



**FURG**

**NANOPARTÍCULAS DE IRÍDIO SUPORTADAS EM  
MEMBRANA POLIMÉRICA APLICADAS EM REAÇÕES  
DE HIDROGENAÇÃO**

**Dissertação de Mestrado**

**Vinícius Wyse Faria**

**PPGQTA**

**Rio Grande, RS, Brasil**

**2014**

# **NANOPARTÍCULAS DE IRÍDIO SUPORTADAS EM MEMBRANA POLIMÉRICA APLICADAS EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO**

**Por**

**Vinícius Wyse Faria**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Weber Scheeren**

Rio Grande, RS – Brasil 2014

Universidade Federal do Rio Grande  
Escola de Química e Alimentos  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

***Nanopartículas de Irídio Suportadas em Membrana Polimérica Aplicadas em Reações de Hidrogenação***

Elaborada por

**Vinícius Wyse Faria**

Como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química  
Tecnológica e Ambiental**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Weber Scheeren (Presidente/Orientadora)

---

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten- (UFRGS)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanessa Bongalhardo Mortola- (FURG)

---

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky- (FURG)

Rio Grande, 27 de Fevereiro de 2014.

*Dedico esse trabalho aos meus pais  
e à minha Irmã.*

## ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS NO PERÍODO DECORRENTE DA PRESENTE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Quadros, C.; FARIA, V.W.; Klein, M. P.; Hertz, P. F.; Scheeren, C. W. chitosan/Carboxymethylcellulose/Ionic Liquid/Ag(0) Nanoparticles Form a Membrane with Antimicrobial Activity. *Journal of nanotechnology*. 2013, 1.

FARIA, V. W.; Oliveira, D. G. M.; Kurz, Márcia H. S. Gonçalves, F. F. Scheeren, Carla W.; Rosa, G. R. Palladium nanoparticles supported in a polymeric membrane: An efficient phosphinefree “green” catalyst for Suzuki–Miyaura reactions in water. *Rsc Adv.* **2014**, 1, 1.

## AGRADECIMENTOS

---

Aos meus pais, **José** e **Carmen**, e a minha irmã **Olívia**, pelo apoio e por acreditar em mim ao longo da vida.

A minha namorada **Patrícia**, pelo carinho, compreensão e paciência no período de dissertar.

A minha orientadora **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Weber Scheeren**, pela oportunidade e orientação deste trabalho, sendo sempre atenciosa, íntegra e incentivadora.

Ao meu co-orientador **Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky** pelos conhecimentos transmitidos, os quais me auxiliaram ao longo desta jornada.

À **Ms. Caroline Ruas**, pela amizade e ajuda prestado no desenvolvimento deste trabalho sendo bastante paciente e prestativa.

Aos acadêmicos do laboratório LCSi, **Viviane, Daniel, Katlen, Valéria** e demais, pela ótima convivência em grupo com momentos diversão e pelos ensinamentos das técnicas de caracterização UV-Vis, IV e cromatografia Gasosa.

Ao grupo do laboratório de Físico-Química, os estudantes **Oda Shama, Camila Quadros, Marcos Brunelli e Rosane Monteiro**, pelos momentos de diversão e contribuição no meu trabalho.

Ao Me. **Tito Cadaval** e a equipe do CEME-Sul pelas análises de caracterizações de microscopia.

Ao instituto de Física e ao laboratório de Catálise Molecular da Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS pelas análises de caracterizações.

À secretaria do programa de Pós-graduação QTA, à **Rosane e Giulia**, pelos serviços prestados, pelo melhor café da FURG e as conversas cruzadas.

Ao **Prof. Dr. Gilber Rosa** pela experiência passada e trabalhos realizados em conjunto.

Aos **Profs. Drs. Leandro Bresolin, Vanessa Gervini e Sabrina Nobre** pela disponibilidade de utilizar a infraestrutura do laboratório LCSI para realizar os experimentos.

A todos que, mesmo não citados contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

---



---

LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT .....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
3.1 Nanopartículas Metálicas.....	19
3.2 Líquidos Iônicos.....	27
3.3 Nanopartículas metálicas suportadas.....	31
3.4 Reações de Hidrogenação .....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	39
4.1 Reagentes .....	39
4.2 Síntese de Materiais .....	39
4.2.1 Síntese de NPs de Irídio .....	39
4.2.2 Preparação de membranas Poliméricas .....	40
A. Membrana polimérica contendo NPs de Ir(0) .....	40
B. Membrana polimérica contendo NPs de Ir(0) e LI .....	41
4.3 Caracterizações.....	41
4.3.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	41
4.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	42
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	42



4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de Energia (EDS) .....	43
4.3.5	Análise de Superfície (Método BET).....	43
4.3.6	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	44
4.3.7	Análise Dinâmico-Mecânica (ADM) .....	44
4.3.8	Cromatografia Gasosa.....	45
4.4	Reações de hidrogenação de compostos insaturados: procedimentos gerais ...	45
4.5	Sistema Experimental de síntese de NPs de Ir(0) e testes catalíticos .....	46
5.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	48
5.1	Caracterização dos Catalisadores .....	48
5.1.1	Análise de Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	48
5.1.2	Difração de Raios-X de Pó .....	49
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	51
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.1.5	Análise de Superfície (Método BET).....	59
5.1.6	Análise de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) .....	59
5.1.7	Análises Dinâmico-Mecânicas (ADM).....	61
5.2	Atividade Catalítica em reações de Hidrogenação .....	64
5.2.1	Cálculo dos Números Mágicos .....	68
5.2.2	Frequência de rotação .....	69
5.2.3	Teste de Reciclo .....	71
5.	CONCLUSÕES.....	74
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76
7.	ANEXOS.....	84
7.1	Trabalhos publicados em eventos durante o período de mestrado. ....	84
7.2	Participação em eventos durante o período do mestrado.....	85

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. Representação esquemática dos níveis de eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b) e aglomerado metálico (c). (Referência 24).....	20
Figura 2. Representação esquemática da estabilização eletrostática de nanopartículas. (Referência 12) .....	21
Figura 3. Representação esquemática de estabilização estérea de NPs metálicas. (Referência 25).....	21
Figura 4. Modelo de estabilização com polioxoânion e tetrabutyl amônio na formação de NPs metálicas de Ir(0).300.(Referência 26).....	22
Figura 5. Ilustração esquemática de métodos de preparação de NPs metálicas. (Referência 39).....	23
Figura 6. Mecanismo de formação de NPs metálicas pelo método de redução. (Referência 46).....	24
Figura 7. Esquema de (a) nucleação, (b) crescimento autocatalítico de NPs metálicas (c) etapa de aglomeração na formação de “bulk-metálico”, (d) aglomeração autocatalítica de pequenas partículas com partículas maiores, formando “bulk-metálico” e (e) reação de hidrogenação utilizando o catalisador nanoestruturado cataliticamente ativo. (Referência 51) .....	25
Figura 8. Ciclo catalítico proposto por Finke com uso de [(1,5-COD)PtCl <sub>2</sub> ] para reação de hidrogenação de Cicloexeno. (Referência 51) .....	26
Figura 9. Exemplos de líquidos iônicos derivados de cátion imidazólio, pirrolidínio, piridínio e sais de amônio quartenário, associados a ânions fracamente coordenantes. (Referência 81) .....	28
Figura 10. Modelo de interações das nanopartículas com líquidos iônicos. (Referência 84).....	29
Figura 11. Catalisador formado por LI suportado em fase sólida (SILP). (referência 95).....	30
Figura 12. Representação idealizada por Bonnemann do seu catalisador heterogêneo. (Referência 102) .....	31
Figura 13. Estrutura química das unidades da quitosana. ....	32
Figura 14. Estrutura do acetato de celulose. ....	34
Figura 15. Dependência da taxa de hidrogenação na estrutura do alceno. (Referência 140).....	35
Figura 16. Hidrogenação de antraceno .....	35
Figura 17. Esquema reacional para hidrogenação de arenos. (Referência 147).....	36
Figura 18. Esquema de formação de NPs de Ir(0). ....	39
Figura 19. Síntese das NPs (A) antes da redução com LI e (B) depois da redução do complexo organometálico com LI. ....	40
Figura 20. Esquema experimental utilizado na síntese de NPs de Ir(0) e testes catalíticos: (A) Reator de Fischer- Porter (B) Sistema reacional. ....	46

Figura 21. Sistema experimental de síntese de NPs de Ir(0) e aplicação dos catalisadores em reações de hidrogenação. ....	47
Figura 22. Espectro de UV-VIS da solução do precursor organometálico e solução coloidal de Ir(0). ....	49
Figura 23. Difratoograma de raios-X obtido de nanopartículas de Ir(0).BF <sub>4</sub> . ....	50
Figura 24. Difratoograma de raios-X obtido de NPs de Ir(0).BMI.PF <sub>6</sub> .....	50
Figura 25. (A) Micrografia obtida por MET de NPs de Ir(0).BMI.BF <sub>4</sub> , 75 °C e 5 bar de H <sub>2</sub> . (B) Histograma de distribuição de tamanho de diâmetro médio das NPs. ....	52
Figura 26. Micrografia obtida por MET das (A) NPs de Ir(0).BMI.PF <sub>6</sub> (B) Histograma de distribuição de tamanho de diâmetro médio das NPs. ....	52
Figura 27. (A)Análise de MET(micrografia) das NPs de Ir(0) e (B)Histograma de distribuição de tamanho de diâmetro médio das nanopartículas após a hidrogenação de Benzeno.....	54
Figura 28. Análise de MET da membrana polimérica AC/IL/Ir(0) exibindo a distribuição homogênea das NPs de Ir(0). ....	55
Figura 29. Micrografia obtida por (A) MEV das NPs de Ir(0) suportadas em membrana polimérica e (B) análise de EDS.....	56
Figura 30. Imagem obtida por MEV da superfície da membrana polimérica de AC/Ir(0). ....	57
Figura 31. Micrografia obtida por MEV da membrana AC/LI/Ir(0).....	57
Figura 32. Micrografia obtida por MEV da membrana polimérica de (A) AC/LI/Ir(0) e (B) EDS da membrana com líquido iônico BMI.N(Tf) <sub>2</sub> . ....	58
Figura 33. Espectro de infravermelho obtido para a membrana polimérica de AC/Ir(0). ....	60
Figura 34. Espectro de IV da membrana polimérica (A) AC e (B) AC/LI. ....	61
Figura 35. Gráfico exibindo as análises dinâmico-mecânicas, obtidas na análise da membrana polimérica. ....	63
Figura 36. Conversões de 1-deceno para reações de hidrogenação utilizando-se os três diferentes catalisadores.....	65
Figura 37. Conversões de cicloexeno para reações de hidrogenação utilizando os três diferentes catalisadores.....	66
Figura 38. Conversões do substrato benzeno nas reações de hidrogenação utilizando-se os três diferentes catalisadores.....	67
Figura 39. Relação frequência de rotação-conversão para substrato 1-deceno utilizando-se os catalisadores. ....	69
Figura 40. Relação frequência de rotação versus conversão para o substrato cicloexeno utilizando-se os três catalisadores. ....	70
Figura 41. Relação frequência de rotação-conversão para o substrato Benzeno utilizando-se os três catalisadores.....	70
Figura 42. Estrutura do catalisador de Crabtree .....	72

<b>Figura 43. Estudos de reciclo para os catalisadores: NPs de Ir(0), AC/Ir(0), AC/LI/Ir(0) e catalisador comercial (Crabtree), testados em reações de hidrogenação de 1-deceno.....</b>	<b>73</b>
--	-----------

## LISTA DE TABELAS

---



---

<b>Tabela 1.</b> Propriedades eletroquímicas e térmicas dos LIs BMI.PF <sub>6</sub> , BMI.BF <sub>4</sub> e BMI.N(Tf) <sub>2</sub> .....	28
<b>Tabela 2.</b> Frequências de rotação de reações catalíticas de anéis aromáticos (referência 147) .....	37
<b>Tabela 3.</b> Atividade catalítica em reações de hidrogenação do benzeno utilizando NPs metálicas .....	38
<b>Tabela 4.</b> Diâmetro médio das NPs Ir(0) sintetizadas em diferentes tipos de líquidos iônicos e analisadas por DRX e MET .....	53
<b>Tabela 5.</b> Área superficial da membrana polimérica de AC, AC/Ir(0), AC/LI/Ir(0). .....	59
<b>Tabela 6.</b> Propriedades Mecânicas de membrana de acetato de celulose.....	64
<b>Tabela 7.</b> Atividades catalíticas obtidas nas reações de hidrogenação de 1-deceno, cicloexeno e benzeno.....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

NPs – Nanopartículas

$(\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl})_2$  – Bis- [Cloro-1,5-ciclooctadieno-irídio(I)]

$\text{Ir}(0)$  – Irídio no estado de oxidação zero

AC - Acetato de celulose

LI – Líquido Iônico

$\text{H}_2$  - Hidrogênio Molecular

Líquido Iônico BMI.PF<sub>6</sub> - Hexafluorofosfato de 1-*n*-Butil-3-Metilimidazólio

Líquido Iônico BMI.BF<sub>4</sub> - Tetrafluoroborato de 1-*n*-Butil-3-Metilimidazólio

Líquido Iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub> - Bis-trifluorometanosulfonilimidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

$\text{Ir}(0).\text{BMI}.\text{BF}_4$  - Nanopartículas de Irídio estabilizadas por BMI.BF<sub>4</sub>

$\text{Ir}(0).\text{BMI}.\text{PF}_6$  - Nanopartículas de Irídio estabilizadas por BMI.PF<sub>6</sub>

AC – Membrana Polimérica de Acetato de Celulose

AC/ $\text{Ir}(0)$  - Membrana Polimérica de Acetato Celulose contendo Nanopartículas de irídio suportadas

AC/LI/ $\text{Ir}(0)$  - Membrana Polimérica de Acetato de Celulose contendo Nanopartículas de irídio suportadas e líquido iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub>

DRX – Difração de Raios-X de pó

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

SE – Elétrons Secundários

BSE – Elétrons Retroespalhados

ADM – Análise Dinâmico-Mecânica

F.R. ( $\text{h}^{-1}$ ) – Frequência de Rotação- [substrato consumido]/cat. x tempo] – mol de substrato consumido por mol de catalisador pelo tempo em horas

UV-Vis – Análise de espectroscopia na região de ultravioleta visível.

IV – Análise de espectroscopia na região de infravermelho

SILP – Líquido iônico suportado em fase sólida

## RESUMO

---

**Título:** Nanopartículas de Irídio Suportadas em Membrana Polimérica Aplicadas em Reações de Hidrogenação

**Autor:** Vinícius Wyse Faria

**Orientador:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Weber Scheeren

Neste trabalho, NPs de Ir(0) foram suportadas em membrana polimérica [AC/Ir(0)], e combinando-se LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub>, [AC/LI/Ir(0)]. A síntese das NPs de Ir(0) ocorreu a partir da redução do precursor organometálico [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub>, o qual foi disperso nos LIs BMI.PF<sub>6</sub> ou BMI.BF<sub>4</sub> em condições reacionais de 5 bar de H<sub>2</sub> e 75°C. Após 30 minutos, foram obtidas NPs esféricas com distribuição monomodal e diâmetro médio em torno de 2-3 nm. As NPs de Ir(0) foram caracterizadas por DRX e MET. Posteriormente as NPs de Ir(0) foram suportadas nas membranas poliméricas. As análises de MEV exibiram uma estrutura compacta e rugosa para as membranas sem LI, diferente da estrutura observada para a membrana contendo LI, mais flexível e plastificada. As membranas poliméricas contendo NPs de Ir(0) foram analisadas através de IV, MEV-EDS, MET, método BET e ADM. As análises mostraram que as NPS de Ir(0) encontram-se distribuídas homogeneamente sobre toda a membrana polimérica [AC/Ir(0)]. A adição do LI à membrana [AC/LI/Ir(0)] exibiu uma diminuição da área superficial, porém o acréscimo das NPs, induz um aumento na área superficial. A análise por espectroscopia na região do infravermelho (IV) exibiu as interações do LI com a estrutura do acetato de celulose. As análises dinâmico-mecânicas (ADM) exibiram que as membranas poliméricas contendo LI possuem maior flexibilidade e menor tenacidade. As membranas poliméricas foram aplicadas em reações de hidrogenações de olefinas e arenos. Os resultados mostraram que as membranas poliméricas contendo Ir(0) exibiram menor atividade catalítica, porém elas tem maior durabilidade e permitem maior número de ciclos nas reações de hidrogenação, comparando-se ao uso somente de NPs de Ir(0).



## ABSTRACT

---

**Title:** Iridium Nanoparticles supported in Polymeric Membrane Applied in Hydrogenation Reactions.

**Author:** Vinícius Wyse Faria

**Advisor:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Weber Schereen

In this work, Ir(0) NPs were supported in polymeric membrane [CA/Ir(0)], and using IL BMI.N(Tf)<sub>2</sub>, (CA/LI/Ir(0)). The synthesis of Ir(0) NPs occurred by reduction of the organometallic precursor [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub>, which was dispersed in the ILs BMI.BF<sub>4</sub> BMI.PF<sub>6</sub> under reaction conditions of 5 bar of H<sub>2</sub> and 75 °C. After 30 minutes spherical Ir(0) NPs with monomodal distribution and a mean diameter around 2-3 nm were obtained. The Ir(0) NPs were characterized by UV-VIS, XRD and TEM. Subsequently the Ir(0) NPs were supported on polymeric membranes. The SEM analysis showed a compact and rugged structure for membranes without IL, different from that observed for membranes containing IL, more flexible and plasticized. The polymeric membranes containing Ir(0) NPs were analyzed by IR, SEM-EDS, TEM, BET method and DMA. The analyzes showed that Ir(0) NPs are distributed homogeneously over all polymeric membrane[CA/Ir(0)]. The addition of IL exhibited a decrease in surface area in polymeric membrane, however there was an increase in the area induced by the addition of Ir(0) NPs. The analysis by IR showed interaction of LI with the structure of the cellulose acetate. The DMA analysis showed that polymeric membranes containing IL have greater flexibility and lower toughness. The polymeric membranes were applied in hydrogenation reactions of olefins and arenes. The results showed that the polymeric membranes containing Ir(0) showed lower catalytic activity, but they have greater durability, allowing a higher number of recycling in hydrogenation reactions, comparing to using only Ir(0) NPs.

