responsável pela formação de metano^{44, 159-160}.

A espécie menos reativa C_β é formada a partir de C_α , na presença de hidrogênio, e se concentra em quantidades iguais e/ou superiores do que o seu precursor ao longo da reação. Os estudos de RMN durante o processo de formação de C_β determinam que a relação H/C_β está entre 1,8 e 2,4, indicando que a espécie C_β propicia o crescimento da cadeia^{44, 159-160}.

Entretanto, o acúmulo da espécie C_β durante a reação provoca um rápido decréscimo na produção de metano, pois a adsorção e dissociação de H_2 são processos mais lentos que a adsorção e dissociação de CO . Sendo assim, a concentração de CO_{ads} e C_{ads} ocupam grande parte da superfície do catalisador ($\theta = 0,91$)¹⁶¹⁻¹⁶².

Na ausência de hidrogênio, a espécie C_β é transformada em C_α .

novamente e caso o sistema continuar sob aquecimento e na ausência de hidrogênio, a espécie C_γ , responsável pela formação de coque, começa a aparecer na superfície do catalisador (Esquema 4)¹⁵⁹.



Esquema 4: Formação das espécies C_α , C_β e C_γ durante a reação FT.

A Figura 78 mostra o resultado do estudo cinético da reação FT catalisada por nanopartículas de $CoPt_3$, preparadas em $BMI.N(Tf)_2$. O gráfico apresenta a intensidade dos íons com relação massa/carga (m/z) selecionadas em função do tempo (Tabela 15).

Tabela 15. Relação m/z dos compostos analisados

Reagente; Produto	m/z
H_2	2
CO	28
CO_2	44
H_2O	18
CH_4	16
C_2H_6	27*

* Intensidade relativa a 33,33%.

Para diferenciar o sinal referente ao etano (C_2) com o do monóxido de carbono, ambos com relação $m/z = 28$, é necessário monitorar o íon $m/z = 27$, referente a 33,33% da intensidade relativa da fragmentação do etano. Porém, o sinal do íon com $m/z = 27$ contém contribuições dos demais hidrocarbonetos, pois todas as cadeias carbônicas com 2 ou mais carbonos apresentam esta fragmentação. Desta forma, este íon é identificado como C_{2+} e o íon com $m/z = 28$ é identificado como $CO + C_2$.

A Figura 81 apresenta o início da reação após a inserção da mistura CO/H_2 (70 segundos) e o começo da formação de produtos (~ 120 segundos). Observa-se o rápido decréscimo do sinal referente ao metano e o aumento crescente dos sinais referente ao C_{2+} ($m/z = 27$) e ao $CO + C_2$ ($m/z = 28$). Este processo confirma o mecanismo proposto no Esquema 4, onde há a rápida formação de metano, pela alta reatividade do C_{α} , e o acúmulo da espécie C_{β} na superfície do catalisador.

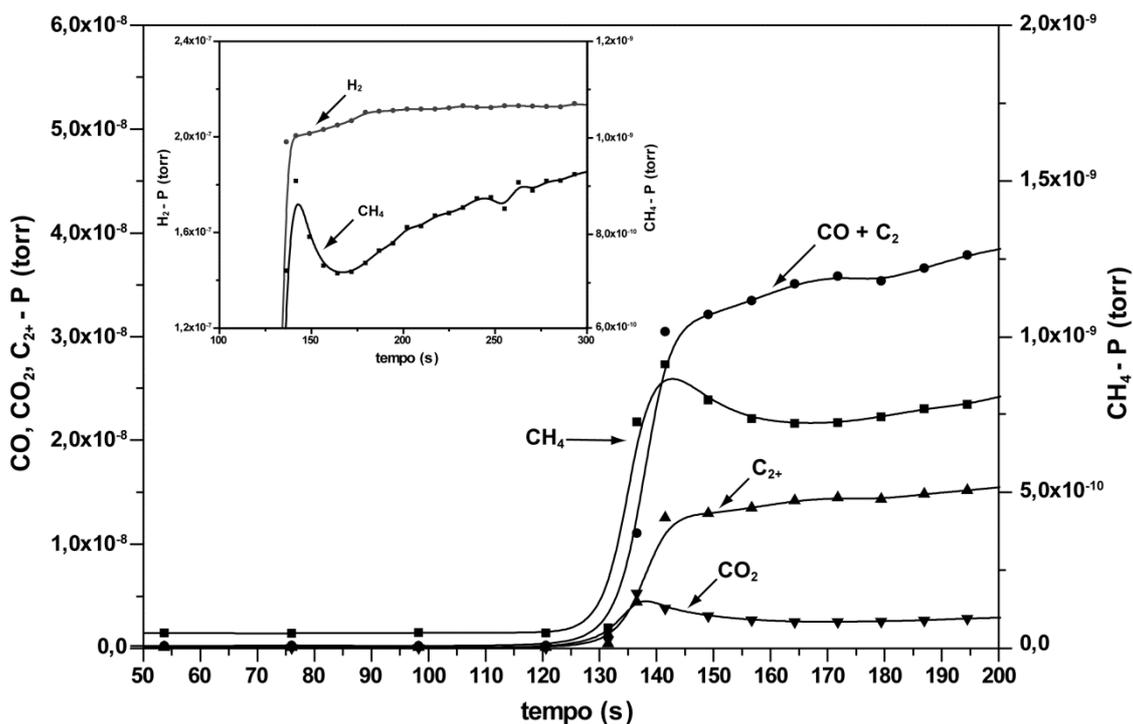


Figura 81: Início da reação FT catalisada por nanopartículas $CoPt_3$, íons detectados: CH_4 ($m/z = 16$), CO_2 ($m/z = 44$), C_{2+} ($m/z = 27$), $CO + C_2$ ($m/z = 28$) e H_2 ($m/z = 2$).

A produção de CO₂ e H₂O é tão rápida quanto a produção de metano, pois o óxido formado pela dissociação do monóxido de carbono na superfície do metal é reduzido pelo CO e pelo H₂, conforme mostrado anteriormente (Figura 6). A Figura 82 mostra o gráfico durante os 60 minutos da reação, com detalhe dos 4 minutos iniciais mostrando a formação de CO₂ e H₂O, que assim como o metano, decresce rapidamente.