## 1. INTRODUÇÃO

---

Atualmente observa-se uma crescente preocupação mundial em relação à contaminação do meio ambiente. As emissões aéreas, a geração de efluentes e a geração de resíduos industriais poluentes, podem causar danos à saúde humana e desequilibrar o ecossistema. Como consequência, surgem leis ambientais mais severas, busca de melhores rendimentos de produtos e também redução dos custos de energia. Neste sentido, busca-se o desenvolvimento de novas tecnologias, através de processos físicos e químicos na indústria, com foco na sustentabilidade vinculada ao meio ambiente, energia e desenvolvimento de produtos com maior qualidade.

Neste contexto, podemos citar a catálise, importante área da química que é aplicada em mais de 90% dos processos químicos industriais, em pelo menos umas de suas etapas. Com relação às questões ambientais, a catálise mostra-se de suma importância, sendo uma das maiores fontes de melhorias da sociedade.<sup>1</sup> Esta área é um ramo vital para a síntese de produtos químicos, visto que os catalisadores proporcionam altas taxas de reação e seletividade, com melhores rendimentos dos produtos desejados.

Alguns dos principais desafios da catálise química na indústria estão relacionados ao desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, os quais podem ser aplicados em reações utilizando sistemas gás-líquido, por exemplo.<sup>2,3</sup> Estas reações são aplicadas em diversas áreas, como na indústria de refino petroquímico e de alimentos, na química verde, na química ambiental e em biotecnologia.

Catalisadores suportados, quimicamente ligados a suportes sólidos, entre esses materiais podem citar o carvão ativado, a alumina, as zeólitas e também a sílica, são muito utilizados.<sup>4-8</sup> A principal razão do uso de catalisadores suportados está relacionada à aplicação em reações em condições multifásicas, as quais são realizadas muitas vezes em temperaturas elevadas (300 °C a 1000 °C).

Os catalisadores heterogêneos também são muito utilizados industrialmente, entretanto, quando comparados aos catalisadores homogêneos eles podem apresentar menor atividade, mas apresentam as vantagens de fácil separação dos

produtos e reutilização. Já os catalisadores homogêneos, devido a difícil separação dos produtos, podem gerar resíduos químicos indesejáveis com alto custo no tratamento.<sup>9</sup>

Na pesquisa científica existe uma constante busca no desenvolvimento de novos catalisadores mais ativos e eficientes. A nanotecnologia têm contribuído na área da catálise através da síntese de NPs metálicas (Pd, Pt, Rh, Ru e Ir), as quais tem sido aplicadas em diversas reações químicas (hidrogenação, oxidação, hidrosililação).<sup>10,11</sup> Diferentes agentes estabilizantes também têm sido estudados na síntese de NPs metálicas (com o objetivo de manter estas na escala nanométrica), como exemplo, podemos citar os surfactantes, os polioxoânions, os polímeros, os sais de amônio quaternário e os líquidos iônicos.<sup>12</sup> Os líquidos iônicos apresentam grande eficiência como agentes estabilizantes na síntese de NPs metálicas, pois possibilitam estabilização eletrostática e estérica.<sup>13</sup> No entanto, as NPs metálicas são estáveis apenas cineticamente, tendendo a aglomeração com consequente perda da atividade catalítica.<sup>14</sup>

Como alternativa para evitar a aglomeração, as NPs metálicas podem ser suportadas em material sólido, buscando-se também maior estabilidade e durabilidade do catalisador. As NPs metálicas podem ser depositadas na superfície do suporte, geralmente um material altamente poroso e termoe estável (grande área superficial e excelentes propriedades mecânicas).<sup>15</sup>

Neste contexto, podemos citar a utilização de membranas poliméricas como suporte para NPs metálicas.<sup>16</sup> O uso de membranas poliméricas como suporte para catalisadores apresentam como vantagens, a possibilidade de se trabalhar em condições brandas de temperatura e pressão; boa dispersão do metal, estabilidade química, térmica, estrutura porosa que possibilita a passagem seletiva de componentes de interesse de um lado para o outro da membrana, além do baixo custo.<sup>17</sup>

Dessa maneira, as Nps de Ir(0) estabilizadas por LI, e suportadas em membranas poliméricas parece ser um interessante material para aplicações em reações de hidrogenação de olefinas e arenos.

## 2. OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo Geral

Investigar o potencial catalítico de NPs de Ir(0) suportadas em membrana polimérica de acetato de celulose [AC/Ir(0)], e utilizando o líquido iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub> [AC/LI/Ir(0)], frente à reações de hidrogenação de olefinas e arenos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar NPs de Ir(0), através da redução do complexo organometálico [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub>, disperso nos líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.PF<sub>6</sub>;
- Suportar as NPs de Ir(0) em membrana polimérica de acetato de celulose [AC/Ir(0)] e com líquido iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub> [CA/LI/Ir(0)];
- Caracterizar as NPs metálicas de Ir(0) e as membranas poliméricas obtidas [AC/Ir(0)] e [AC/LI/Ir(0)], empregando as técnicas: UV-VIS, DRX, MET, MEV-EDS, IV, BET, ADM.
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores obtidos frente a reações de hidrogenação de olefinas e arenos.
- Avaliar a durabilidade dos catalisadores obtidos, através do estudo de ciclos, e comparar com um catalisador comercial.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

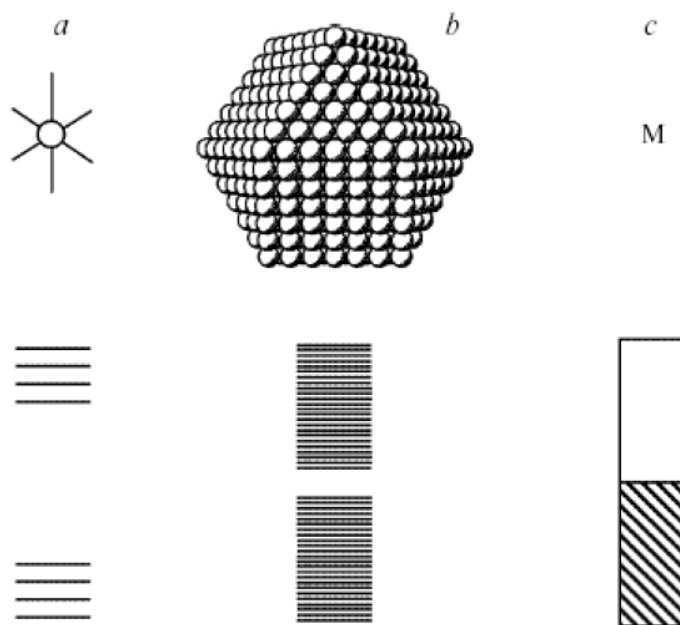
---

#### 3.1 Nanopartículas Metálicas

A necessidade de se desenvolver novos materiais e novos aparatos científicos com funcionalidades específicas, levou ao surgimento de uma nova área de pesquisa. A nanociência estuda fenômenos e manipulação dos materiais em escala atômica e molecular, onde as propriedades são diferentes da escala micro e macro. A mudança na escala pode acarretar alterações da cor, reatividade, condutividade e resistência dos materiais. A nanotecnologia foca no projeto, caracterização, produção e aplicação de estruturas, equipamentos e sistemas com novas propriedades e funcionalidades através do controle da forma e tamanho em escala nanométrica.<sup>18</sup> A nanoescala corresponde às dimensões na ordem de 1 a 100nm, sendo que cada nanômetro corresponde a  $10^{-9}$  m.

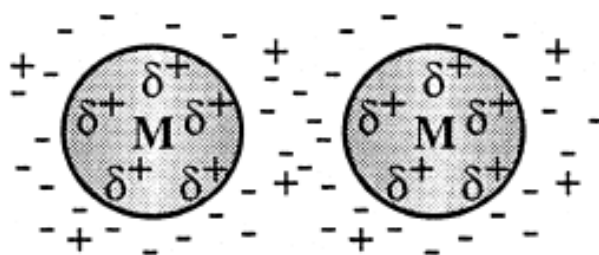
As NPs metálicas de transição apresentam diâmetro na faixa de 1-10 nm, geralmente forma esférica, monodispersão, estreita faixa de distribuição de diâmetro, composição bem definida, síntese reprodutível e são solúveis em solventes orgânicos e aquosos. Estes materiais possuem um fascinante potencial de uso em biosensores<sup>19</sup>, catálise<sup>20</sup>, sensores químicos<sup>21</sup>, diodos de emissão de luz<sup>22</sup> e óptica<sup>23</sup>.

As NPs metálicas são interessantes sob o ponto de vista físico, pois possuem alta razão superfície/volume, ou seja, existe uma alta porcentagem de átomos na superfície em relação a toda partícula. Sob o ponto de vista eletrônico, as NPs metálicas são intermediárias entre aglomerados metálicos (*bulk*) e simples unidades monomoleculares. (Figura 1)<sup>24</sup>



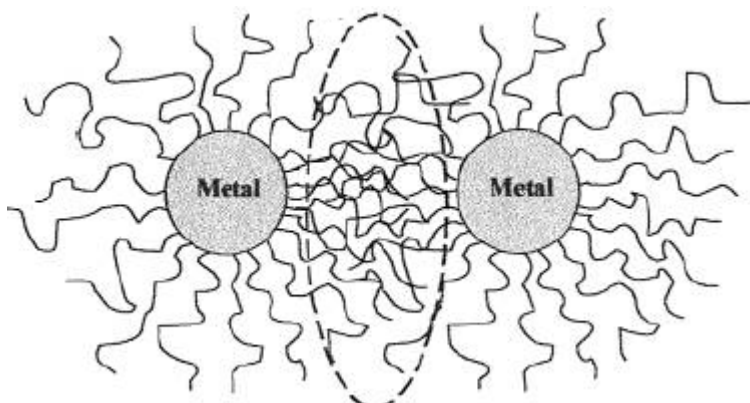
**Figura 1.** Representação esquemática dos níveis de eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b) e aglomerado metálico (c). (Referência 24)

As NPs metálicas são estáveis cineticamente, porém instáveis termodinamicamente com tendência à formação de aglomerados “*bulks*”. Por isso, são estabilizadas por agentes que impedem a aglomeração. Os agentes estabilizantes são importantes no crescimento e estabilização. A estabilidade das nanopartículas metálicas de transição consiste principalmente da proteção eletrostática e/ou estérica. A estabilização eletrostática é baseada na repulsão coulômbica entre partículas pela dupla camada de íons adsorvidos na superfície da partícula. A associação do potencial elétrico com a dupla camada é alta e então a repulsão eletrostática previne a aglomeração.<sup>12</sup> (Figura 2)



**Figura 2.** Representação esquemática da estabilização eletrostática de nanopartículas. (Referência 12)

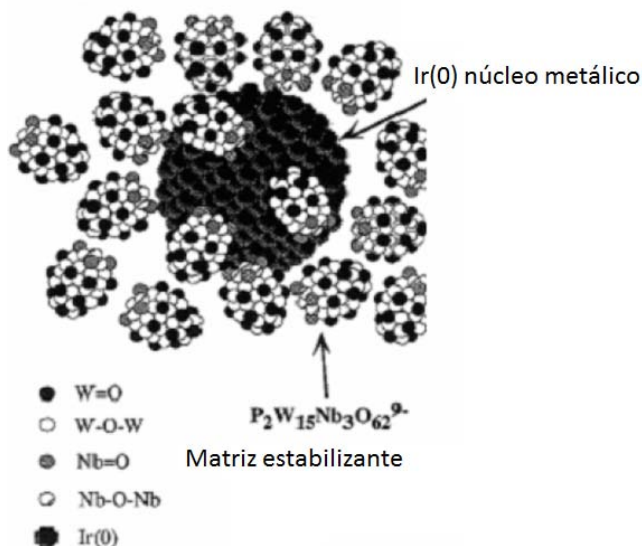
A estabilização estérea está baseada na coordenação de moléculas orgânicas na superfície metálica impedindo a aglomeração (Figura 3). A adsorção destas moléculas na superfície da partícula estabelece uma camada protetora pelo efeito estéreo restringindo o movimento de aproximação entre partículas. O caminho pelo qual estas moléculas adsorvidas evitam aglomeração pode ser explicado de uma maneira simples visualizando a aproximação entre dois colóides metálicos.<sup>25</sup>



**Figura 3.** Representação esquemática de estabilização estérea de NPs metálicas. (Referência 25)

A estabilização eletroestérea combina os dois modos de estabilização: eletrostática e estérea, sendo utilizada menor quantidade de agente estabilizante na formação das NPs metálicas. A combinação das duas formas de estabilização é elucidada na formação de NPs metálicas de Ir(0)-300, onde o agente estabilizante usado foi o polioxoânion (altamente carregado ( $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{9-}$ ) e sal de amônio

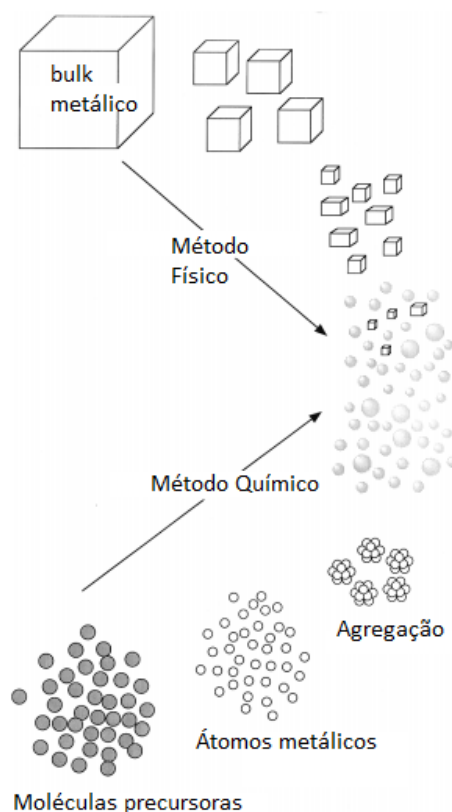
quartenário  $(\text{Bu}_4\text{N})_9^{9+}$ , que atua na repulsão eletrostática (Figura 4). Como resultado foram obtidas NPs de Ir(0) monodispersas.<sup>26</sup>



**Figura 4.** Modelo de estabilização com polioxoânion e tetrabutyl amônio na formação de NPs metálicas de Ir(0)-300.(Referência 26)

Existem vários tipos de agentes estabilizantes usados no crescimento de colóides metálicos e NPs metálicas, os quais podem ser solúveis em água ou solventes orgânicos, tais como surfactantes, poli-vinilpirrolidona (PVP), álcool polivinil (PVA), dendrímeros de poliamidoamina, polioxoânions e líquidos iônicos.<sup>27-37</sup> Diversos métodos de síntese de materiais nanoestruturados são utilizados, os quais podem ser divididos em dois tipos: os métodos físicos (*top down*) e químicos (*bottom up*). Os métodos físicos consistem na obtenção de nanoestruturas partindo-se do material em escala maior, sendo que este é manipulado até que se atinja a escala de tamanho desejada. Por outro lado, nos métodos químicos os materiais são formados pelo crescimento átomo a átomo, molécula a molécula, e a reação é interrompida quando se atinge o tamanho desejado (Figura 5).<sup>38</sup>



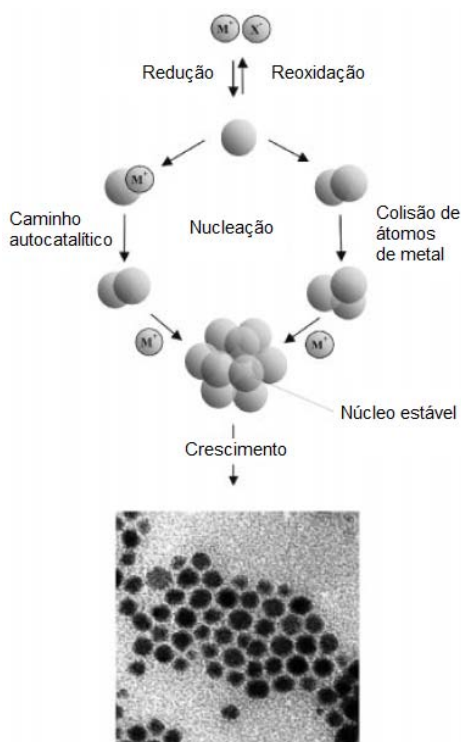


**Figura 5.** Ilustração esquemática de métodos de preparação de NPs metálicas. (Referência 39)

Os métodos químicos utilizados na síntese de NPs ou colóides metálicos já são discutidos há algumas décadas. Existem alguns métodos de síntese de NPs metálicas. A redução química e decomposição de sais metálicos, redução eletroquímica, redução térmica e fotoquímica, redução de ligantes e deslocamento de compostos organometálicos e síntese de metal-vapor.<sup>40</sup> O método de redução de sais é o mais simples e mais utilizado. A síntese é realizada com auxílio de agente redutor. Uma grande variedade de agentes redutores é utilizada para formação de NPs metálicas. Como exemplo, tem-se gás hidrogênio molecular<sup>41</sup>, monóxido de carbono<sup>42</sup>, borohidreto de sódio<sup>43</sup>, citrato de sódio<sup>44</sup>, alcoóis<sup>45</sup>, etc. O álcool age tanto como solvente quanto agente redutor. O metanol, etanol e 2-propanol são bons exemplos. Com a utilização de um estabilizante álcool polivinílico são obtidos NPs de Au, Ag, Ir, Pt, Pd, Rh, Ru. É importante ressaltar que Finke e Ozkar et. al.

utilizaram gás  $H_2$  como agente redutor ao reduzir os complexos organometálicos de Ir e Ru.<sup>47, 48</sup>

A síntese de NPs pelo método químico envolve as etapas de nucleação e o crescimento (Figura 6).<sup>49,50</sup> 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 bem definida. O crescimento dos núcleos resulta na formação de amplas partículas cristalinas, as quais se ordenam seguindo seus parâmetros de rede cristalina, seguindo uma função matemática de crescimento a qual os cientistas na área de NPs denominam de números mágicos.<sup>51</sup>



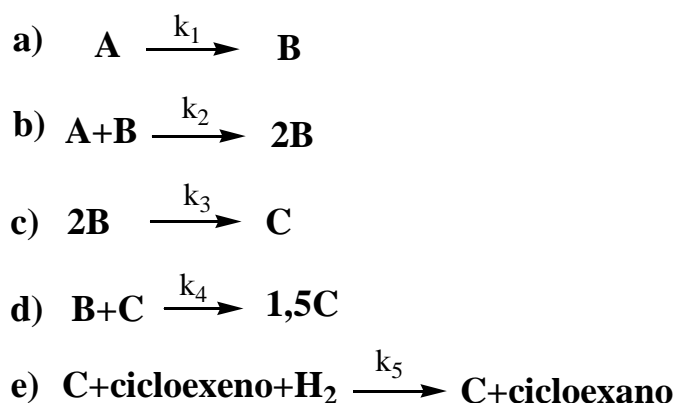
**Figura 6.** Mecanismo de formação de NPs metálicas pelo método de redução. (Referência 46)

Os números mágicos são sequências numéricas na formação de “clusters” relacionadas aos processos de crescimento e nucleação, os quais são governados através de frequente competição entre fatores de empacotamento e energias de ligação.<sup>51</sup>

A formação das NPs monometálicas com gás hidrogênio molecular tem uma forte tendência a seguir um mecanismo autocatalítico desenvolvido proposto por Finke e colaboradores. Existem importantes investigações mecanísticas sobre o estudo cinético da nucleação e crescimento de nanopartículas de metais de transição Ir, Pt e Ru.<sup>47,48</sup>

Inicialmente, Finke e seus colaboradores estudaram e previram um mecanismo de formação de NPs de irídio em duas etapas, na presença de estabilizantes polioxoânion e tetrabutilamônio.<sup>50</sup> A primeira etapa é referente a lenta e contínua nucleação ( $A \rightarrow B$ ) seguida da etapa do crescimento da superfície autocatalítico ( $A+B \rightarrow 2B$ ), onde A é geralmente um precursor organometálico e B é um núcleo metálico.