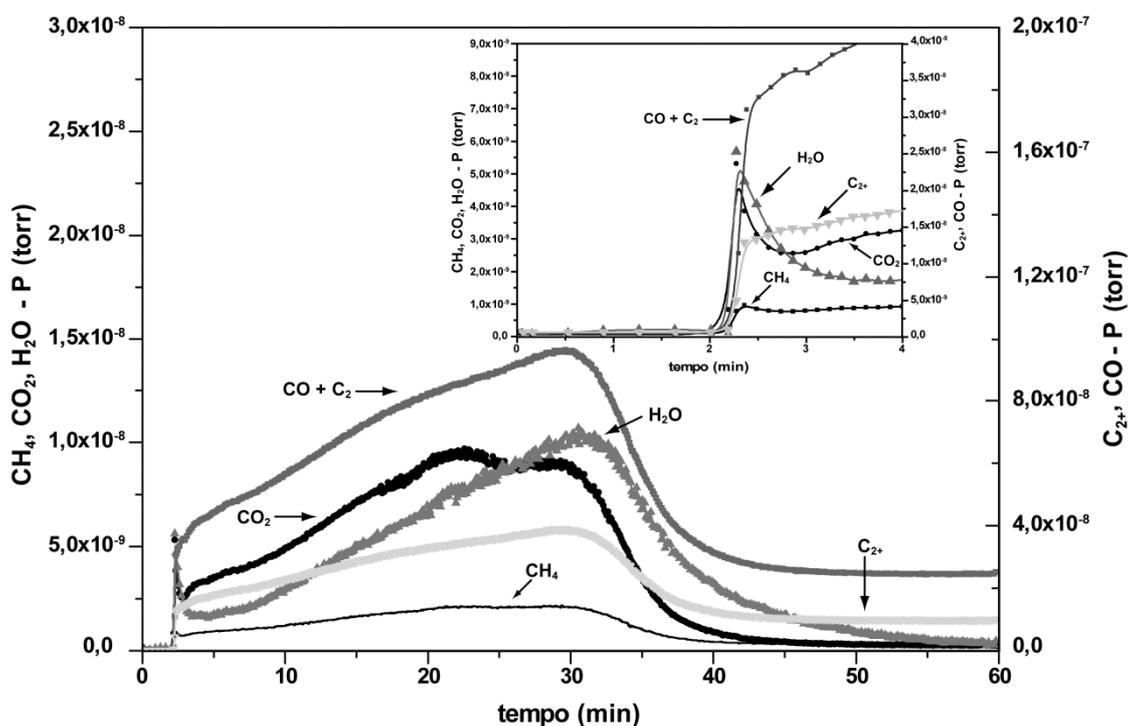
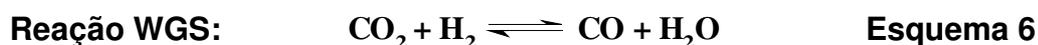


Figura 82: Reação FT catalisada por nanopartículas CoPt₃, íons detectados: CH₄ (m/z = 16), CO₂ (m/z = 44), C₂₊ (m/z = 27), CO + C₂ (m/z = 28) e H₂ (m/z = 2).

O aumento das quantidades de dióxido de carbono e água durante a reação também pode ser associado às reações paralelas, como Boudard e equilíbrio gás água (**WGS** - *Water gas shift*) (Esquemas 5 e 6).



A reação de Boudard e a redução do catalisador por CO resulta em um rápido aumento na quantidade de CO₂, provocando o deslocamento de equilíbrio na reação WGS. Este deslocamento de equilíbrio ocorre com aproximadamente 30 minutos de reação. Neste tempo, há um máximo dos sinais referentes à água e ao CO e o rápido decréscimo do sinal referente ao CO₂ (Figura 82).

Após 35 minutos de reação, há o rápido decréscimo de água e CO₂ e a obtenção das condições para um estado estacionário. Nesta etapa, a taxa de formação dos produtos e de consumo de CO estão em equilíbrio e as concentrações dos intermediários, na superfície do catalisador, é constante.

Em uma abordagem semelhante à realizada por Schulz e colaboradores, pode-se dividir o gráfico de cinética transiente (Figura 82) em quatro episódios distintos¹⁶³⁻¹⁶⁴:

I (1 – 3 min) – Nesta etapa, há a adsorção e dissociação do CO na superfície do catalisador formando espécies ativas de carbono (C_α e C_β). Este episódio é evidenciado pela alta reatividade do C_α formando metano rapidamente e pela formação de CO₂ e água, produtos da redução do óxido metálico formado na primeira etapa.

II (3 – 25 min) – Este episódio caracteriza-se pela alta produção de CO₂ que é formado por três reações: 1) Redução do óxido metálico pelo CO; 2) Reação de Boudard (Esquema 5) e 3) Reação WGS inversa (Esquema 6).

III (25 – 40 min) – No terceiro episódio ocorre o deslocamento de equilíbrio da reação WGS, provocando o rápido decréscimo de CO₂ e o aumento de água e CO.

IV (40 min) – O último episódio ocorre com a obtenção das condições para o estado estacionário.

O estudo de cinética transiente utilizando nanopartículas de CoPt_3/Pt demonstra uma alteração da cinética nos 15 minutos iniciais da reação FT. As nanopartículas de CoPt_3/Pt foram testadas frente à reação Fischer Tropsch nas mesmas condições citadas para as nanopartículas CoPt_3 preparadas em BMI.N(Tf)_2 .

A Figura 83 apresenta os sinais do espectrômetro de massas, representando os produtos formados durante os 400 segundos iniciais da reação. Neste primeiro momento (episódio I), o mesmo processo é observado em relação à reação catalisada por nanopartículas de CoPt_3 : a formação de água e CO_2 , resultantes da redução do óxido metálico formado durante a dissociação do CO , e a formação de metano proveniente da alta reatividade do C_α adsorvido na superfície do catalisador.

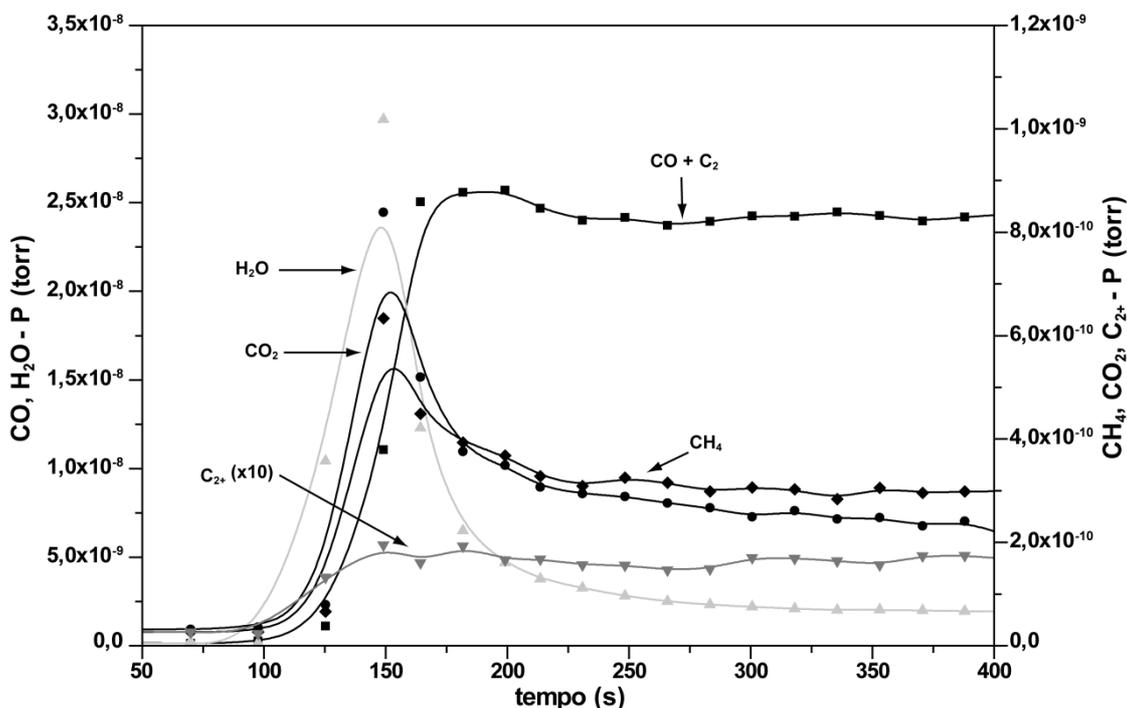


Figura 83: Início da reação FT catalisada por nanopartículas CoPt_3/Pt , íons detectados: CH_4 ($m/z = 16$), CO_2 ($m/z = 44$), C_2^+ ($m/z = 27$), $\text{CO} + \text{C}_2$ ($m/z = 28$) e H_2O ($m/z = 18$).

Diferentemente da reação catalisada por CoPt_3 no episódio II, o sistema se encontra em equilíbrio por aproximadamente 10 minutos. Nesta etapa, pode-se considerar que a reação está em um estado pseudo – estacionário, onde há um lento processo de ativação do catalisador ou formação de intermediários.

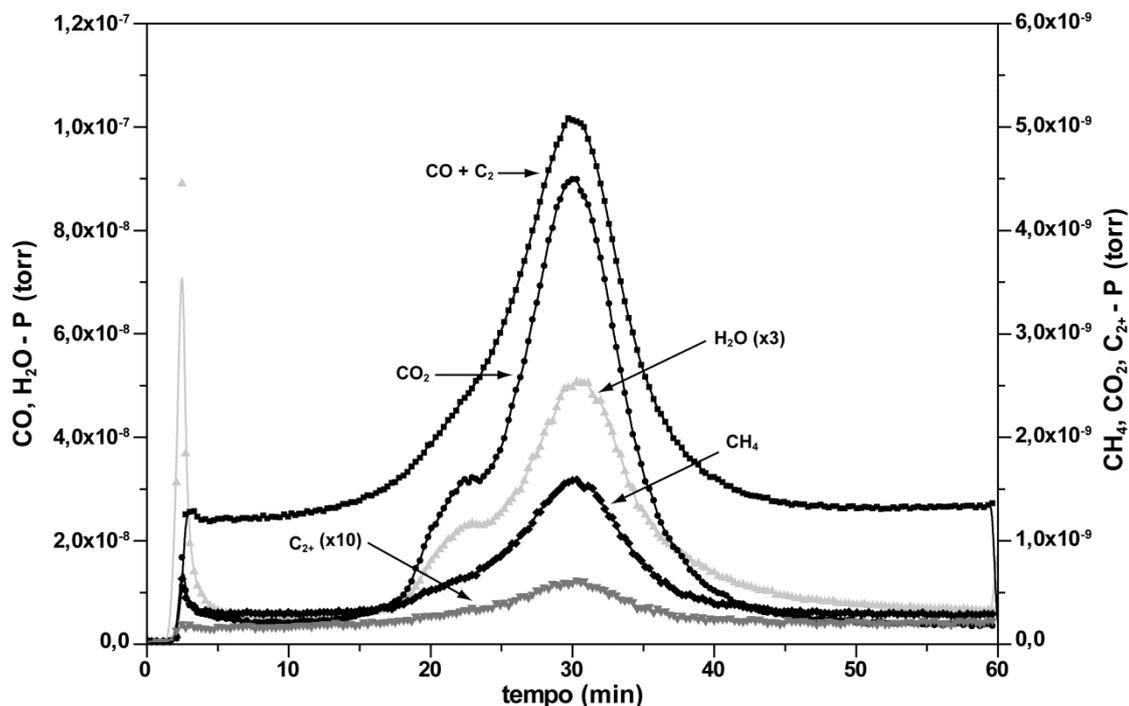


Figura 84: Reação FT catalisada por nanopartículas CoPt_3/Pt , íons detectados: CH_4 ($m/z = 16$), CO_2 ($m/z = 44$), C_{2+} ($m/z = 27$), $\text{CO} + \text{C}_2$ ($m/z = 28$) e H_2 ($m/z = 2$).

O episódio III inicia após os 15 minutos, com o aumento da produção de hidrocarbonetos, CH_4 e C_{2+} , juntamente com a produção de água e CO_2 . A última etapa (episódio IV) inicia após os 40 minutos, quando o sistema atinge as condições para o estado estacionário e novamente há o equilíbrio entre a adsorção de CO e formação dos produtos FT (figura 84).

A baixa formação de C_{2+} corrobora os resultados obtidos nas análises de IV, as quais apresentaram bandas referentes à adsorção de eteno na superfície do catalisador (Figuras 76 e 77, Seção 5.8).

Os estudos de cinética transiente mostraram a formação de espécies

ativas na superfície dos catalisadores (C_{α} e C_{β}) pela formação de metano e CO_2 nos primeiros segundos de reação. Durante a reação, foi possível observar etapas distintas do processo e a diferença destas etapas entre os catalisadores. Quando as nanopartículas de CoPt_3 foram utilizadas, uma rápida ativação do catalisador pode ser identificada pela evolução do sinal C_{2+} logo no início da reação (episódio II). Por outro lado, as nanopartículas de CoPt_3/Pt apresentaram, nesta mesma etapa, uma evolução lenta, sendo considerada como um estado pseudo-estacionário.

As reações atingiram o estado estacionário em aproximadamente 40 minutos para ambos catalisadores, porém a diferença do episódio II entre os catalisadores mostram que o mecanismo para atingir este estado é diferente para as nanopartículas de CoPt_3 e CoPt_3/Pt .

6. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo a síntese de nanopartículas bimetálicas de Co e Pt em líquidos iônicos e a utilização das mesmas em reações Fischer Tropsch (FT). Os líquidos iônicos utilizados foram BMI.N(Tf)₂ e BMI.PF₆ e as reações FT foram realizadas em uma célula DRIFT como reator batelada e em um micro reator de leito fixo conectado a um espectrômetro de massas para análise *in situ* dos produtos formados.

As nanopartículas bimetálicas foram sintetizadas pela hidrogenação simultânea dos precursores de cobalto (CoCp₂) e platina (Pt₂dba₃) em líquido iônico. As análises de DRX mostraram que as nanopartículas sintetizadas em BMI.N(Tf)₂ e BMI.PF₆ apresentam composições diferentes. As primeiras apresentam uma única fase de CoPt₃ (cfc), enquanto que no segundo caso as nanopartículas apresentam uma mistura de duas fases, CoPt₃ (cfc) e Pt (cfc).

As análises de MET apresentaram tamanhos próximos a 7 nm para as nanopartículas preparadas em ambos os LI (BMI.PF₆ = 7,2 ± 0,96 nm e BMI.(N(Tf)₂ = 7,3 ± 0,96 nm).

As nanopartículas de CoPt₃/Pt foram analisadas por técnicas de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios - x (XPS) e espectroscopia de absorção de raios - x (XAS) para estudar a distribuição das fases de CoPt₃ e Pt na nanopartícula. As análises de XPS demonstraram que a nanopartícula apresenta uma concentração de platina maior em sua superfície (~2 nm). Este arranjo atômico é modificado na presença de atmosfera oxidante, onde o cobalto migra para a superfície da partícula.

Esta migração é comprovada pelas análises de XAS pelo aumento do número de coordenação N_{Pt-Co} para 2,7, concordando para valores encontrados na literatura para nanopartículas do tipo Core@shell (núcleo@casca) de Pt@Co.

As análises de magnetização apresentaram curvas de histerese características de partículas com monodomínios, ou seja, diâmetro próximo a 10 nm. No entanto, as nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆ não apresentam as interações magnetostáticas presentes em nanopartículas de CoPt₃ preparadas em BMI.N(Tf)₂.