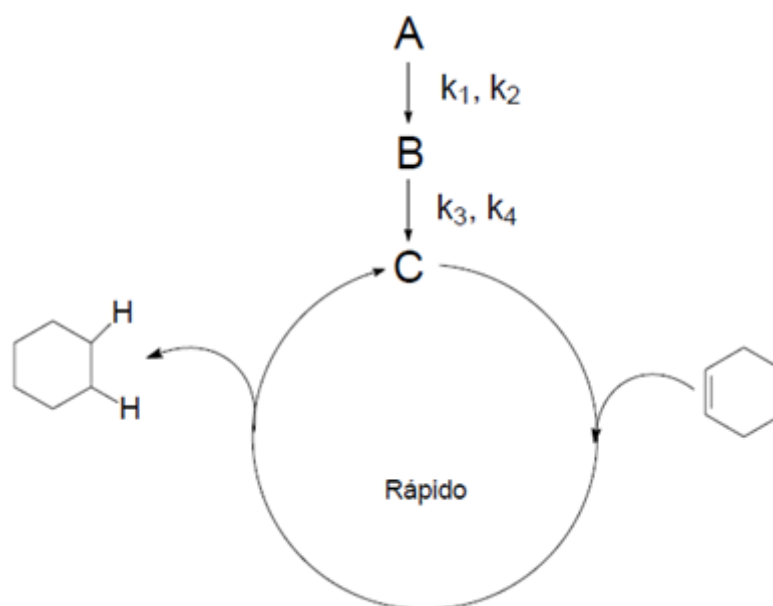
O pesquisador ainda propôs outro mecanismo em quatro etapas, (Figura 7) acrescentando mais duas etapas, havendo aglomeração  $2B \rightarrow C$  (C é o *bulk* metálico) e crescimento autocatalítico  $B+C \rightarrow 1,5C$ . Geralmente, o cicloexeno é usado como sonda química em reações de hidrogenação que é um processo rápido. O ciclo catalítico proposto por Finke com a formação das NPs em 4 etapas é ajustado para alguns metais de Pd, Pt e Rh.<sup>51-56</sup> As NPs de Irídio formadas e suportadas em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  têm mecanismo e cinética de formação bem desenvolvida. A aplicação do catalisador na hidrogenação de cicloexeno apresenta altos valores de frequência de rotação.<sup>57</sup>



**Figura 7.** Esquema de (a) nucleação, (b) crescimento autocatalítico de NPs metálicas (c) etapa de aglomeração na formação de “bulk-metálico”, (d) aglomeração autocatalítica de pequenas partículas com partículas maiores, formando “bulk-

metálico” e (e) reação de hidrogenação utilizando o catalisador nanoestruturado cataliticamente ativo. (Referência 51)

Na Figura 8 é possível observar a utilização de um complexo organometálico de platina em um mecanismo de quatro etapas: nucleação, crescimento autocatalítico, formação da espécie ativa C e hidrogenação do cicloexeno, obtendo-se a formação do produto e a regeneração do catalisador. <sup>51</sup>



**Figura 8.** Ciclo catalítico proposto por Finke com uso de  $[(1,5\text{-COD})\text{PtCl}_2]$  para reação de hidrogenação de Cicloexeno. (Referência 51)

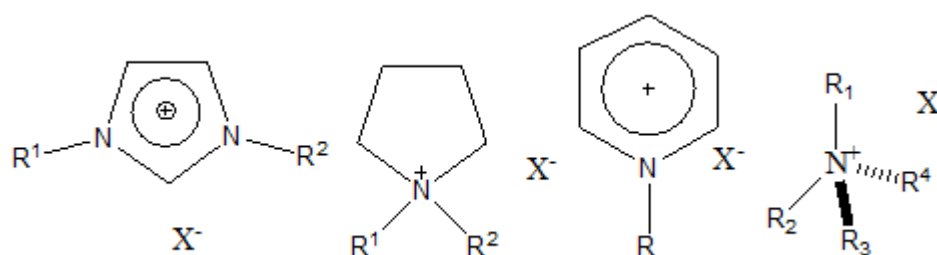
Devido à alta atividade das NPs metálicas em reações de hidrogenação de alcenos, estes materiais têm sido cada vez mais estudados pelos pesquisadores. As NPs metálicas vêm sendo utilizadas como catalisadores em reações de hidrosilação<sup>58</sup>, hidropirólise e hidrogenólise<sup>59,60</sup>, acetoxilação oxidativa<sup>61</sup>, reações de acoplamento do tipo Heck e Suzuki<sup>62,63</sup> e reações de hidrogenação.<sup>64-71</sup>

### 3.2 Líquidos Iônicos

A sustentabilidade relacionada às questões ambientais vem sendo um meio viável de se buscar processos químicos mais limpos. Neste contexto, a química verde se insere, por exemplo, na substituição de solventes orgânicos (geralmente voláteis e nocivos, como os organo-halogenados).<sup>72</sup> Os líquidos iônicos se apresentam como uma alternativa promissora na substituição dos solventes convencionais comumente usados em reações orgânicas.<sup>73-77</sup> Além disso, também podem ser utilizados como agentes estabilizantes.<sup>78,79</sup>

Os líquidos iônicos, também chamados de sais fundidos ou sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente, são solventes e agentes estabilizantes com temperatura de fusão abaixo de 100°C, consistindo somente de íons, isto é, cátions assimétricos volumosos e ânions fracamente coordenantes. Os líquidos iônicos possuem algumas características interessantes como: baixa viscosidade; boa estabilidade térmica e química; baixa pressão de vapor (usados em altas temperaturas); são imiscíveis em vários solventes orgânicos; apresentam alta condutividade iônica; possuem proteção eletroestérica e um amplo potencial de uso na eletroquímica.<sup>80</sup>

Existem vários tipos de líquidos iônicos (Figura 9). Os mais investigados são os sais de 1,3-dialquilimidazólio. Os ânions ( $X^-$ ) normalmente são inorgânicos e incluem o hexafluorofosfato  $[PF_6]^-$ , tetrafluoroborato  $[BF_4]^-$ , trifluorometanosulfonato  $[CF_3SO_3]^-$ , metil triflato  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ , bis(trifluorometanosulfonil) imidato  $[N(Tf)_2]^-$ . Estes ânions coordenam fracamente os cátions. As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos apresentam variações, as quais estão relacionadas aos ânions e aos substituintes alquila presentes no anel imidazólio. (Tabela 1)<sup>81</sup>



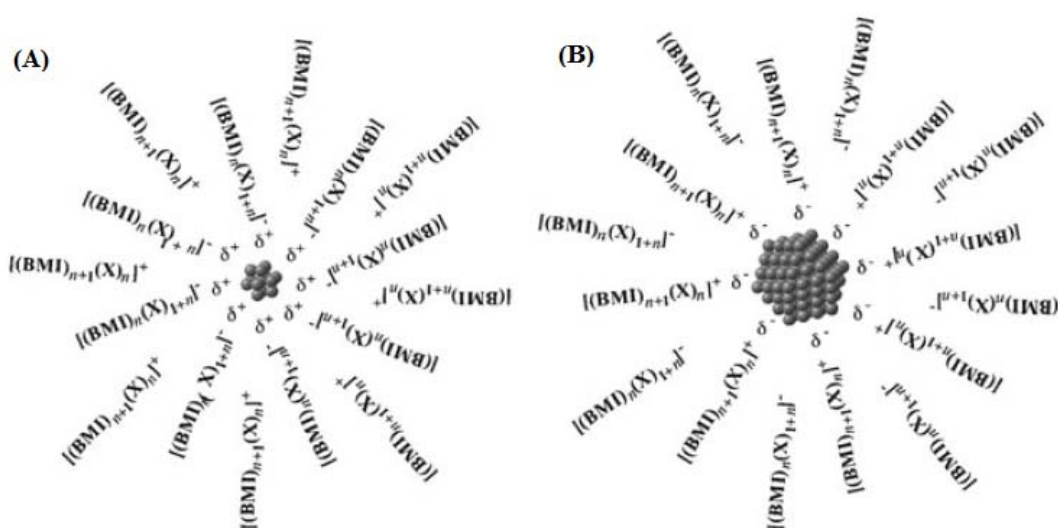
**Figura 9.** Exemplos de líquidos iônicos derivados de cátion imidazólio, pirrolidínio, piridínio e sais de amônio quartenário, associados a ânions fracamente coordenantes. (Referência 81)

**Tabela 1.** Propriedades eletroquímicas e térmicas dos LIs BMI.PF<sub>6</sub>, BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.N(Tf)<sub>2</sub>.

X	T <sup>d</sup> (°C)	η <sub>30</sub> <sup>a)</sup> (P)	σ <sub>30</sub> <sup>b)</sup> (g.mL <sup>-1</sup> )	K <sub>60</sub> <sup>c)</sup> (Scm <sup>-1</sup> )10 <sup>-2</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-82	2,33	1,15	0,864
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	-61 <sup>e</sup>	3,12	1,37	0,656
N(Tf) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-87	2,16	1,13	0,99(25°C)

a) η<sub>30</sub>=viscosidade; b) σ<sub>30</sub>=densidade a 30°C; c) K<sub>60</sub>=condutividade elétrica a 60°C; d) transição vítrea; e) T<sub>d</sub> (°C)= -61, mp =10°C.

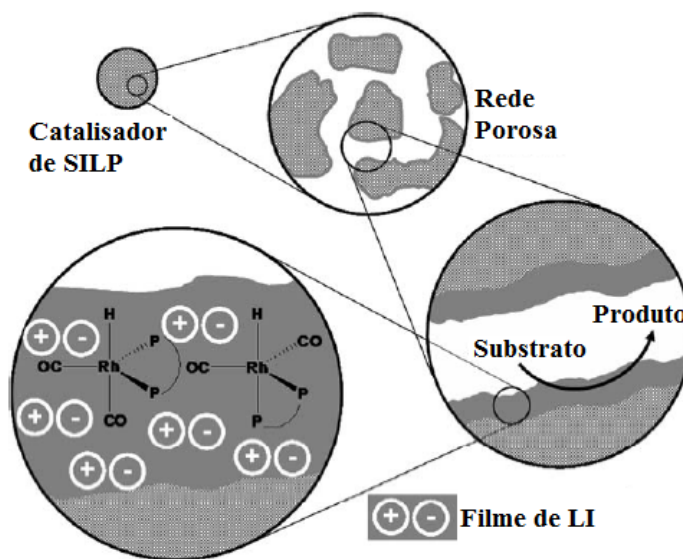
A estrutura tridimensional formada pelos LIs derivados do imidazólio é constituída por canais de cátions e ânions, sendo que os ânions se localizam no centro destes túneis. A organização estrutural desses LIs permite o controle morfológico na formação de NPs metálicas e, por essa razão, são também bastante utilizados como “direcionadores entrópicos” na formação de nanoestruturas. A (Figura 10, A) ilustra um modelo de interação de NPs metálicas com os LIs, sendo que, os agregados aniônicos do LI são responsáveis pela estabilização de partículas pequenas, as quais apresentam deficiência na superfície (Figura 10,A). As partículas maiores são estabilizadas através da interação com os agregados catiônicos do LI. (Figura 10, B) <sup>82,83,84</sup>



**Figura 10.** Modelo de interações das nanopartículas com líquidos iônicos. (Referência 84)

Os LIs são descritos na literatura como meios adequados para a preparação e estabilização de várias NPs metálicas, as quais tem importância na catálise.<sup>30,85-91</sup> Os LIs apresentam baixas tensões interfaciais, resultando em altas taxas de nucleação, onde partículas pequenas podem ser geradas. Além disso, a baixa energia interfacial destes compostos confere uma boa estabilização para objetos maiores e boa solvatação de espécies moleculares. Os LIs se adaptam a várias espécies químicas, pois eles possuem regiões hidrofóbicas e alta polarizabilidade direcional.<sup>80</sup>

Os líquidos iônicos podem estar confinados ou suportados em material heterogêneo, sendo que neste caso, é possível dissolver um complexo metálico ou dispersar NPs metálicas, juntamente com uma camada de LI na superfície de um sólido. O sistema formado é descrito como LI suportado em fase sólida (SILP) (Figura 11).<sup>92,93</sup> Estes materiais são preparados a partir do ataque covalente dos LIs a superfície do suporte ou pelo depósito da espécie química ativa contida no LI na superfície do suporte.<sup>94,95</sup>



**Figura 11:** Catalisador formado por LI suportado em fase sólida (SILP). (referência 95)

A imobilização de um LI em uma matriz sólida traz as vantagens das propriedades intrínsecas dos LIs associadas às vantagens da catálise heterogênea, como: fácil separação dos substratos, produtos e catalisador, com a possibilidade de se trabalhar com o catalisador confinado. Suprime-se assim, a etapa de separar os produtos do catalisador, não ocorrendo perdas significativas de material ativo. A aplicação de LIs em suportes pode oferecer propriedades desejadas ao sistema, como por exemplo, maior estabilidade, podendo vir a diminuir os problemas de transferência de massa.<sup>96-97</sup>

O sistema SILP foi testado na carbonilação do metanol utilizando complexos de ródio e monóxido de carbono, onde o LI iodeto de 1-*n*-Butil-3-metilimidazólio foi imerso em suporte sólido de sílica. Neste exemplo, a combinação do complexo de ródio disperso em sílica impregnada com o LI formou o sistema: [BMI][Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]-[BMI.I]-SiO<sub>2</sub>. Este sistema exibiu uma excelente atividade e seletividade na síntese de ácido acético, em um reator em leito fixo. Depois de um tempo de indução de 1h, ocorreu a completa conversão do metanol, sendo obtida uma frequência de rotação de 76,5h<sup>-1</sup>. [98] O sistema SILP também aplicado com o catalisador de Wilkinson em reações de hidrogenação. O complexo de ródio foi incorporado em sílica gel combinado com a presença do LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub>. O sistema catalítico foi aplicado para



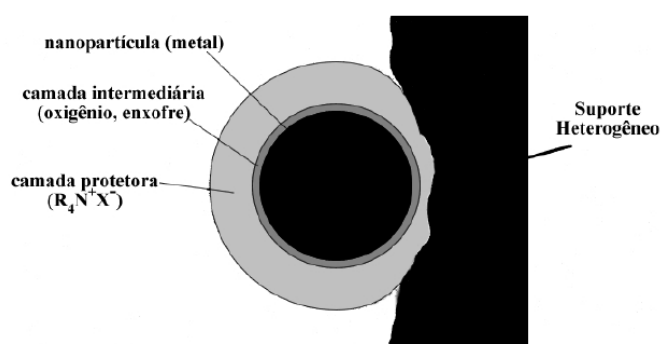
reações de hidrogenação do estireno, o qual exibiu maior atividade quando comparado com o sistema sem o uso do LI.<sup>99</sup>

Um exemplo recente do uso de SILPs, é a utilização de líquido iônico em material mesoporoso de titânio e sílica, promovendo assim maiores atividades e seletividades na sulfoxidação de aromáticos e tioéters alifáticos, comparado ao uso do solvente dioxano.<sup>100</sup>

### 3.3 Nanopartículas metálicas suportadas

NPs metálicas suportadas demonstram maior estabilidade e dispersão, podendo assim, formar catalisadores com melhores atividades e maior número de reciclos.<sup>101</sup> As NPs podem ser suportadas em materiais inorgânicos ou orgânicos.