Estudos de Redução a Temperatura Programada (TPR) comprovaram

que a presença da platina diminui a temperatura de redução do cobalto. Enquanto que a temperatura de redução para catalisadores de cobalto são próximas a 400 °C, a temperatura de redução foi de aproximadamente 215 °C para nanopartículas de CoPt₃, e próxima a 125 °C para nanopartículas de CoPt₃/Pt.

Os estudos de atividade catalítica para reações FT mostram que as nanopartículas de CoPt₃ apresentam uma probabilidade de crescimento da cadeia de aproximadamente 0,52 para produtos leves e 0,72 para produtos pesados ($\alpha_1 = 0,52$ e $\alpha_2 = 0,72$). As análises de cromatografia mostram uma distribuição de produtos com aproximadamente 70% de produtos com mais de 11 carbonos, sendo que desses 25% são olefinas, enquanto que dos ~30% de produtos leves, 11% são olefinas.

Para nanopartículas de CoPt₃/Pt os valores de probabilidade de crescimento de cadeia ($\alpha_1 = 0,60$ e $\alpha_2 = 0,67$) sugerem que o mecanismo via inserção de carbeno é favorecido com o aumento da quantidade de Pt nas nanopartículas. A presença de carbenos na superfície do catalisador foi comprovada por análises de IV após 16h de reação. A distribuição de produtos da reação FT apresenta ~56% de produtos leves, dos quais 25% são olefinas, enquanto que dos ~44% de produtos pesados, somente 17% são olefinas. A maior quantidade de produtos leves é explicada pela propagação da cadeia carbônica pela inserção de carbenos.

A diferença de mecanismo da reação FT utilizando nanopartículas de CoPt₃ e CoPt₃/Pt como catalisadores foi estudada utilizando o método de Cinética Transiente. O início da reação apresentou a formação de espécies ativas (C_α e C_β) na superfície metálica para ambos os catalisadores (episódio I). Porém, na etapa seguinte, enquanto as nanopartículas de CoPt₃ apresentaram o aumento na formação de produtos C₂₊, as nanopartículas de CoPt₃/Pt exibiram um processo lento de ativação, sendo considerado como um estado pseudo-estacionário.

As análises de Cinética Transiente mostraram que, para ambos os catalisadores, as condições para obtenção do estado-estacionário são alcançadas em aproximadamente 40 minutos de reação.

Finalizando, pode-se concluir que o ânion presente no líquido iônico

exerce grande influência na síntese das nanopartículas bimetálicas de Co/Pt, pois mantendo as condições reacionais e a relação dos precursores de cobalto e platina obteve-se nanopartículas com estruturas diferentes para os ânions PF_6 e $\text{N}(\text{Tf})_2$. Esta diferença na estrutura também é refletida na atividade catalítica das nanopartículas em reações FT. As nanopartículas CoPt_3 apresentaram seletividade para produtos pesados, enquanto que as nanopartículas de CoPt_3/Pt apresentaram seletividade para produtos leves.

7. Referências

1. Mohaghegh, S. D., Reservoir modeling of shale formations. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2013**, *12*, 22-33.
2. Hao, F.; Zou, H., Cause of shale gas geochemical anomalies and mechanisms for gas enrichment and depletion in high-maturity shales. *Marine and Petroleum Geology* **2013**, *44*, 1-12.
3. Khan, S., *Fossil Fuel and the Environment*. InTech: Croatia, 2012.
4. Klerk, A. d., *Fischer-Tropsch Refining*. wiley-VCH: Weinheim - Germany, 2011.
5. www.fischer-tropsch.org.
6. <http://www.sasol.com/>.
7. www.chevron.com.
8. <http://www.shell.com.my>.
9. Anderson, R. B., *Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis* Van Nostrand Reinhold: New York, 1956; Vol. 4.
10. Vannice, M. A., Catalytic Synthesis Of Hydrocarbons From H₂-CO Mixtures Over Group-8 Metals .1. Specific Activities And Product Distributions Of Supported Metals. *Journal Of Catalysis* **1975**, *37* (3), 449-461.
11. Fernando Morales, B. M. W., Promotion Effects in Co-based Fischer-Tropsch Catalysis. In *Catalysis*, Dooley, J. J. S. a. K. M., Ed. The Royal Society of Chemistry: 2006; Vol. 19, pp 1 - 40.
12. Khodakov, A. Y.; Bechara, R.; Griboval-Constant, A., Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density. *Applied Catalysis A-General* **2003**, *254* (2), 273-288.
13. Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X. D.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P., Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *Journal Of The American Chemical Society* **2006**, *128* (12), 3956-3964.

14. Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P., Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (5), 1692-1744.
15. Occelli, B. H. D. a. M. L., *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*. CCR Press: New York, 2010.
16. Furimsky, A. d. K. a. E., *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch syncrude*. RCS Publishing: Cambridge - UK, 2010.
17. Silva D. O., S. J. D., Gelesky M. A., Teixeira S. R., Dos Santos A. C. B., Souza-Aguiar E. F., Dupont J., Catalytic Gas-to-Liquid Processing Using Cobalt Nanoparticles Dispersed in Imidazolium Ionic Liquids. *ChemSusChem* **2008**, *1* (4), 291-294.
18. Scariot, M.; Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Novak, M. A.; Ebeling, G.; Dupont, J., Cobalt Nanocubes in Ionic Liquids: Synthesis and Properties. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47* (47), 9075-9078.
19. 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., Platinum-Modulated Cobalt Nanocatalysts for Low-Temperature Aqueous-Phase Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (10), 4149-4158.
20. Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J., Ligand-stabilized ruthenium nanoparticles: Synthesis, organization, and dynamics. *Journal Of The American Chemical Society* **2001**, *123* (31), 7584-7593.
21. Blum, J.; Amer, I.; Vollhardt, K. P. C.; Schwarz, H.; Hohne, G., Hydrogenation Of Arenes By The RhCl₃-Aliquat-336 Catalyst .4. Hydrogen-Deuterium Exchange And Other Mechanistic Features. *Journal Of Organic Chemistry* **1987**, *52* (13), 2804-2813.
22. Sasson, Y.; Zoran, A.; Blum, J., Reversible Ion-Pair Extraction In A Biphasic System - Application In Transition Metal-Catalyzed Isomerization Of Allylic Compounds. *Journal Of Molecular Catalysis* **1981**, *11* (2-3), 293-300.
23. Hornstein, B. J.; Finke, R. G., Transition-metal nanocluster catalysts: Scaled-up synthesis, characterization, storage conditions, stability, and catalytic activity before and after storage of polyoxoanion- and tetrabutylammonium-stabilized Ir(0) nanoclusters. *Chemistry Of Materials* **2003**, *15* (4), 899-909.
24. Kogan, V.; Aizenshtat, Z.; Popovitz-Biro, R.; Neumann, R., Carbon-carbon and carbon-nitrogen coupling reactions catalyzed by palladium