Bonnemann desenvolveu um catalisador heterogêneo formado pela adsorção de NPs de Pd em um suporte sólido. (Figura 12). O adsorvente composto de carbono ativado/sílica serviu como suporte sólido, o material foi colocado em contato com uma solução de éter, tetraidrotiofeno e NPs de paládio. Como resultado ele obteve NPs de Pd ativas e com grande tempo de vida útil.<sup>102</sup>

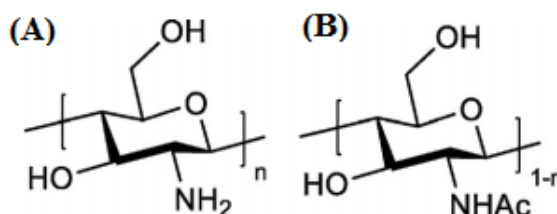


**Figura 12:** Representação idealizada por Bonnemann do seu catalisador heterogêneo. (Referência 102)

NPs metálicas podem ser suportadas em diferentes materiais inorgânicos sólidos, dentre eles podemos citar as zeólitas<sup>103,104</sup>, alumina<sup>105-111</sup>, sílica,<sup>112,113</sup> dióxido de titânio, zircônia e dióxido de Césio<sup>118,119</sup>. Sendo que, muitas vezes estes materiais são aplicados na catálise. Alguns exemplos são descritos na literatura como suportes catalíticos contendo duplos materiais, por exemplo,  $\text{MgF}_2 - \text{MgO}$ <sup>116</sup>,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ <sup>117</sup>,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>118</sup>.

Entre os materiais orgânicos, os polímeros orgânicos são compostos atraentes usados como suporte. Um exemplo são os blocos de copolímeros que dão estabilização e deposição eletroquímica na síntese de partículas de platina.<sup>119-120</sup> Outros exemplos que podemos citar são os nanotubos de carbono, carbono ativo, quitosana e celulose.

A quitosana é um copolímero linear que consiste de 2-amino-2-deoxi-D-glucopiranosose (glucosamina) e 2-acetamido-2-deoxi-D-glucopiranosose (N-Acetil glucosamina) (Figura 13 A,B). Este polímero não é tóxico e é biocompatível, podendo ser produzido a partir da desacetilação alcalina da quitina.<sup>121</sup> Este material tem diversas aplicações, por exemplo, como material de suporte em catálise heterogênea.<sup>122-124</sup>



**Figura 13.** Estrutura química das unidades da quitosana.

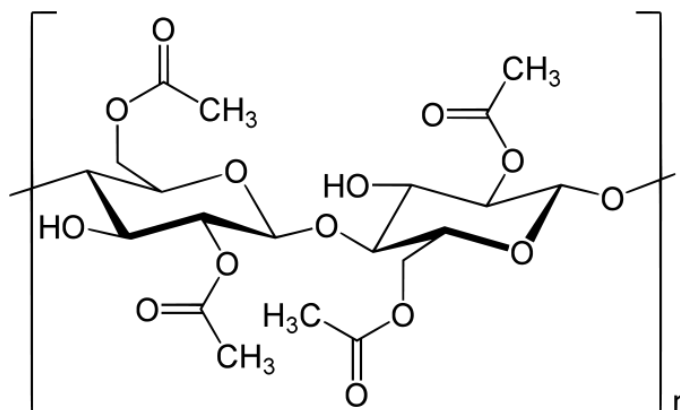
Paládio metálico foi suportado em quitosana e testado em reações de hidrogenação de compostos insaturados (2-Ciclohexenona, e 1,2-difenilacetileno). Altas seletividades (99%) foram obtidas em nove ciclos, sem perda da atividade catalítica nas reações de hidrogenação de 2-Ciclohexenona (em condições reacionais de 6 bar de  $\text{H}_2$ , 50°C, 30mL de etanol e 100 mg de catalisador).<sup>122</sup>

No entanto, a celulose é o polissacarídeo natural mais abundante, tem excelente biocompatibilidade e é hidrofóbica. Este biopolímero pode ser modificado com diferentes grupos orgânicos e inorgânicos, seguindo diversos padrões de substituição. Os grupos mais reativos presentes são as hidroxilas, que podem ser oxidadas, esterificadas ou eterificadas de forma similar ao que acontece nos álcoois<sup>125</sup>.

A celulose com estrutura porosa vem sendo utilizada como suporte para NPs metálicas de platina, paládio, ouro e prata.<sup>125-129</sup> Esse interesse está relacionado ao fato deste biopolímero apresentar propriedades atraentes como, grande porosidade, transparência, grande área superficial e boas propriedades mecânicas. Em específico, o acetato de celulose (AC), Figura 14, é um polímero amorfo, de fonte renovável, não tóxico e inodoro, é resistente a ácidos fracos, estável em óleos minerais e permeáveis a vapores de água e álcoois. As propriedades e aplicações do AC são determinadas pela viscosidade de suas soluções e pelo grau de substituição do polímero. Devido a sua estrutura porosa pode ser dissolvido em solventes orgânicos tais como acetona, resultando em filmes ou membranas com propriedades de permeação e são altamente reprodutíveis.

Algumas das mais importantes aplicações de membranas semipermeáveis estão baseadas nas suas propriedades porosas.<sup>125,130</sup> As vantagens de se incorporar complexos metálicos estão relacionadas com a distribuição mais uniforme dos sítios metálicos, alta proporção de sítios metálicos na/ou próximo da superfície da membrana e em uma fácil difusão dos gases reativos dentro dos poros da membrana.

O AC (Figura 14) é utilizado como membrana incorporando nanopartículas de paládio na presença de agente estabilizante Poli(N-vinil-2-pirolidona) (PVP), este material foi testado em reações de hidrogenação seletiva de ciclopentadieno, mostrando excelentes resultados catalíticos.<sup>131</sup>



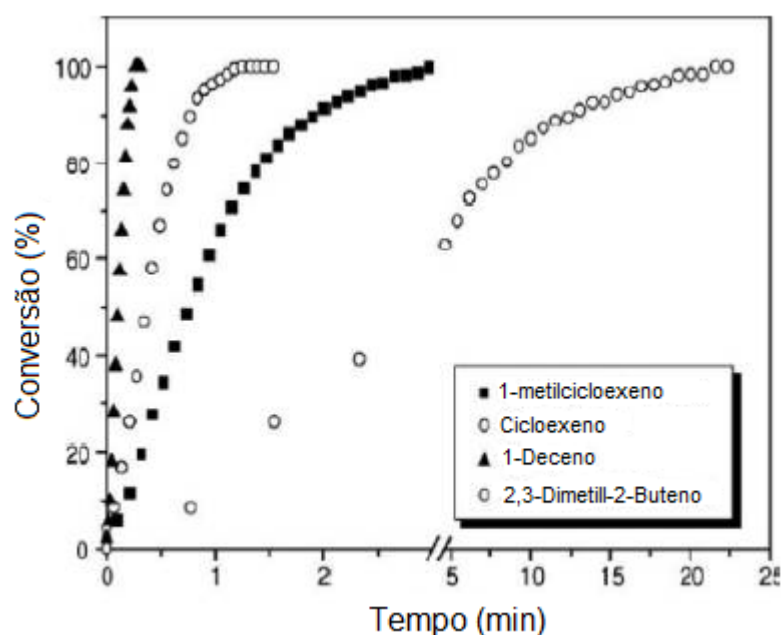
**Figura 14.** Estrutura do acetato de celulose.

### 3.4 Reações de Hidrogenação

Alguns sistemas catalíticos têm demonstrado grande eficácia em reações de hidrogenação de olefinas. Por exemplo, em sistemas homogêneos consolidados, como o catalisador de Crabtree<sup>132</sup> e de Wilkinson.<sup>133</sup> Já em sistemas heterogêneos, podemos citar catalisadores suportados como o irídio em alumina e rutênio em zeólitas, os quais apresentam grande atividade catalítica.<sup>135,138</sup>

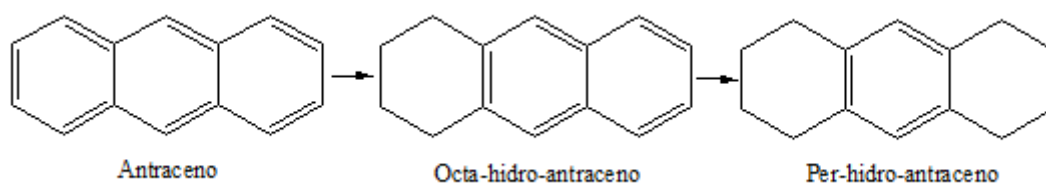
Vários estudos têm demonstrado o uso de NPs metálicas em reações de hidrogenação, tendo como resultado alta atividade catalítica.<sup>136-138</sup>

Em termos cinéticos foi demonstrado por Lebedev que a velocidade de hidrogenação em reações líquidas, para condições experimentais iguais, diminui com o aumento dos grupos substituintes. A sequência de atividade para hidrogenações competitivas diminui na ordem das ligações duplas monossubstituídas->dissubstituídas->trisubstituídas->tetrasubstituídas, cujas reatividades diminuem com o efeito estérico dos grupos substituintes. NPs de irídio foram testadas em reações de hidrogenação para quatro substratos olefínicos. Os resultados confirmaram que os grupos substituintes ligados à cadeia principal da olefina diminuem a atividade catalítica.<sup>139</sup> (Figura 15)



**Figura 15.** Dependência da taxa de hidrogenação na estrutura do alceno. (Referência 140)

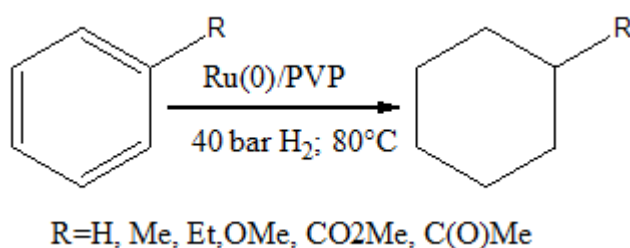
Entre os catalisadores heterogêneos comerciais, utilizados em reações de hidrogenação de aromáticos, podemos citar o  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Níquel Raney, sulfetos metálicos de  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$ <sup>141-145</sup>. Cabe destacar o uso de catalisador  $\text{MoS}_2$  em reações onde os compostos policíclicos são seletivamente hidrogenados em etapas, mostrando assim, que os intermediários são geralmente menos reativos comparados aos compostos policíclicos de partida. Os anéis centrais são muito mais difíceis de serem hidrogenados. A Figura 16 ilustra como exemplo a hidrogenação do antraceno.



**Figura 16.** Hidrogenação de antraceno

A hidrogenação catalítica de aromáticos em superfície metálica é afetada pelo fator estéreo dos grupos alquil substituídos presentes no anel aromático. A hidrogenação é mais lenta para arenos mais substituídos. De acordo com o comprimento do substituinte, em ordem decrescente temos benzeno>tolueno>etilbenzeno>cumeno. Já o aumento no número dos substituintes segue a sequência benzeno>tolueno-xileno>mesitileno. Além disso, também temos a interferência pela posição dos grupos substituintes no anel, sendo mais reativa a ordem decrescente para *p*-xileno>*m*-xileno>*o*-xileno.<sup>146</sup> As propriedades eletrônicas dos substituintes também influenciam na taxa de hidrogenação em superfícies metálicas.<sup>147-148</sup> De fato, a presença de grupos elétrons doadores substituintes em aromáticos aumentam a taxa de hidrogenação quando comparada a presença de grupos receptores de elétrons.<sup>146</sup>

Xu et. al.<sup>147-148</sup> estudaram NPs de rutênio estabilizadas com PVP em reações de hidrogenação de arenos (Figura 17). As atividades catalíticas (Tabela 2) foram determinadas pela frequência de rotação (F.R.), onde o maior valor obtido (45000 h<sup>-1</sup>) foi para o substrato benzeno. Para os substratos contendo grupos substituintes, elétron-doadores (metoxi, metil, etil) foram obtidas frequências de rotação acima de 10000 h<sup>-1</sup>, e para os substratos contendo grupos substituintes retiradores de elétrons foram obtidas frequência menores que 2500 h<sup>-1</sup>. Estes resultados foram atribuídos à diminuição da densidade eletrônica no anel aromático.



**Figura 17.** Esquema reacional para hidrogenação de arenos. (Referência 147)

**Tabela 2.** Frequências de rotação de reações catalíticas de anéis aromáticos.  
(referência 147)

<b>Substrato</b>	<b>Produto</b>	<b>F.R. (h<sup>-1</sup>)</b>
Benzeno	Cicloexano	45000
Etilbenzeno	Etilcicloexano	30000
Tolueno	Metilcicloexano	29000
Anisol	Metoxicicloexano	16000
Metil benzoato	Metilciclo hexil Carboxilato	1110
Acetofenona	1-Ciclohexiletanol	2600

Dupont et. al.,<sup>87,149-150</sup> realizaram um importante estudo sobre o uso de NPs de ródio, irídio, rutênio e platina em reações de hidrogenação de benzeno. As NPs metálicas foram sintetizadas utilizando como agente estabilizante o Li hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. A Tabela 3 expõe os tempos reacionais e as frequências de rotação, determinadas na hidrogenação do benzeno.

**Tabela 3.** Atividade catalítica em reações de hidrogenação do benzeno utilizando NPs metálicas.

Catalisador	Solvente	Precursor	t/h	F.R. (h <sup>-1</sup> )
Rh(0)	Sem solvente	RhCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O)	12	21
Rh(0)	BMI.PF <sub>6</sub>	RhCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O)	22	11
Ir(0)	Sem solvente	[Ir(COD)Cl] <sub>2</sub>	2	125
Ir(0)	BMI.PF <sub>6</sub>	[Ir(COD)Cl] <sub>2</sub>	5	50
Ru(0)	Sem solvente	[Ru(COD)(COT)]	2	125
Ru(0)	BMI.PF <sub>6</sub>	[Ru(COD)(COT)]	18,5	20
Pt(0)	Sem solvente	[Pt(dba) <sub>3</sub> ]	9	28
Pt(0)	BMI.PF <sub>6</sub>	[Pt(dba) <sub>3</sub> ]	10	11

As reações realizadas em meio sem solvente foram mais rápidas do que em sistema bifásico (LIs), em condições reacionais de 4 bar de H<sub>2</sub> e 75°C. O LI estabiliza as NPs, evitando a aglomeração, porém os problemas relacionados à difusão fazem com que o catalisador em meio contendo líquido iônico, apresente menores atividades catalíticas, quando comparadas ao uso de NPs sem solvente. As NPs de Ir(0) foram mais eficientes, quando comparadas aos resultados obtidos com ródio, rutênio e platina.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1 Reagentes

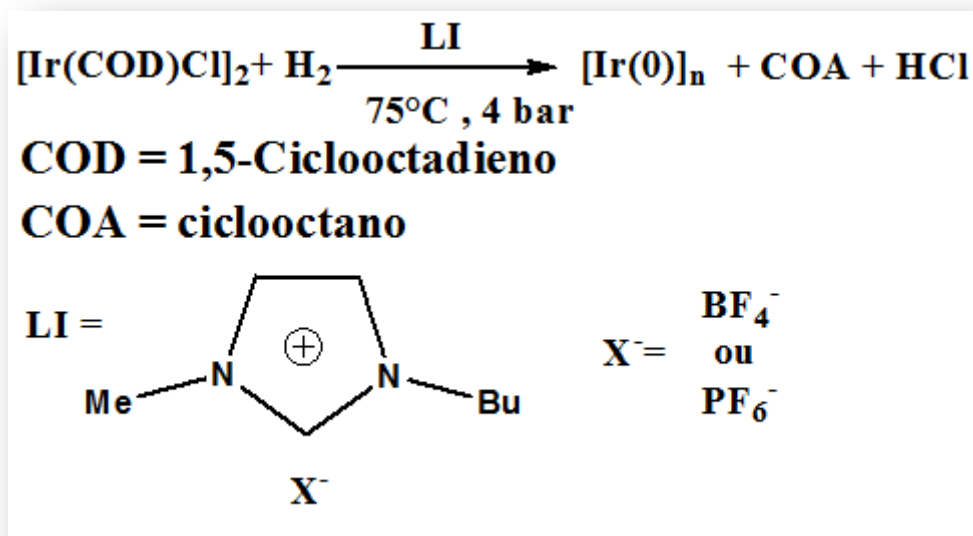
Todos os reagentes foram usados sem prévia purificação. O acetato de celulose (teor de acetilação de 39% (p/p)) e os líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub>, BMI.PF<sub>6</sub> e BMI.N.(Tf)<sub>2</sub> foram adquiridos da empresa Aldrich. O precursor [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> foi adquirido da Strem Chemicals. Os solventes acetona e diclorometano foram adquiridos da Tedia. Os substratos 1-deceno, cicloexeno e benzeno foram adquiridos da Synth.

### 4.2 Síntese de Materiais

#### 4.2.1 Síntese de NPs de Irídio

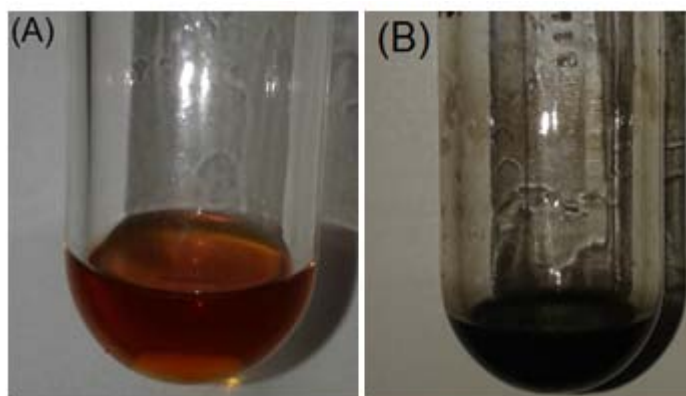
As NPs de Ir(0) foram sintetizadas conforme método descrito na literatura.<sup>139</sup>

O esquema abaixo (Figura 18) ilustra a síntese das NPs de Ir(0)



**Figura 18.** Esquema de formação de NPs de Ir(0).

O precursor organometálico  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (40mg, 0,12 mmol) foi colocado em reator Fischer-Porter e 3 mL de diclorometano foram utilizados para completa dissolução do complexo, em seguida foi adicionado 1 mL de LI BMI.BF<sub>4</sub> ou BMI.PF<sub>6</sub>. A solução obtida foi agitada a 2000 rpm por 5 min. Em seguida todo o solvente foi retirado sob vácuo, sendo então o reator Fischer Porter colocado em banho de óleo de silicone a uma temperatura de 75°C e 5 bar de gás hidrogênio molecular. Inicialmente foi observada uma coloração laranja da solução (Figura 19A), porém após 20 min a solução torna-se escura, indicando a formação das NPs (Figura 19B). Esta solução escura pode ser usada em reações de hidrogenação “*in situ*” ou as NPs obtidas podem ser isoladas e realizadas as caracterizações e os testes catalíticos. As NPS foram isoladas por centrifugação, lavadas com acetona e secas por pressão reduzida.



**Figura 19.** Síntese das NPs (A) antes da redução com LI e (B) depois da redução do complexo organometálico com LI.

#### 4.2.2 Preparação de membranas Poliméricas

##### A. Membrana polimérica contendo NPs de Ir(0)

Preparou-se uma solução utilizando-se 35 mL de acetona e 2,5 g de acetato de celulose, a mistura permaneceu em repouso por 24h, para obter-se a viscosidade desejada. Após a homogeneização da solução, foram preparadas as membranas poliméricas. Cada membrana polimérica foi preparada adicionando-se 5mg de NPs de Ir(0) à 500 mg de solução celulósica. A solução celulósica contendo NPs de Ir(0) foi vertida e espalhada em placa de petry. Após a

evaporação do solvente (acetona) a membrana desprende-se da placa de petry e está pronta para utilização.

## **B. Membrana polimérica contendo NPs de Ir(0) e LI**

Foi preparada uma solução utilizando-se 35mL de acetona e 2,5g de acetato de celulose, a mistura permaneceu em repouso por 24h para obter-se a viscosidade desejada. Após a homogeneização da solução, foram preparadas as membranas poliméricas. Cada membrana polimérica foi preparada adicionando-se 5mg de NPs de Ir(0) e 0,1 g de LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub> à 500 mg de solução celulósica. A solução celulósica contendo NPs de Ir(0) foi vertida e espalhada em placa de petry. A proporção utilizada na síntese das membranas poliméricas foi sempre (5:1) (razão em massa de solução celulósica: líquido iônico). Após a evaporação do solvente (acetona) a membrana desprende-se da placa de petry e está pronta para utilização.

## **4.3 Caracterizações**

### **4.3.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)**

Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos utilizando-se um equipamento Espectrofotômetro UV- visível modelo UV-2550 da Shimadzu, com leituras na região de 190 a 800 nm, a temperatura ambiente. Foram utilizadas cubetas de quartzo com capacidade de 4 mL e caminho óptico de 1 cm. Obteve-se o branco com solução padrão de diclorometano. As análises das amostras foram realizadas para o precursor organometálico [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> dissolvido em diclorometano e para uma solução coloidal de NPs de Ir(0). Os dados coletados foram tratados com o software Microcal Origin 5.0.

As análises foram realizadas no laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI), da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande-EQA/FURG.

#### **4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)**

As amostras de NPs de Ir(0).BMI.BF<sub>4</sub> e Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub> foram caracterizadas por DRX. As análises de DRX foram realizadas no instituto de Física da UFRGS, em um equipamento Difratorômetro Siemens modelo D500 usando geometria Bragg-Brentano equipada com grafite cristal, como monocromador usando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406$  Å). Os dados da difração foram coletados a temperatura ambiente. O equipamento foi operado a 40 kV e 20 mA com varredura de 20° e 90°. Os difratogramas foram obtidos com um passo de  $\Delta 2\theta = 0,05$ . A indexação das reflexões de Bragg foi obtida pela função pseudo-Voigt utilizando o programa FULLPROF.

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As amostras de NPs de Ir(0).BMI.BF<sub>4</sub> e Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub> também foram caracterizadas pela técnica MET. Para a realização das análises as NPs foram suspensas em isopropanol (1mg em 2mL) e depositadas sobre grid de cobre (300 mesh) recoberto com uma fina camada de Carbono. Os grids foram colocados em um dessecador para a retirada do solvente e umidade.

A amostra de membrana polimérica AC/LI/Ir(0), foi preparada para análise utilizando-se a técnica de ultramicrotomia, através de corte mecânico de precisão. A resina é usada para imobilização da amostra após o corte, sendo colocada em um grid de cobre revestido de carbono.

As análises de MET foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME/FURG) e Centro de microscopia eletrônica CME/UFRGS, usando respectivamente um microscópio modelo JEOL JEM-1400 operando a 80 kV e modelo JEOL JEM 1200ExII operando a 120kV, respectivamente. Para a obtenção dos histogramas de distribuição de diâmetro médio das NPs de Ir(0) foi

realizada uma contagem de 300 partículas utilizando o software *SigmaScan Pro* 5, sendo que os histogramas foram plotados utilizando-se o software *Origin 5.0*. As análises de MET forneceram informações em relação a forma, dispersão e o diâmetro médio das NPs de Ir(0).

#### **4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de Energia (EDS)**

As membranas poliméricas foram cortadas após serem resfriadas com nitrogênio líquido (para manter a estrutura original) e depositadas em fita dupla face sobre *stubs* de alumínio. A seguir as amostras foram metalizadas com ouro. As análises [AC/Ir(0)] foram realizadas no centro de microscopia eletrônica da UFRGS usando um equipamento modelo JEOL JSM 5800 com 10 a 20 kV e magnificação de 1000X. As amostras das membranas poliméricas [AC/Ir(0)] e [AC/LI/Ir(0)] foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica da zona sul (CEME-sul) da FURG, usando o microscópio modelo JSM-6610LV operando na faixa de 10 a 20 kV, em modo de elétrons secundários (SEI) e retroespalhados (BEI), com magnificação entre 1000X e 6000X, sendo equipado com sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

#### **4.3.5 Análise de Superfície (Método BET)**

A área superficial específica das membranas poliméricas [AC, AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0)] foram determinadas em um equipamento Micromeritics TriStar II 3020. Todas as amostras foram preparadas com mesma quantidade de solução celulósica igual a 5g. As amostras de AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0) utilizaram a quantidade de 10mg de Ir(0). Outras duas amostras AC/LI foram preparadas contendo uma quantidade de 0,5g e 1g de BMI.N(Tf)<sub>2</sub>. Cada amostra analisada separadamente, foi picada e submetida à tratamento térmico de 110°C durante 2h. O equipamento calculou a área superficial total da amostra através do volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). Para obter a área superficial específica, a área

superficial medida é dividida pelo peso total da amostra analisada. As áreas de superfície específica das membranas poliméricas foram determinadas a partir de BET pelo método multiponto.

As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise Molecular, do Instituto de Química da UFRGS.

#### **4.3.6 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)**

As análises por IV das amostras das membranas poliméricas [AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0)] foram realizadas em um equipamento Espectrofotômetro Shimadzu com transformada de Fourier IRPrestige-21, no laboratório de catálise e síntese inorgânica/LCSI – FURG. As amostras foram analisadas como membranas poliméricas. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente com leituras na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 45 scans cumulativos.

#### **4.3.7 Análise Dinâmico-Mecânica (ADM)**

As curvas de tensão versus deformação das membranas poliméricas [AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0)] foram obtidas usando um Analisador da dinâmica mecânica (DMA Q800 V7.0), TA Instruments.

As amostras das membranas poliméricas foram cortadas em forma retangular, e foi aplicada uma taxa de força (tensão) igual a 2 N/m com sobreforça limitada até 20 N. As análises foram realizadas utilizando uma isoterma de 35°C. As curvas de tensão versus deformação foram plotadas para as membranas poliméricas formadas somente com acetato de celulose [AC], acetato de celulose e NPs de Ir(0) [AC/Ir(0)] e membrana com adição de líquido iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub>, [AC/LI/Ir(0)]. O módulo de Young, estresse e tensão foram medidos e calculados a partir das curvas do perfil tensão versus deformação.

#### 4.3.8 Cromatografia Gasosa

As conversões dos substratos testados nas reações de hidrogenação foram acompanhadas por cromatografia gasosa com injeção manual, sendo estas comparadas com o tempo de retenção de padrões analíticos. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no laboratório de síntese e catálise inorgânica (LCSI), EQA/FURG, em um aparelho Shimadzu CG 2014, com detector do tipo ionização de chama e uma coluna capilar Rtx-5 de 30 m com fase estacionária de 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano. As condições usadas para análise por cromatografia foram as seguintes: temperatura inicial de 50°C, isoterma inicial de 10 min, rampa de temperatura de 10°C min<sup>-1</sup>, temperatura final de 250°C, temperatura do detector e injetor 250°C e volume de injeção 0,2µL.

#### 4.4 Reações de hidrogenação de compostos insaturados: procedimentos gerais

Três diferentes catalisadores foram testados em reações de hidrogenação. As NPs Ir(0) e as duas membranas poliméricas [AC/Ir(0)] e [AC/LI/Ir(0)] Em reações de hidrogenação, estabeleceu o uso de (5mg, 0,026mmol) de NPs de Ir(0). Em reações de hidrogenação com uso das membranas poliméricas, toda a membrana preparada, foi usada, cortada em pequenos pedaços antes de inserir no reator. As reações de hidrogenação foram realizadas em reator Fischer-Porter (Figura 20), modificado com entrada para adicionar o substrato. As condições reacionais foram de 5 bar de H<sub>2</sub> e 75°C, sob agitação. Em todas as reações, utilizou-se a mesma razão molar (Substrato/Catalisador) de 250 mol substrato/1 mol Ir(0). A reação foi avaliada através do consumo de gás hidrogênio molecular em um reservatório que possui um transdutor de pressão a qual envia um sinal a um equipamento e software Fieldlogger que registra monitora e coleta os dados. Os gráficos das curvas de conversão, frequência de rotação versus conversão e reciclo foram plotados com auxílio do software Microcal Origin 5.0.

#### 4.5 Sistema Experimental de síntese de NPs de Ir(0) e testes catalíticos

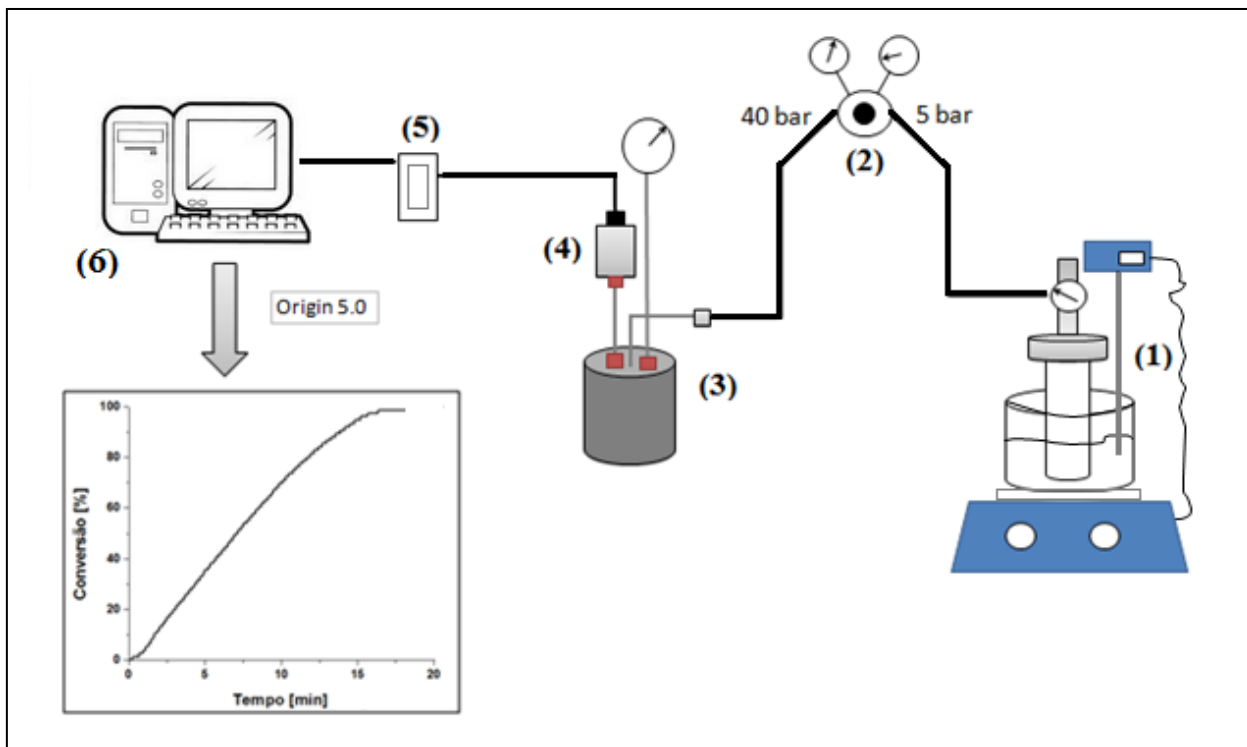
O reator Fischer-Porter e o sistema experimental utilizado na síntese de NPs de Ir(0) e nos testes catalíticos podem ser visualizados nas imagens da Figura 20.



**Figura 20.** Esquema experimental utilizado na síntese de NPs de Ir(0) e testes catalíticos: (A) Reator de Fischer- Porter (B) Sistema reacional.



O sistema experimental, modo de coleta e tratamento de dados da atividade catalítica são expostos na Figura 21.



**Figura 21.** Sistema experimental de síntese de NPs de Ir(0) e aplicação dos catalisadores em reações de hidrogenação.

A síntese das NPs de Ir(0) e as reações de hidrogenação foram realizadas em um reator Fischer-Porter (1) que possui entrada para adicionar os substratos e retirada de produtos para análises cromatográficas. O reator é imerso em um banho de óleo silicone sobre uma chapa de aquecimento (IKA C-MAG HS 7) com controlador digital de temperatura (termopar) que mantém a temperatura desejada constante. A pressão de gás hidrogênio molecular é controlada por um regulador de pressão (2) que recebe o fluido de um reservatório de gás hidrogênio molecular (3) e alimenta o reator Fischer-Porter. O reservatório possui um transdutor de pressão (4) que transforma o sinal pneumático em sinal elétrico e envia ao equipamento Fieldlogger (5) conectado ao computador o qual monitora e registra o consumo de gás hidrogênio molecular. Os dados foram coletados pelo software Fieldlogger e tratados no software Origin 5.0. (6)

## 5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

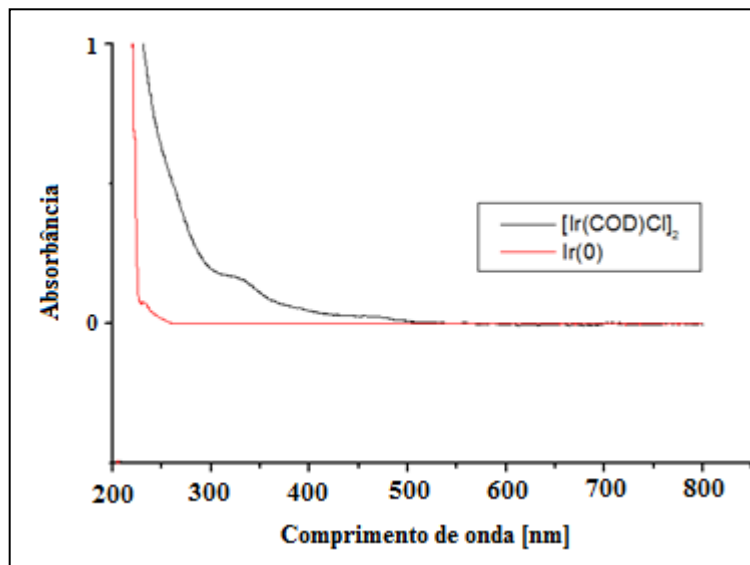
### 5.1 Caracterização dos Catalisadores

#### 5.1.1 Análise de Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A redução de sais metálicos pode ser acompanhada utilizando-se a técnica de UV-Vis, uma vez que a análise permite observar as transições eletrônicas das moléculas.<sup>151</sup>

Desta maneira, a técnica foi utilizada para analisar uma solução do complexo organometálico  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  e uma solução de NPs de  $\text{Ir}(0)$ . De forma qualitativa, é possível acompanhar a redução do metal irídio a qual é acompanhada pela mudança na coloração da solução que passa de laranja (complexo metálico) para preta, sendo este fato um forte indício da ocorrência da redução do metal ( $\text{Ir}^{+1} \rightarrow \text{Ir}^0$ ).

De forma detalhada, a técnica possibilita identificar a redução do metal irídio a partir do desaparecimento da banda na região de 325 nm, a qual é característica do espectro do complexo metálico  $\text{Ir}^{+1}$  (Figura 22). Isto significa que após a adição do agente redutor houve a formação de irídio no estado de oxidação igual a zero, na presença do  $\text{LI BMI.PF}_6$ , após 30 minutos de reação.