- nanoparticles derived from a palladium substituted Keggin-type polyoxometalate. *Organic Letters* **2002**, 4 (20), 3529-3532.
25. Dupont, J., and Silva, D. O., Transition-metal Catalysis in Imidazolium Ionic Liquids. In *Nanoparticles and Catalysis*, Astruc, D., Ed. Wiley: Hoboken, NJ, 2007.
26. Herington, E. F. G., The Fischer-Tropsch Synthesis Considered As A Polymerization Reaction. *Chemistry & Industry* **1946**, (38), 346-347.
27. Flory, P. J., Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58 (10), 1877-1885.
28. Friedel, R. A.; Anderson, R. B., Composition Of Synthetic Liquid Fuels .1. Product Distribution And Analysis Of C-5 - C-8 Paraffin Isomers From Cobalt Catalyst. *Journal Of The American Chemical Society* **1950**, 72 (5), 2307-2307.
29. Das, T. K.; Conner, W.; Jacobs, G.; Li, J. L.; Chaudhari, K.; Davis, B. H., Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on activity and selectivity for a cobalt catalyst. In *Natural Gas Conversion VII*, Bao, X.; Xu, Y., Eds. 2004; Vol. 147, pp 331-336.
30. Jacobs, G.; Chenu, E.; Patterson, P. M.; Williams, L.; Sparks, D.; Thomas, G.; Davis, B. H., Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal. *Applied Catalysis a-General* **2004**, 258 (2), 203-214.
31. Sepulvedaescribano, A.; Rodriguezreinoso, F., MO-PROMOTED FE ACTIVATED CARBON CATALYSTS FOR CARBON-MONOXIDE HYDROGENATION. *Journal Of Molecular Catalysis* **1994**, 90 (3), 291-301.
32. Tsubaki, N.; Sun, S. L.; Fujimoto, K., Different functions of the noble metals added to cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal Of Catalysis* **2001**, 199 (2), 236-246.
33. Vaari, J.; Lahtinen, J.; Hautojarvi, P., A bimetallic Ru-Co surface prepared by Ru-3(CO)(12) adsorption on Co(0001). *Surface Science* **1996**, 346 (1-3), 11-20.
34. Zakumbaeva, G. D.; Shapovalova, L. B., Supported bimetallic ruthenium-containing catalysts in the Fisher-Tropsch synthesis. *Petroleum Chemistry* **2004**, 44 (5), 334-342.
35. Guzzi, L.; Boskovic, G.; Kiss, E., Bimetallic Cobalt Based Catalysts. *Catalysis Reviews-Science And Engineering* **2010**, 52 (2), 133-203.
36. Jacobs, G.; Chaney, J. A.; Patterson, P. M.; Das, T. K.; Davis, B. H.,

Fischer-Tropsch synthesis: study of the promotion of Re on the reduction property of Co/Al₂O₃ catalysts by in situ EXAFS/XANES of CoK and Re L-III edges and XPS. *Applied Catalysis a-General* **2004**, 264 (2), 203-212.

37. Diehl, F.; Khodakov, A. Y., Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble metals: a Review. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles* **2009**, 64 (1), 11-24.

38. Jacobs, G.; Das, T. K.; Zhang, Y. Q.; Li, J. L.; Racoillet, G.; Davis, B. H., Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis a-General* **2002**, 233 (1-2), 263-281.

39. Krishna, K. R.; Bell, A. T.; Zanderighi, L.; Wang, D.; Joyner, R. W.; Bianchi, D.; Klier, K.; Ihm, S. K.; Goodwin, J.; Schulz, H.; Ragaini, V.; Machocki, A., ISOTOPIC TRACER STUDIES OF CHAIN PROPAGATION AND TERMINATION DURING FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS OVER RU TIO₂. In *New Frontiers in Catalysis, Pts a-C*, Guzzi, L.; Solymosi, F.; Tetenyi, P., Eds. 1993; Vol. 75, pp 181-193.

40. Schulz, H.; Claeys, M., Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions. *Applied Catalysis A-General* **1999**, 186 (1-2), 91-107.

41. Roferdepoorter, C. K., A Comprehensive Mechanism For The Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Reviews* **1981**, 81 (5), 447-474.

42. Schulz, H.; Beck, K.; Erich, E., Kinetics Of Fischer-Tropsch Selectivity. *Fuel Processing Technology* **1988**, 18 (3), 293-304.

43. Gaube, J.; Klein, H. F., Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron and cobalt. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 283 (1-2), 60-68.

44. Winslow, P.; Bell, A. T., APPLICATION OF TRANSIENT-RESPONSE TECHNIQUES FOR QUANTITATIVE-DETERMINATION OF ADSORBED CARBON-MONOXIDE AND CARBON PRESENT ON THE SURFACE OF A RUTHENIUM CATALYST DURING FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS. *Journal Of Catalysis* **1984**, 86 (1), 158-172.

45. Lox, E. S.; Froment, G. F., Kinetics Of The Fischer-Tropsch Reaction On A Precipitated Promoted Iron Catalyst .1. Experimental Procedure And Results. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1993**, 32 (1), 61-70.

46. Wojciechowski, B. W., The Kinetics Of The Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Reviews-Science And Engineering* **1988**, 30 (4), 629-702.

47. Bell, A. T., Catalytic Synthesis Of Hydrocarbons Over Group-Viii Metals -

A Discussion Of The Reaction-Mechanism. *Catalysis Reviews-Science And Engineering* **1981**, 23 (1-2), 203-232.

48. Bell, A. T., DETECTION OF REACTIVE INTERMEDIATES FORMED DURING FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS. *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society* **1983**, 185 (MAR), 71-ORGN.

49. Pichler, H.; Schulz, H., Recent Results In Synthesis Of Hydrocarbons From Co And H₂. *Chemie Ingenieur Technik* **1970**, 42 (18), 1162-&.

50. Carter, M. K., A molecular mechanism for Fischer-Tropsch catalysis. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2001**, 172 (1-2), 193-206.

51. Frennet, A.; de Bocarme, T. V.; Bastin, J. M.; Kruse, N., Mechanism and kinetics of the catalytic CO-H(2) reaction: An approach by chemical transients and surface relaxation spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (6), 2350-2359.

52. Newsome, D. S., The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews-Science And Engineering* **1980**, 21 (2), 275-318.

53. Rethwisch, D. G.; Dumesic, J. A., Adsorptive And Catalytic Properties Of Supported Metal-Oxides .3. Water-Gas Shift Over Supported Iron And Zinc-Oxides. *Journal Of Catalysis* **1986**, 101 (1), 35-42.

54. Glebov, L. S.; Kliger, G. A., The Molecular weight Distribution of the Products of the Fischer-Tropsch Synthesis *Russian Chemical Review* **1994**, 63, 185-194.

55. Sari, A.; Zamani, Y.; Taheri, S. A., Intrinsic kinetics of Fischer–Tropsch reactions over an industrial Co–Ru/γ-Al₂O₃ catalyst in slurry phase reactor. *Fuel Processing Technology* **2009**, 90 (10), 1305-1313.

56. Patzlaff, J.; Liu, Y.; Graffmann, C.; Gaube, J., Interpretation and kinetic modeling of product distributions of cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today* **2002**, 71 (3–4), 381-394.

57. Gaube, J.; Klein, H. F., The promoter effect of alkali in Fischer-Tropsch iron and cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2008**, 350 (1), 126-132.

58. Gaube, J.; Klein, H. F., Further support for the two-mechanisms hypothesis of Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis a-General* **2010**, 374 (1-2), 120-125.

59. Patzlaff, J.; Liu, Y.; Graffmann, C.; Gaube, J., Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis a-General* **1999**, 186 (1-2), 109-119.