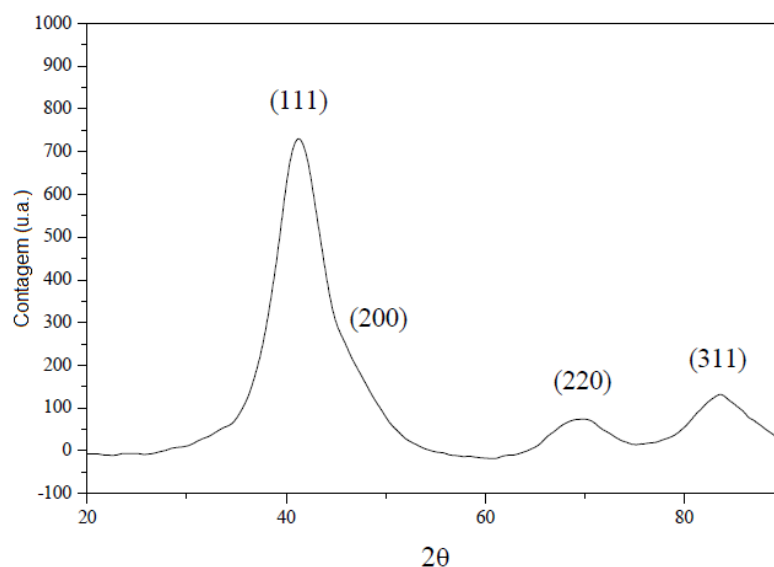


**Figura 22.** Espectro de UV-VIS da solução do precursor organometálico e solução coloidal de Ir(0).

A análise de UV-Vis é eficiente para acompanhar a redução dos precursores organometálicos, a partir das bandas características correspondentes aos metais de transição.<sup>152</sup>

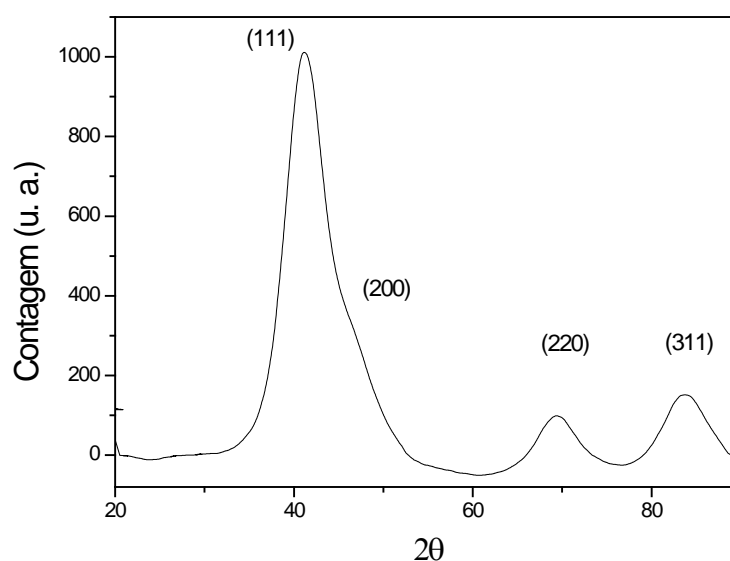
### 5.1.2 Difração de Raios-X de Pó

As NPs de Ir(0).BMI.BF<sub>4</sub> e Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub> foram analisadas por difração de raios-x. As análises mostram claramente a presença de irídio metálico através de planos cristalinos característicos típicos obtidos (111, 200, 220 e 311), medidos na geometria Bragg-Bentano, referente aos quatro sinais básicos em 40,66°; 47, 31°; 69,15° e 83,40° . Os respectivos difratogramas são expostos nas Figuras 23 e 24. Os picos mais largos são correspondentes aos planos NPs de Ir(0) de tamanho reduzido. Assumindo-se que as partículas apresentam forma esférica, seus diâmetros médios podem ser obtidos através da equação de Scherrer,  $L = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{1/2}\cos\Theta}$ , onde L é o diâmetro médio das nanopartículas,  $\beta_{1/2}$  é a largura do pico medido a meia altura,  $\Theta$  é o ângulo de Bragg para o conjunto {h,k,l} de planos e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação CuK $\alpha$  (1,5406 Å) e K = 0,893 para esferas.



**Figura 23.** Difratoograma de raios-X obtido de nanopartículas de Ir(0).BF<sub>4</sub>.

Calculando-se a largura a meia altura do pico de maior intensidade (111) e aplicando-se a equação de Scherrer, obtemos um diâmetro médio de partícula com 2,7 nm referente as NPs de Ir(0).BMI.BF<sub>4</sub> (Figura 23). Para as amostras de NPs de Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub> o diâmetro médio encontrado foi de 2,4 nm (Figura 24). As amostras analisadas tiveram seus picos característicos comparados com o material cristalino de irídio já conhecido e tabelado, permitindo assim identificar que realmente o material é composto de metal irídio.

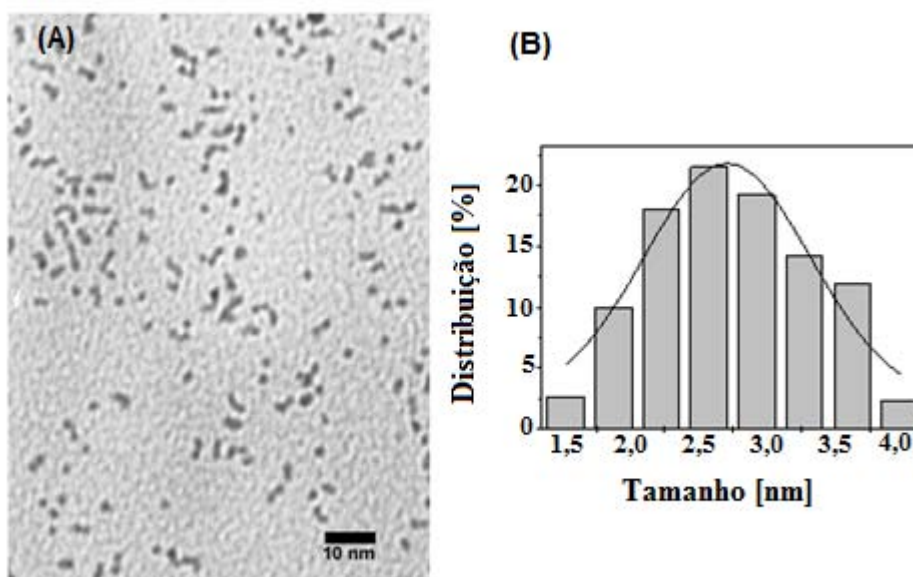


**Figura 24.** Difratoograma de raios-X obtido de NPs de Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub>.

Entretanto, podem ocorrer problemas na determinação dos diâmetros das NPs utilizando-se à equação de Scherrer, pois esta não considera a existência de uma distribuição de tamanho. É importante ressaltar, que o cálculo do diâmetro médio da partícula a partir da largura à meia altura do pico de maior intensidade, pode ser superestimado em relação ao valor real, devido a presença de grãos maiores, os quais apresentarem forte contribuição à intensidade do pico e os menores causarem alargamento da base do pico. Outro fator presente está relacionado à presença de distorções na rede cristalina, as quais podem causar alargamento adicional nas linhas de difração. Desta forma, devemos utilizar os refinamentos de Rietveld ou utilizar outra técnica que elimine estes erros, como a microscopia eletrônica de transmissão. Desta forma, poderemos obter resultados mais exatos em relação ao diâmetro das NPs.

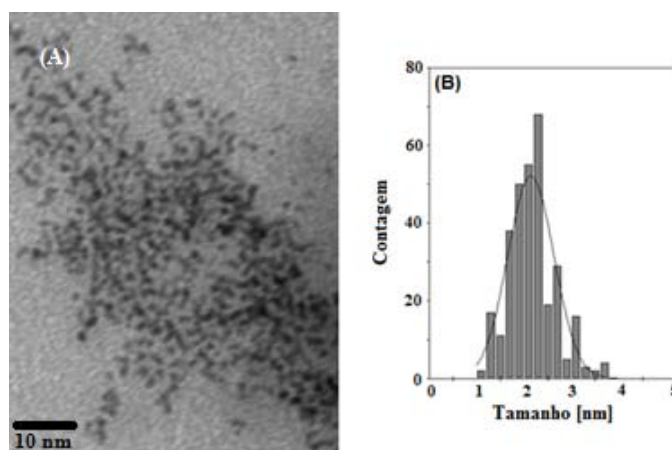
### **5.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As NPs de Ir(0) também foram analisadas por MET. A micrografia obtida (Figura 25A) ilustra a presença de NPs de Ir(0). Para a determinação do diâmetro médio das NPs de Ir(0), utilizou-se a medida de aproximadamente 300 partículas, as quais apresentaram distribuição monomodal com diâmetro médio de  $2,7 \pm 0,4$  nm. O histograma de distribuição de diâmetro médio das NPs de Ir(0) é exposto na Figura 25B. A obtenção de uma distribuição de diâmetro médio monomodal é preferível do que uma bimodal, pois mostra que as NPs tem um diâmetro médio mais próximo.



**Figura 25.** (A) Micrografia obtida por MET de NPs de Ir(0).BMI.BF<sub>4</sub>, 75 °C e 5 bar de H<sub>2</sub>. (B) Histograma de distribuição de tamanho de diâmetro médio das NPs.

Da mesma maneira, a micrografia (Figura 26A) ilustra a presença de NPs de Ir(0) bem distribuídas e com formato esférica e diâmetro médio de  $2,1 \pm 0,5$  nm. Utilizando-se a medida de aproximadamente 300 partículas, também foi obtida distribuição monomodal de diâmetro (Figura 26B).



**Figura 26.** Micrografia obtida por MET das (A) NPs de Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub> (B) Histograma de distribuição de tamanho de diâmetro médio das NPs.

Na Tabela 4, estão expostos os diâmetros médios das NPs de Ir(0) obtidos através das técnicas de caracterização DRX e MET. A determinação correta dos

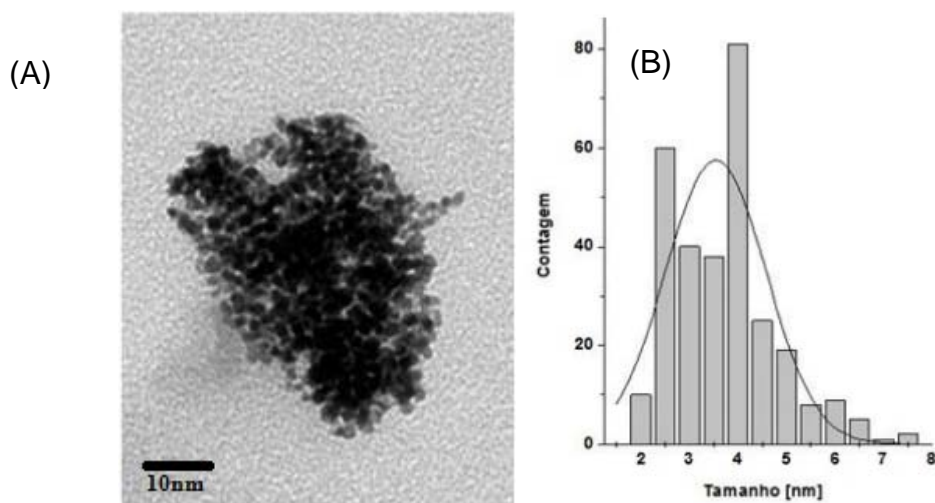
diâmetros médios das NPs é de suma importância pois assim teremos uma correta determinação através do cálculo dos números mágicos e também da fração de átomos expostos na superfície das NPs.

**Tabela 4.** Diâmetro médio das NPs de Ir(0) sintetizadas em diferentes líquidos iônicos e analisadas por DRX e MET.

Amostra	DRX (nm)	MET (nm)
Ir(0).BMI.BF <sub>4</sub>	2,7 ± 0,4	2,7 ± 0,4
Ir(0).BMI.PF <sub>6</sub>	2,4 ± 0,4	2,1 ± 0,5

As NPs de Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub> (Figura 27) foram caracterizadas depois da reação de hidrogenação do benzeno, para verificar uma possível aglomeração. As NPs suportadas em membrana polimérica com LI AC/LI/Ir(0) (Figura 28), também foram analisadas depois da reação de hidrogenação do substrato benzeno, com tempo reacional de 8h.

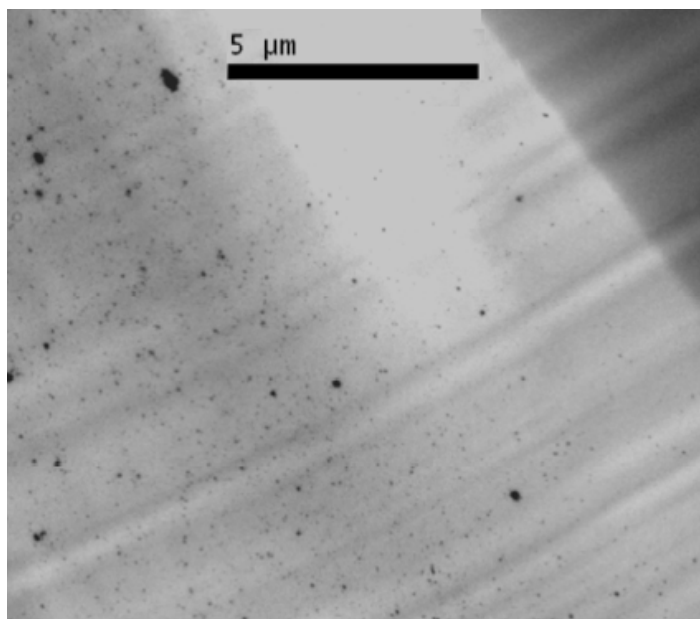
Através da análise de MET das NPs de Ir(0) após a hidrogenação do Benzeno(Figura 27), observa-se aglomeração das NPs de Ir(0), fato confirmado pelo histograma de distribuição de diâmetro, com NPs de  $3,5 \pm 1$  nm.



**Figura 27.** (A)Análise de MET(micrografia) das NPs de Ir(0) e (B)Histograma de distribuição de tamanho de diâmetro médio das nanopartículas após a hidrogenação de Benzeno.

Na análise de MET das membranas poliméricas AC/IL/Ir(0) (Figura 28), observa-se que as NPs de Ir(0) estão distribuídas homogeneamente sobre toda a membrana. Esta análise é uma forte indicação de que as NPs de Ir(0) não mostram agregação nem mudança na distribuição de diâmetro quando suportadas.



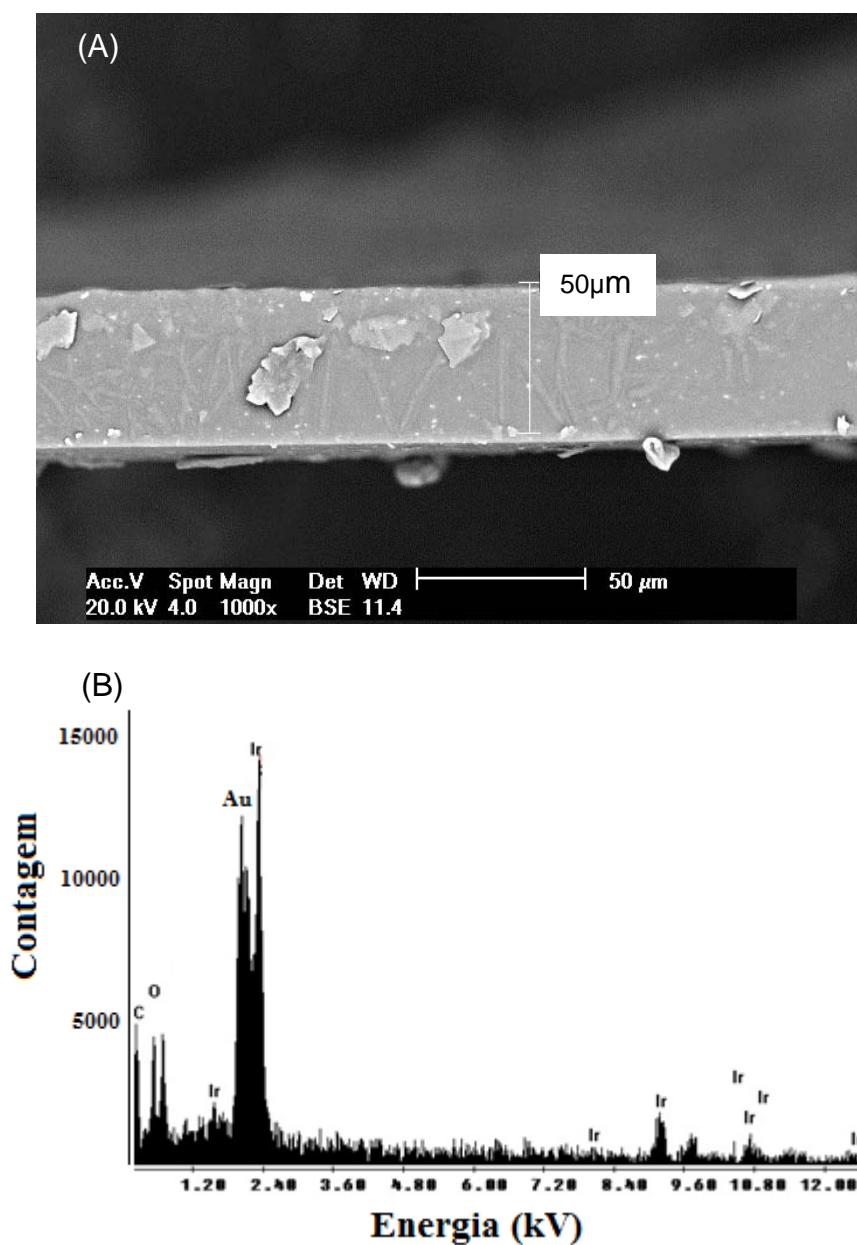


**Figura 28.** Análise de MET da membrana polimérica AC/IL/Ir(0) exibindo a distribuição homogênea das NPs de Ir(0).

#### 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das membranas poliméricas foi analisada pela técnica de MEV acoplada com EDS. As membranas poliméricas de AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0) foram analisadas e obteve-se identificação qualitativa das amostras por EDS.