60. Finke, R. G., Transition Metal Nanocluster. In *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, Daniel L. Feldheim and Colby A. Foss, J., Ed. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002; pp 17 - 54.
61. Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G., A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C₄H₉N⁺ stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **1996**, *114* (1-3), 29-51.
62. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., A Study Of The Nucleation And Growth Processes In The Synthesis Of Colloidal Gold. *Discussions Of The Faraday Society* **1951**, (11), 55-&.
63. Bonnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevogel, K.; Siepen, K., Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants - Preparation and use as catalyst precursors. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520* (1-2), 143-162.
64. Lin, Y.; Finke, R. G., Novel Polyoxoanion-Stabilized And Bu(4)N(+)-Stabilized, Isolable, And Redissolvable, 20-30-Angstrom Ir-Similar-To(300)-(900) Nanoclusters - The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, And Mechanism Of Formation Of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, And Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters. *Journal Of The American Chemical Society* **1994**, *116* (18), 8335-8353.
65. Stoeva, S.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Dragieva, I., Gram-scale synthesis of monodisperse gold colloids by the solvated metal atom dispersion method and digestive ripening and their organization into two- and three-dimensional structures. *Journal Of The American Chemical Society* **2002**, *124* (10), 2305-2311.
66. Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R., Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. *Journal Of The American Chemical Society* **2002**, *124* (16), 4228-4229.
67. Klabunde, K. J.; Stark, J.; Koper, O.; Mohs, C.; Park, D. G.; Decker, S.; Jiang, Y.; Lagadic, I.; Zhang, D. J., Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *Journal Of Physical Chemistry* **1996**, *100* (30), 12142-12153.
68. Schmid, G., Large Clusters And Colloids - Metals In The Embryonic State. *Chemical Reviews* **1992**, *92* (8), 1709-1727.
69. Belyakova, O. A.; Slovokhotov, Y. L., Structures of large transition metal clusters. *Russian Chemical Bulletin* **2003**, *52* (11), 2299-2327.

70. Chan, W. C. W.; Maxwell, D. J.; Gao, X. H.; Bailey, R. E.; Han, M. Y.; Nie, S. M., Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. *Current Opinion In Biotechnology* **2002**, *13* (1), 40-46.
71. Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal Of Physics D-Applied Physics* **2003**, *36* (13), R167-R181.
72. Ramchand, C. N.; Pande, P.; Kopcansky, P.; Mehta, R. V., Application of magnetic fluids in medicine and biotechnology. *Indian Journal Of Pure & Applied Physics* **2001**, *39* (10), 683-686.
73. Teo, B. K.; Sloane, N. J. A., Magic Numbers In Polygonal And Polyhedral Clusters. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24* (26), 4545-4558.
74. P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
75. Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M., Magnitude and directionality of interaction in ion pairs of ionic liquids: Relationship with ionic conductivity. *Journal Of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (34), 16474-16481.
76. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (21), 2441-2452.
77. Saha, S.; Mandal, P. K.; Samanta, A., Solvation dynamics of Nile Red in a room temperature ionic liquid using streak camera. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6* (12), 3106-3110.
78. Fletcher, K. A.; Storey, I. A.; Hendricks, A. E.; Pandey, S.; Pandey, S., Behavior of the solvatochromic probes Reichardt's dye, pyrene, dansylamide, Nile Red and 1-pyrenecarbaldehyde within the room-temperature ionic liquid bmimPF(6). *Green Chemistry* **2001**, *3* (5), 210-215.
79. Fletcher, K. A.; Pandey, S., Solvatochromic probe behavior within binary room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate plus ethanol solutions. *Applied Spectroscopy* **2002**, *56* (11), 1498-1503.
80. Fletcher, K. A.; Baker, S. N.; Baker, G. A.; Pandey, S., Probing solute and solvent interactions within binary ionic liquid mixtures. *New Journal Of Chemistry* **2003**, *27* (12), 1706-1712.
81. Fletcher, K. A.; Pandey, S., Solvatochromic probe behavior within ternary room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate plus ethanol plus water solutions. *Journal Of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (48), 13532-13539.

82. Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A., Expanding the polarity range of ionic liquids. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43* (26), 4657-4659.
83. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews* **2002**, *102* (10), 3667-3691.
84. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; deSouza, R. F.; Dupont, J., Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *255* (1), 207-209.
85. Sheldon, R., Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications* **2001**, (23), 2399-2407.
86. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., Dialkylimidazolium cation based ionic liquids: Structure, physico-chemical properties and solution behaviour. *Quimica Nova* **2001**, *24* (6), 830-837.
87. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F., Pd(II)-dissolved in ionic liquids: A recyclable catalytic system for the selective biphasic hydrogenation of dienes to monoenes. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2000**, *11* (3), 293-297.
88. Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N., Gaseous supramolecules of imidazolium ionic liquids: "Magic" numbers and intrinsic strengths of hydrogen bonds. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10* (23), 6187-6193.
89. Nohara, D.; Ohkoshi, T.; Sakai, T., The possibility of the direct measurement of micelle weight by electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid Communications In Mass Spectrometry* **1998**, *12* (23), 1933-1935.
90. Lopes, J.; Padua, A. A. H., Nanostructural organization in ionic liquids. *Journal Of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (7), 3330-3335.
91. Billard, I.; Moutiers, G.; Labet, A.; El Azzi, A.; Gaillard, C.; Mariet, C.; Lutzenkirchen, K., Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42* (5), 1726-1733.
92. Solutskin, E.; Ocko, B. M.; Taman, L.; Kuzmenko, I.; Gog, T.; Deutsch, M., Surface, layering in ionic liquids: An X-ray reflectivity study. *Journal Of The American Chemical Society* **2005**, *127* (21), 7796-7804.
93. Dorbritz, S.; Ruth, W.; Kragl, U., Investigation on aggregate formation of ionic liquids. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347* (9), 1273-1279.

94. Dyson, P. J.; McIndoe, J. S.; Zhao, D. B., Direct analysis of catalysts immobilised in ionic liquids using electrospray ionisation ion trap mass spectrometry. *Chemical Communications* **2003**, (4), 508-509.
95. Mele, A.; Romano, G.; Giannone, M.; Ragg, E.; Fronza, G.; Raos, G.; Marcon, V., The local structure of ionic liquids: Cation-cation NOE interactions and internuclear distances in neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM]-[BF₄]. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45 (7), 1123-1126.
96. Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2004**, 15 (3), 341-350.
97. Boy Cornils, W. A. H., Martin Muhler, Chi-Huey Wong, *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia*. Third ed.; Wiley, VCH: 2007.
98. Gucci, L.; Lu, G. M.; Zsoldos, Z.; Koppany, Z., *PTCO BIMETALLIC PARTICLES IN NAY ZEOLITE - CORRELATION BETWEEN MORPHOLOGY AND REACTIVITY*. 1994; Vol. 84, p 949-956.
99. Gucci, L.; Hoffer, T.; Zsoldos, Z.; Zyade, S.; Maire, G.; Garin, F., STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF ALUMINA-SUPPORTED PT-CO BIMETALLIC CATALYSTS .2. CHEMISORPTION AND CATALYTIC REACTIONS. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95 (2), 802-808.
100. Zsoldos, Z.; Garin, F.; Hilaire, L.; Gucci, L., ON THE DEVELOPMENT OF METALLIC PARTICLES AND THEIR INITIAL CATALYTIC PROPERTIES IN THE CO+H₂ REACTION OVER CO/AL₂O₃ CATALYST. *Catalysis Letters* **1995**, 33 (1-2), 39-48.
101. Zsoldos, Z.; Hoffer, T.; Gucci, L., STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF ALUMINA-SUPPORTED PT-CO BIMETALLIC CATALYSTS .1. CHARACTERIZATION BY X-RAY PHOTOELECTRON-SPECTROSCOPY. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95 (2), 798-801.
102. Zsoldos, Z.; Gucci, L., STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF ALUMINA SUPPORTED PLATINUM COBALT BIMETALLIC CATALYSTS .3. EFFECT OF TREATMENT ON THE INTERFACE LAYER. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96 (23), 9393-9400.
103. Tang, S.; Lin, J.; Tan, K. L., Characterization and reactivity of alpha-Al₂O₃-supported Pt-Co bimetallic catalysts. *Surface and Interface Analysis* **1999**, 28 (1), 155-158.
104. Schanke, D.; Vada, S.; Blekkan, E. A.; Hilmen, A. M.; Hoff, A.; Holmen, A., STUDY OF PT-PROMOTED COBALT CO HYDROGENATION CATALYSTS. *Journal Of Catalysis* **1995**, 156 (1), 85-95.