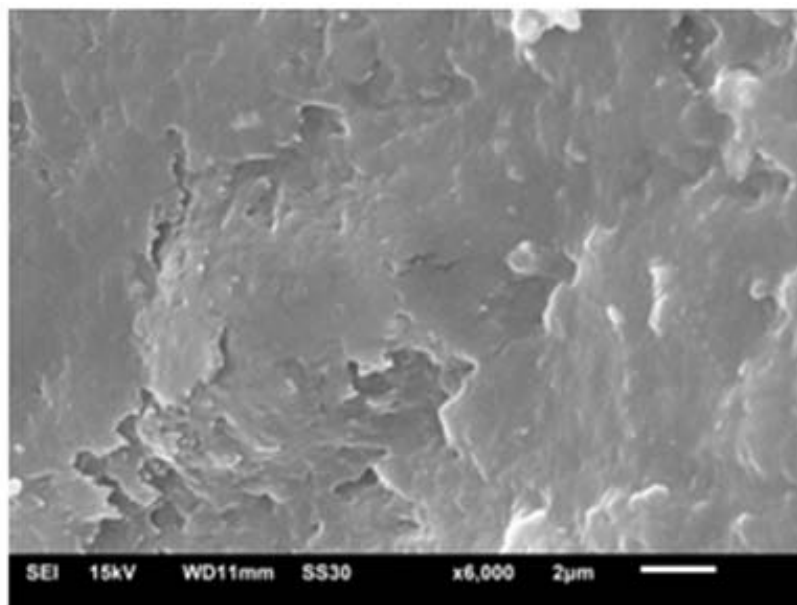
Na Figura 29 é possível observar uma imagem do corte lateral da espessura da membrana AC/Ir(0), com cerca de 50μm. As NPs de Ir(0) estão distribuídas homogeneamente na membrana polimérica.



**Figura 29.** Micrografia obtida por (A) MEV das NPs de Ir(0) suportadas em membrana polimérica e (B) análise de EDS.

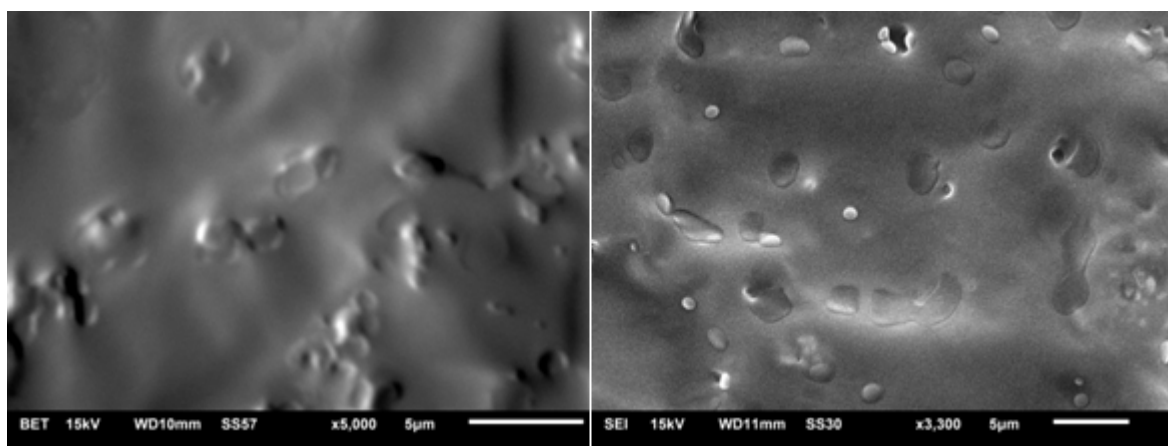
A análise de EDS pode confirmar de forma qualitativa a presença dos elementos constituintes da amostra. A análise por EDS da amostra AC/Ir(0), mostra que os picos obtidos estão de acordo com os picos característicos de carbono, oxigênio e Irídio elementar. A presença do ouro é devido à metalização da amostra.

Na Figura 30, é exposta a MEV da superfície da membrana de AC/Ir(0), podendo se observar que a superfície da membrana é compacta e rugosa.



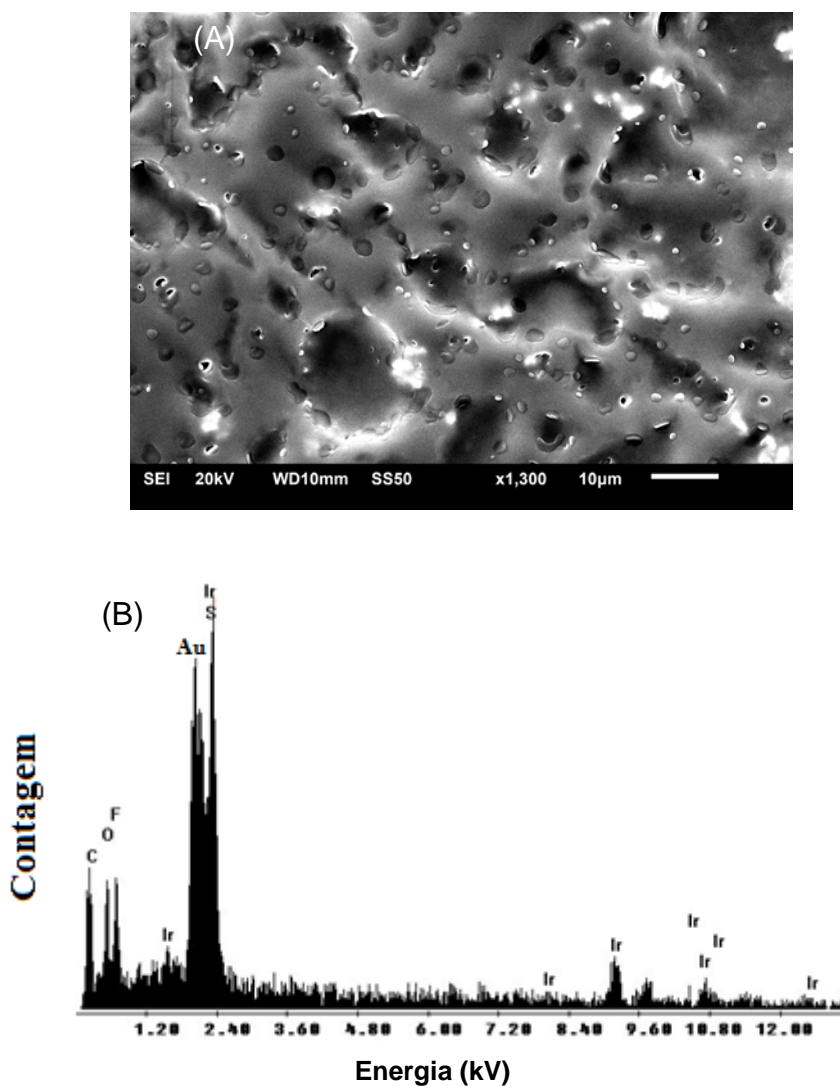
**Figura 30.** Imagem obtida por MEV da superfície da membrana polimérica de AC/Ir(0).

A análise da membrana polimérica AC/LI/Ir(0), também foi analisada por MEV. É possível observar na micrografia obtida (Figura 31) que a adição do LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub> tem um efeito plastificante na membrana de AC (o LI reduz as forças intermoleculares que estão normalmente presentes no acetato de celulose).<sup>11</sup>



**Figura 31.** Micrografia obtida por MEV da membrana AC/LI/Ir(0).

A análise de EDS também foi realizada na amostra AC/LI/Ir(0). Observa-se que os picos obtidos estão de acordo com os elementos esperados, como carbono, nitrogênio, flúor, enxofre e irídio elementar. A presença de ouro é devido à metalização da amostra. (Figura 32)



**Figura 32.** Micrografia obtida por MEV da membrana polimérica de (A) AC/LI/Ir(0) e (B) EDS da membrana com líquido iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub>.

### 5.1.5 Análise de Superfície (Método BET)

Foram realizadas análises da área superficial das membranas poliméricas. Para a membrana polimérica contendo 0,5g de BMI.N(Tf)<sub>2</sub> a área obtida foi de 38m<sup>2</sup>/g (±10%) e para a membrana polimérica contendo 1,0g de BMI.N(Tf)<sub>2</sub> a área obtida foi de 24m<sup>2</sup>/g (±10%), com base nos resultados obtidos, observou-se que ocorre redução da área superficial quando a quantidade de BMI.N(Tf)<sub>2</sub> foi dobrada. Este resultado sugere que a adição de BMI.N(Tf)<sub>2</sub> ocupa os poros disponíveis na membrana. Para a membrana polimérica AC/LI/Ir(0) foi obtida uma área superficial de 92m<sup>2</sup>/g (±10%). Este fato indica que a presença de NPs de Ir(0) induz a um aumento na área superficial da membrana polimérica (AC/LI/Ir(0)), (Tabela 5).

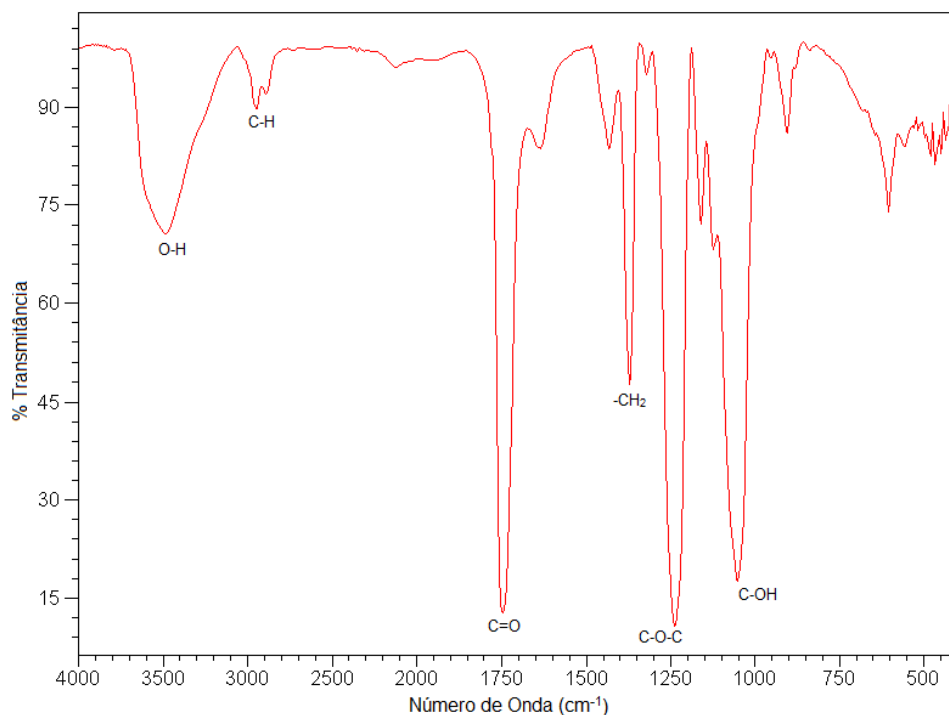
**Tabela 5.** Área superficial da membrana polimérica de AC, AC/Ir(0), AC/LI/Ir(0).

<b>Membrana Polimérica</b>	<b>Ir(0)</b>	<b>BMI.N(Tf)<sub>2</sub></b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>
AC	-	-	192
AC/Ir(0)	10 mg	-	114
AC/LI	-	0,5 g	38
AC/LI	-	1,0 g	24
AC/LI/Ir(0)	10 mg	1,0 g	92

### 5.1.6 Análise de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

As membranas de AC e AC/LI foram analisadas por IV. No espectro da Figura 33, é possível identificar a banda característica atribuída às vibrações de estiramento das ligações O-H. A banda referente às vibrações de estiramento das ligações O-H aparece normalmente entre os 3600 e 3700 cm<sup>-1</sup>. No entanto, a banda

identificada neste espectro encontra-se em  $3470\text{ cm}^{-1}$ , o que indica que estes grupos fazem parte de uma ligação de hidrogênio, ocorrendo um desvio para números de onda menores.<sup>134</sup>

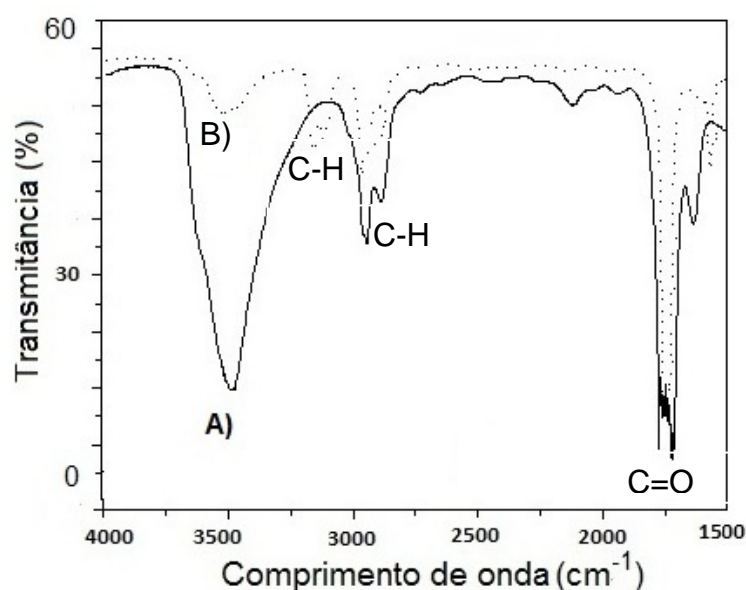


**Figura 33.** Espectro de infravermelho obtido para a membrana polimérica de AC/Ir(0).

A banda em  $2940\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento das ligações C-H alifáticas. O grupo carbonil com banda característica em  $1747\text{ cm}^{-1}$  é referente às vibrações de estiramento da ligação C=O. Em  $1370\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda relativa às deformações  $-\text{CH}_3$  e em  $1235\text{ cm}^{-1}$  a banda característica ao estiramento assimétrica da ligação C-O-C, típica dos ésteres. Por fim, em  $1039\text{ cm}^{-1}$  é identificada à vibração referente ao estiramento da ligação C-OH, característica dos álcoois primários presentes na estrutura da celulose.<sup>134</sup>

Na Figura 34 é exposto o espectro de IV obtido para as amostras de AC e AC/LI (contendo 1g de LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub>). A presença do LI no suporte foi confirmada pelos estiramentos da banda em  $3170\text{ cm}^{-1}$  que é devido à presença dos grupos aromáticos C-H. Depois da impregnação da membrana polimérica com o LI,

observou-se um decréscimo significativo na banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída aos estiramentos – OH da membrana polimérica de acetato de celulose, indicando a participação do grupo – OH na interação com o LI. Dupont et al, investigou a participação de LI imidazólio na formação e estabilização de NPs de Ir(0), estudando a interação entre a superfície metálica e os agregados aniônicos do LI.<sup>84</sup> Dessa forma, é bem provável que o grupo hidroxila do acetato de celulose irá interagir com o hidrogênio na posição C2 do LI, pois é o mais ácido.



**Figura 34.** Espectro de IV da membrana polimérica (A) AC e (B) AC/LI.

### 5.1.7 Análises Dinâmico-Mecânicas (ADM)

As análises dinâmico-mecânicas representadas pelas curvas de tensão-deformação das membranas poliméricas AC, AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0), são apresentadas na Figura 35. Alguns dos principais parâmetros que podem influenciar os perfis das curvas de tensão-deformação são a estrutura do polímero, peso molecular, grau de reticulação, orientação da cadeia, interação iônica, condições de processamento e a temperatura.

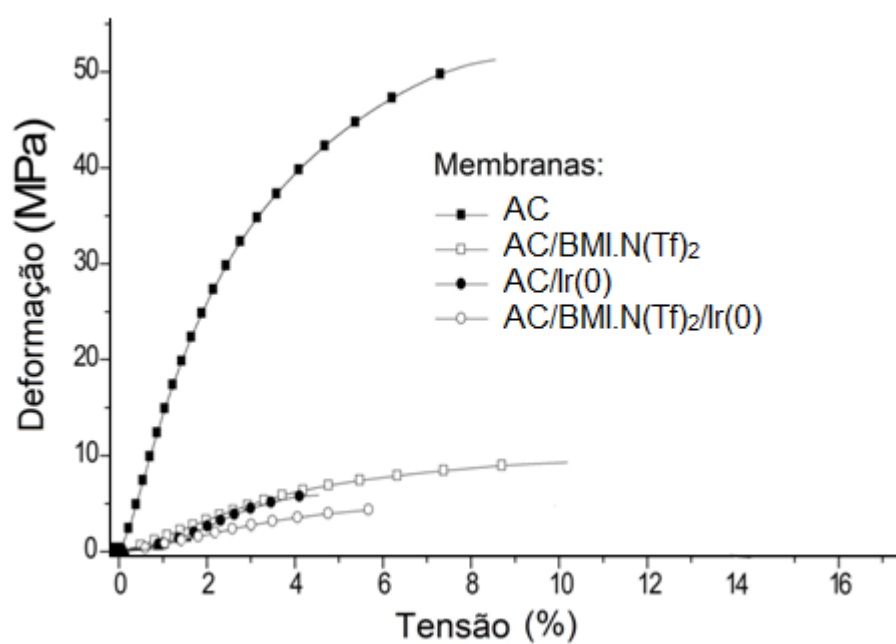
As curvas podem fornecer informações importantes sobre o módulo de Young (inclinação da região linear da trama), tenacidade, estresse e tensão das

membranas poliméricas. A Figura 35 exibe o perfil da curva para diferentes composições de membranas poliméricas submetidas a uma força de modo controlado. As curvas de tensão-deformação são semelhantes para o AC/Ir(0) , AC/LI , AC/LI/Ir(0) quando comparadas com a membrana de AC pura . Estes resultados indicam um aumento da elasticidade e diminuição da tenacidade e dureza (área sob a curva de tensão-deformação), e redução do módulo de Young para as membranas de AC/Ir(0), AC/1g-LI , AC/1g-LI/Ir(0), de acordo com a Tabela 6 . O efeito plastificante do LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub> na membrana de AC, está relacionado a redução das forças intermoleculares que estão normalmente presentes no acetato de celulose . Em outras palavras , é possível que o ânion do LI interaja fortemente com as redes de ligações de hidrogênio formadas nas cadeias de acetato de celulose, fato comprovado pela análise de espectroscopia na região de infravermelho.<sup>16</sup>

As análises de MET e DRX informam que o diâmetro médio das NPs de Ir(0) estabilizadas por BMI.BF<sub>4</sub> é maior do que por BMI.PF<sub>6</sub> (Tabela 4). Como exibido na Tabela 6 (experimentos 3 e 4), a declividade inicial da curva (módulo de Young) é menor para as NPs de Ir(0) estabilizadas por BMI.PF<sub>6</sub>.