105. 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* (1-4), 155-162.
106. Safarik, I.; Mucha, P.; Pechoc, J.; Stoklasa, J.; Safarikova, M., Separation of magnetic affinity biopolymer adsorbents in a Davis tube magnetic separator. *Biotechnology Letters* **2001**, *23* (11), 851-855.
107. Safarik, I.; Ptackova, L.; Safarikova, M., Large-scale separation of magnetic bioaffinity adsorbents. *Biotechnology Letters* **2001**, *23* (23), 1953-1956.
108. Safarik, I.; Safarikova, M., Isolation and removal of proteolytic enzymes with magnetic cross-linked erythrocytes. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **2001**, *225* (1-2), 169-174.
109. Safarikova, M.; Safarik, I., Immunomagnetic separation of Escherichia coli O26, O111 and O157 from vegetables. *Letters In Applied Microbiology* **2001**, *33* (1), 36-39.
110. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H., Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt₃ Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (38), 11480-11485.
111. Park, J. I.; Cheon, J., Synthesis of "solid solution" and "core-shell" type cobalt-platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (24), 5743-5746.
112. Sobal, N. S.; Ebels, U.; Mohwald, H.; Giersig, M., Synthesis of core-shell PtCo nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (30), 7351-7354.
113. Zheng, F.; Alayoglu, S.; Guo, J.; Pushkarev, V.; Li, Y.; Glans, P.-A.; Chen, J.-I.; Somorjai, G., In-situ X-ray Absorption Study of Evolution of Oxidation States and Structure of Cobalt in Co and CoPt Bimetallic Nanoparticles (4 nm) under Reducing (H-2) and Oxidizing (O-2) Environments. *Nano Letters* **2011**, *11* (2), 847-853.
114. Alayoglu, S.; Krier, J. M.; Michalak, W. D.; Zhu, Z.; Gross, E.; Somorjai, G. A., In Situ Surface and Reaction Probe Studies with Model Nanoparticle Catalysts. *Acs Catalysis* **2012**, *2* (11), 2250-2258.
115. Alayoglu, S.; Beaumont, S. K.; Zheng, F.; Pushkarev, V. V.; Zheng, H.; Iablokov, V.; Liu, Z.; Guo, J.; Kruse, N.; Somorjai, G. A., CO₂ Hydrogenation Studies on Co and CoPt Bimetallic Nanoparticles Under Reaction Conditions Using TEM, XPS and NEXAFS. *Top. Catal.* **2011**, *54* (13-15), 778-785.
116. Lewis, L. N.; Krafft, T. A.; Huffman, J. C., Crystal and molecular structure

of a (dibenzylideneacetone)platinum dimer with partial Pt occupancy. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31* (17), 3555-3557.

117. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J., A simple and practical method for the preparation and purity determination of halide-free imidazolium ionic liquids. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (1-2), 243-248.

118. Bundhoo, A.; Schweicher, J.; Frennet, A.; Kruse, N., Chemical Transient Kinetics Applied to CO Hydrogenation over a Pure Nickel Catalyst. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (24), 10731-10739.

119. B. D. Cullity; Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*. 3^o ed.; Prentice - Hall: New Jersey, 2001.

120. Klug, H. P. A., L. E., *X-ray diffraction procedures*. New York, 1974; Vol. 9.

121. Wall, C.; Prakash, R.; Kuebel, C.; Hahn, H.; Fichtner, M., Synthesis of Co/LiF/C nanocomposite and its application as cathode in lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *530*, 121-126.

122. Liu, Z.; Yu, C.; Rusakova, I. A.; Huang, D.; Strasser, P., Synthesis of Pt(3)Co Alloy Nanocatalyst via Reverse Micelle for Oxygen Reduction Reaction in PEMFCs. *Top. Catal.* **2008**, *49* (3-4), 241-250.

123. Young, R. A., *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography / Oxford Science Publications: New York, 2002.

124. Zheng, F.; Alayoglu, S.; Pushkarev, V. V.; Beaumont, S. K.; Specht, C.; Aksoy, F.; Liu, Z.; Guo, J.; Somorjai, G. A., In situ study of oxidation states and structure of 4nm CoPt bimetallic nanoparticles during CO oxidation using X-ray spectroscopies in comparison with reaction turnover frequency. *Catalysis Today* **2012**, *182* (1), 54-59.

125. Zhang, X.; Wang, H.; Key, J.; Linkov, V.; Ji, S.; Wang, X.; Lei, Z.; Wang, R., Strain Effect of Core-Shell Co@Pt/C Nanoparticle Catalyst with Enhanced Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation. *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, *159* (3), B270-B276.

126. Jayasayee, K.; Van Veen, J. A. R.; Manivasagam, T. G.; Celebi, S.; Hensen, E. J. M.; de Bruijn, F. A., Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals. *Applied Catalysis B-Environmental* **2012**, *111*, 515-526.

127. Huang, W.; Zuo, Z.; Han, P.; Li, Z.; Zhao, T., XPS and XRD investigation of Co/Pd/TiO₂ catalysts by different preparation methods. *Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena* **2009**, *173* (2-3), 88-95.

128. Carlsson, A. F.; Naschitzki, M.; Baumer, M.; Freund, H. J., The structure and reactivity of Al₂O₃-supported cobalt-palladium particles: A CO-TPD, STM, and XPS study. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (3), 778-785.
129. Guzzi, L.; Bazin, D.; Kovacs, I.; Borko, L.; Schay, Z.; Lynch, J.; Parent, P.; Lafon, C.; Stefler, G.; Koppány, Z.; Sajo, I., Structure of Pt-Co/Al₂O₃ and Pt-Co/NaY bimetallic catalysts: characterization by in situ EXAFS, TPR, XPS and by activity in Co (carbon monoxide) hydrogenation. *Top. Catal.* **2002**, *20* (1-4), 129-139.
130. Khassin, A. A.; Yurieva, T. M.; Kaichev, V. V.; Bukhtiyarov, V. I.; Budneva, A. A.; Paukshtis, E. A.; Parmon, V. N., Metal-support interactions in cobalt-aluminum co-precipitated catalysts: XPS and CO adsorption studies. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2001**, *175* (1-2), 189-204.
131. Arico, A. S.; Shukla, A. K.; Kim, H.; Park, S.; Min, M.; Antonucci, V., An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. *Applied Surface Science* **2001**, *172* (1-2), 33-40.
132. Sellmer, C.; Prins, R.; Kruse, N., XPS/SIMS studies of the promoter action in methanol synthesis over silica-supported Pd catalysts. *Catalysis Letters* **1997**, *47* (2), 83-89.
133. Zsoldos, Z.; Vass, G.; Lu, G. N.; Guzzi, L., XPS STUDY ON THE EFFECTS OF TREATMENTS ON Pt²⁺ AND CO₂⁺ EXCHANGED INTO NaY ZEOLITE. *Applied Surface Science* **1994**, *78* (4), 467-475.
134. Hochella, M. F., Auger Electron And X-Ray Photoelectron Spectroscopies In *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, HAWTHORNE, F. C. A.; BROWN, G. E. A., Eds. Mineralogical Society of America: 1988.
135. Watts, J. F.; Wolstenholme, J., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley: 2003.
136. Seah, M. P.; Dench, W. A., Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis* **1979**, *1* (1), 2-11.
137. CNRS <http://www.lasurface.com/xps/imfp.php>.
138. Stern, E. A., Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B* **1974**, *10* (8), 3027-3037.
139. Lee, P. A.; Pendry, J. B., Theory of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B* **1975**, *11* (8), 2795-2811.

140. Niemantsverdriet, J. W., Diffraction and Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS). In *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007; pp 147-177.
141. Newville, M., IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, *8* (2), 322-324.
142. Bernardi, F. Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados. UFRGS, Porto Alegre, 2010.
143. Meng, M.; Lin, P. Y.; Fu, Y. L., The catalytic removal of CO and NO over Co-Pt(Pd,Rh)/gamma-Al₂O₃ catalysts and their structural characterizations. *Catalysis Letters* **1997**, *48* (3-4), 213-222.
144. Chen, H. M.; Hsin, C. F.; Chen, P. Y.; Liu, R.-S.; Hu, S.-F.; Huang, C.-Y.; Lee, J.-F.; Jang, L.-Y., Ferromagnetic CoPt₃ Nanowires: Structural Evolution from fcc to Ordered L1(2). *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (43), 15794-15801.
145. Jacobs, G.; Das, T. K.; Patterson, P. M.; Li, J. L.; Sanchez, L.; Davis, B. H., Fischer-Tropsch synthesis XAFS XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis a-General* **2003**, *247* (2), 335-343.
146. Miller, J. T.; Marshall, C. L.; Kropf, A. J., (CO)MoS₂/alumina hydrotreating catalysts: An EXAFS study of the chemisorption and partial oxidation with O-2. *Journal Of Catalysis* **2001**, *202* (1), 89-99.
147. Wang, X.; Li, N.; Liu, C.; Pfefferle, L. D.; Haller, G. L., One-step synthesis of a Pt-Co-SWCNT hybrid material from a Pt-Co-MCM-41 catalyst. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (48), 25083-25092.
148. Alayon, E. M. C.; Singh, J.; Nachtegaal, M.; Harfouche, M.; van Bokhoven, J. A., In situ XAS probes partially oxidized platinum generating high activity for CO oxidation. In *14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure*, DiCicco, A.; Filippini, A., Eds. 2009; Vol. 190.
149. Bernardi, F.; Alves, M. C. M.; Traverse, A.; Silva, D. O.; Scheeren, C. W.; Dupont, J.; Morais, J., Monitoring Atomic Rearrangement in Pt_xPd_{1-x} (x=1, 0.7, or 0.5) Nanoparticles Driven by Reduction and Sulfidation Processes. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (10), 3909-3916.
150. Chien, C. L., Magnetism And Giant Magnetotransport Properties In Granular Solids. *Annual Review Of Materials Science* **1995**, *25*, 129-160.
151. Jiang, Q.; Lang, X. Y., Size Dependence of Structures and Properties of Magnetic Materials. *The Open Nanoscience Journal* **2007**, *1* (28), 32-59.

152. Albrecht, M.; Maret, M.; Maier, A.; Treubel, F.; Riedlinger, B.; Mazur, U.; Schatz, G.; Anders, S., Perpendicular magnetic anisotropy in CoPt₃(111) films grown on a low energy surface at room temperature. *Journal Of Applied Physics* **2002**, *91* (10), 8153-8155.
153. Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K., INFRARED SPECTRA OF METAL CHELATE COMPOUNDS .8. INFRARED SPECTRA OF CO(III) CARBONATO COMPLEXES. *Journal Of Chemical Physics* **1962**, *36* (2), 339-&.
154. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4^a ed.; John Wiley & Sons: New York, 1986.
155. Zaera, F., On the mechanism for the hydrogenation of olefins on transition-metal surfaces: The chemistry of ethylene on Pt(111). *Langmuir* **1996**, *12* (1), 88-94.
156. Zaera, F.; Bernstein, N., ON THE MECHANISM FOR THE CONVERSION OF ETHYLENE TO ETHYLIDYNE ON METAL-SURFACES - VINYL HALIDES ON PT(111). *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (11), 4881-4887.
157. Kesmodel, L. L.; Dubois, L. H.; Somorjai, G. A., LEED ANALYSIS OF ACETYLENE AND ETHYLENE CHEMISORPTION ON THE PT(111) SURFACE - EVIDENCE FOR ETHYLIDYNE FORMATION. *Journal Of Chemical Physics* **1979**, *70* (5), 2180-2188.
158. Kruse, N.; Schweicher, J.; Bundhoo, A.; Frennet, A.; de Bocarme, T. V., Catalytic CO hydrogenation: Mechanism and kinetics from chemical transients at low and atmospheric pressures. *Top. Catal.* **2008**, *48* (1-4), 145-152.
159. Duncan, T. M.; Winslow, P.; Bell, A. T., THE CHARACTERIZATION OF CARBONACEOUS SPECIES ON RUTHENIUM CATALYSTS WITH C-13 NUCLEAR MAGNETIC-RESONANCE SPECTROSCOPY. *Journal Of Catalysis* **1985**, *93* (1), 1-22.
160. Depontes, M.; Yokomizo, G. H.; Bell, A. T., A NOVEL METHOD FOR ANALYZING TRANSIENT-RESPONSE DATA OBTAINED IN ISOTOPIC TRACER STUDIES OF CO HYDROGENATION. *Journal Of Catalysis* **1987**, *104* (1), 147-155.
161. van Dijk, H. A. J.; Hoebink, J.; Schouten, J. C., A mechanistic study of the Fischer-Tropsch synthesis using transient isotopic tracing. Part-1: Model identification and discrimination. *Top. Catal.* **2003**, *26* (1-4), 111-119.
162. van Dijk, H. A. J.; Hoebink, J.; Schouten, J. C., A mechanistic study of the Fischer-Tropsch synthesis using transient isotopic tracing. Part 2: Model quantification. *Top. Catal.* **2003**, *26* (1-4), 163-171.

163. Schulz, H.; Nie, Z. Q.; Ousmanov, F., Construction of the Fischer-Tropsch regime with cobalt catalysts. *Catalysis Today* **2002**, 71 (3-4), 351-360.

164. Schulz, H.; Riedel, T.; Schaub, G., Fischer-Tropsch principles of co-hydrogenation on iron catalysts. *Top. Catal.* **2005**, 32 (3-4), 117-124.