Se analisarmos um aumento na quantidade de líquido iônico ( experimentos 2 e 3, Tabela 6), há um alongamento da membrana polimérica e diminuição no módulo de Young sem influência alguma na deformação, assim podemos concluir que o aumento na distância entre as macromoléculas de acetato de celulose resulta em maior flexibilidade e menor viscosidade da membrana polimérica.





**Figura 35.** Gráfico exibindo as análises dinâmico-mecânicas, obtidas na análise da membrana polimérica.

**Tabela 6.** Análises dinâmico-mecânicas das membranas poliméricas.

Experimento	Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tenacidade (J)	Deformação (%)	Quebra (MPa)
1	AC	1312	5,3	7,4	62
2	AC/0,2g LI/Ir(0) <sup>a</sup>	1193	5,3	10,8	54
3	AC/1.0g LI/Ir(0) <sup>a</sup>	306	1,6	11,2	10,7
4	AC/1.0g LI/Ir(0) <sup>b</sup>	164	1,7	10,7	8,7
5	AC/1.0g LI	97	0,5	10,2	3,9
6	AC/Ir(0) <sup>a</sup>	152	0,7	4,2	5,2

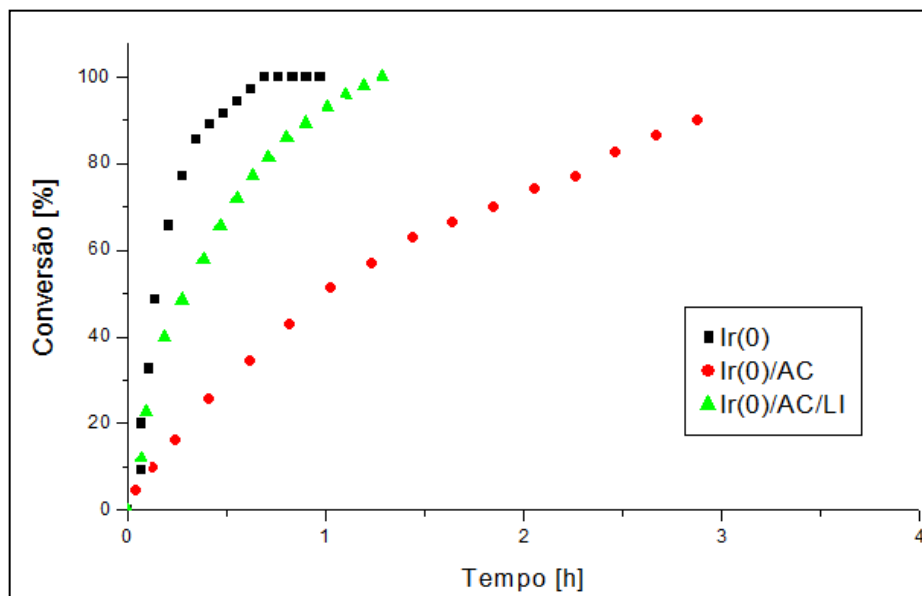
<sup>a</sup>quantidade de 5 mg de NPs de Ir(0).BMI.BF<sub>4</sub>; <sup>b</sup>Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub>

## 5.2 Atividade Catalítica em reações de Hidrogenação

A frequência de rotação (F.R.) é um parâmetro catalítico utilizado para avaliar o potencial do catalisador, representa a relação entre o número de rotação e o tempo de reação. O número de rotação é a razão molar entre substrato/catalisador, considerando-se 100% de conversão do substrato e toda área do metal disponível.<sup>153</sup>

Realizou-se um estudo com o objetivo de testar cataliticamente as NPs de Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub>, e as membranas poliméricas AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0) frente a diferentes substratos. É importante destacar que as NPs de Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub> tiveram maiores atividades catalíticas comparadas com as estabilizadas em BMI.BF<sub>4</sub>, este fato é devido as NPs de Ir(0).PF<sub>6</sub> possuírem menor diâmetro e portanto, maior área superficial disponível.<sup>139</sup> Sendo assim, somente as NPs de Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub>, foram aplicadas em reações de hidrogenação e suportadas nas membranas poliméricas.

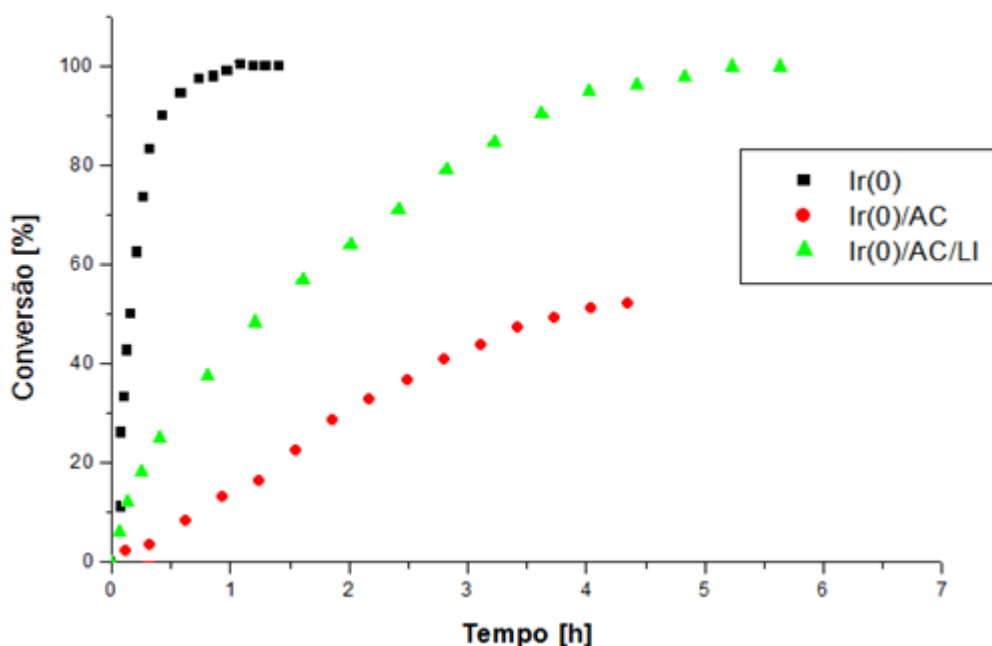
O gráfico (Figura 36) mostra as conversões obtidas para a reação de hidrogenação de 1-deceno, realizada a uma pressão de 5 bar de  $H_2$  e  $75^\circ C$ , com agitação constante.



**Figura 36.** Conversões de 1-deceno para reações de hidrogenação utilizando-se os três diferentes catalisadores.

Os três catalisadores estudados mostraram-se eficientes em relação à conversão de 1-deceno. As NPs de Ir(0) exibiram melhor desempenho catalítico, pois não apresentam problemas de difusão. As NPs de Ir(0) suportadas apresentam menor área superficial exposta, sendo outro fator limitante para a velocidade da reação. Em relação às membranas poliméricas, observou-se que, apesar dos problemas de transferência de massa envolvidos no sistema catalítico, a membrana modificada com LI exibiu resultados semelhantes quanto a atividade aos obtidos quando somente NPs de Ir(0) foram utilizadas nas reações de hidrogenação. Comparando-se a membrana polimérica de AC/LI/Ir(0) e a membrana AC/Ir(0), observa-se que a primeira exibiu melhores conversões catalíticas, possivelmente devido a maior flexibilidade e menor tenacidade da membrana contendo LI.

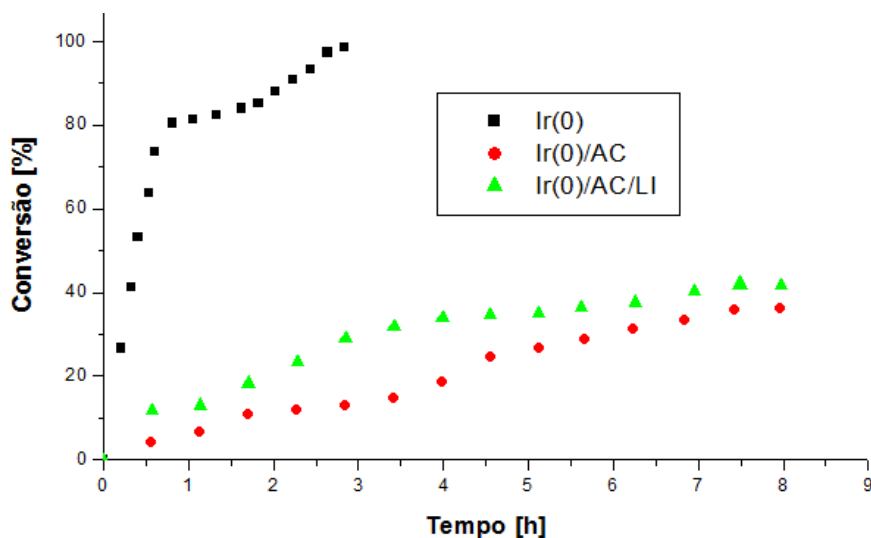
Da mesma maneira, os catalisadores Ir(0), AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0) foram testados (Figura 37) na hidrogenação do cicloexeno, nas mesmas condições reacionais utilizadas para 1-deceno.



**Figura 37.** Conversões de cicloexeno para reações de hidrogenação utilizando os três diferentes catalisadores.

A membrana polimérica AC/LI/Ir(0) foi mais ativa na hidrogenação do cicloexeno, quando comparada a membrana polimérica AC/Ir(0), possivelmente devido a maior flexibilidade e menor tenacidade da membrana contendo LI. O substrato cicloexeno apresenta uma estrutura cíclica, com isso há maiores dificuldades do substrato se coordenar ao metal que está suportado nos poros das membranas poliméricas. Este fato pode justificar a maior atividade catalítica do uso das NPs de Ir(0) comparadas as membranas poliméricas. Outras justificativas podem ser na menor área exposta das NPs Ir(0) suportadas nas membranas e problemas de transferência de massa no processo catalítico.

Da mesma maneira, os catalisadores Ir(0), AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0) foram testados (Figura 38) na hidrogenação do substrato benzeno, utilizando-se as mesmas condições reacionais aplicadas anteriormente.



**Figura 38.** Conversões do substrato benzeno nas reações de hidrogenação utilizando-se os três diferentes catalisadores.

Os catalisadores mostraram-se ativos, apesar dos problemas relacionados à difusão nos poros da membrana e a maior dificuldade na hidrogenação do benzeno. Estes fatos estão relacionados à estrutura cíclica rígida e aos efeitos de ressonância eletrônica no anel aromático. Comparativamente, a membrana de AC/LI/Ir(0) foi um pouco mais ativa do que a de AC/Ir(0), possivelmente devido a maior flexibilidade e menor tenacidade da membrana contendo LI.

Conforme, observa-se no gráfico (Figura 38), quando as NPs de Ir(0) são aplicadas, percebe-se uma diminuição na taxa de conversão do substrato, causando perda da atividade catalítica (85% de conversão do benzeno), este fato está relacionado a ocorrência de aglomeração das NPs de Ir(0) (Figura 27). Fato não observado quando as NPs de Ir(0) estão suportadas na membrana polimérica [AC/LI/Ir(0)], conforme apresentado na Figura 28, a qual mostra as NPs após a reação de hidrogenação.

### 5.2.1 Cálculo dos Números Mágicos

Para o cálculo dos átomos expostos na superfície das NPs de Ir(0), utilizou-se os números mágicos. O cálculo foi realizado levando em conta o número total de átomos ( $G_n$ ) (equação 1) de uma NP de Ir(0) e o número de átomos de Ir(0) na superfície da NP ( $S_n$ )(Equação 2).<sup>51,153</sup> Para o cálculo utilizou-se o diâmetro médio das NPs de Ir(0).BMI.PF<sub>6</sub> (2,1 nm) obtidas por MET. Cabe salientar que foi desconsiderado nos cálculos, o desvio do tamanho do diâmetro médio das NPs de Ir(0). Vale ressaltar que se considerou cada nanopartícula como perfeitamente esférica.

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1, \quad n \geq 0$$

Equação 1

Onde  $n$  é o número de camadas atômicas.

$$S_n = 10n^2 + 2 \quad n \geq 1$$

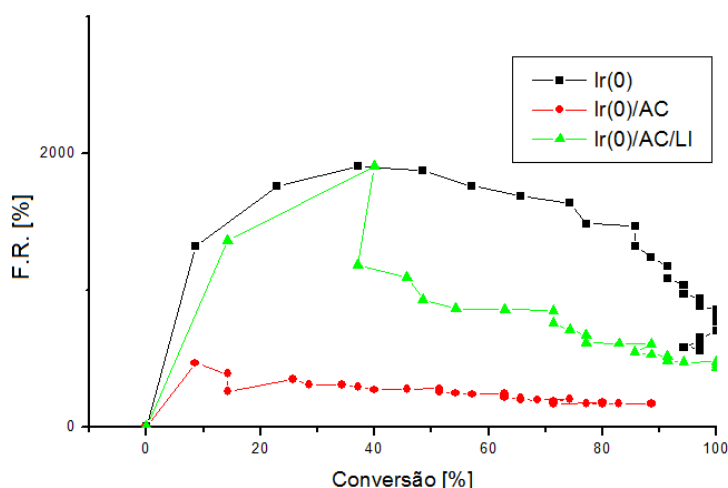
Equação 2

Para o cálculo do volume da esfera, utilizou-se o raio de 1,06 nm ( $V = 4/3\pi R^3$ ). O valor obtido foi **4,98 nm<sup>3</sup>**. Os átomos de irídio se empacotam formando uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) e os parâmetros de rede para o átomo de irídio são  $a=b=c=0,384$ . Então, calculou-se o volume ocupado por apenas uma cela unitária, resultando no valor de  $V_{\text{cel}} = 0,057\text{nm}^3$ . Posteriormente calculou-se o número de celas que cabem em uma partícula, dividindo-se o volume das esferas pelo volume correspondente a uma cela (**N° de celas=Volume esfera/Volume cela unitária**). O número total de celas existentes em uma partícula de irídio de 2,1 nm de diâmetro é **N = 87**. O número total de átomos, foi determinado sabendo-se que uma cela unitária possui 4 átomos de irídio, resultando em um total de **348 átomos**. Aplicando-se a equação 1, determinou-se o número de camadas atômicas nas NPs metálicas, pois sabe-se que a equação 2 é a área superficial de um átomo. O número de camadas ( $n$ ) obtido foi de aproximadamente **4**. Logo, o número de átomos na superfície ( $S_n$ ) foi de **162**. O cálculo percentual da área superficial foi determinado dividindo-se o número de átomos superficiais ( $S_n$ ) pelo número de

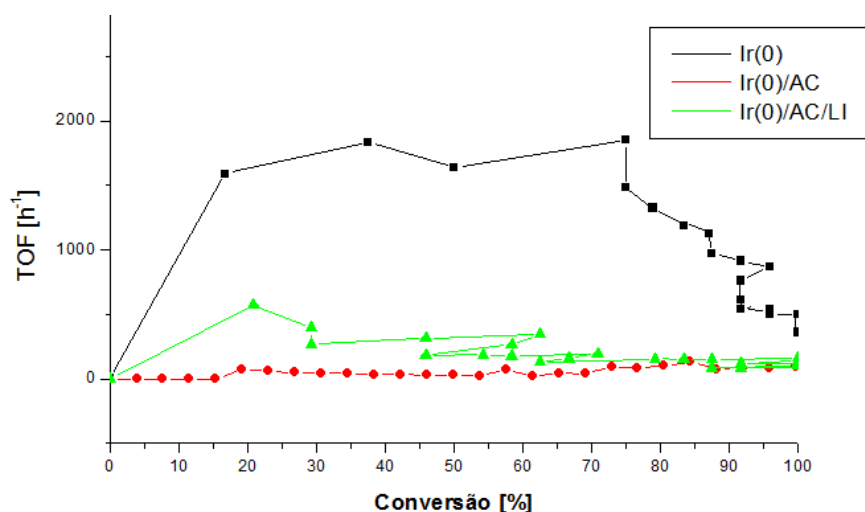
átomos totais ( $G_n$ ). Encontrou-se um valor aproximado de **45%** de átomos na superfície de uma partícula de 2,1 nm de diâmetro.

### 5.2.2 Frequência de rotação

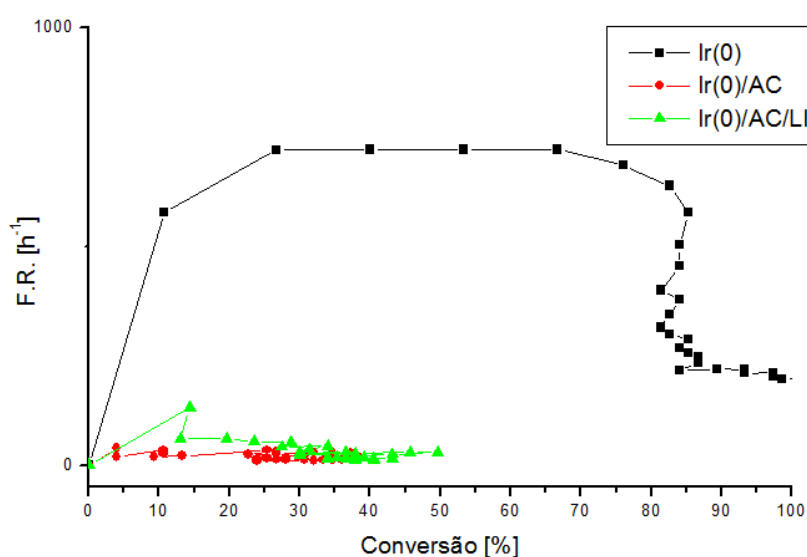
Utilizou-se o valor da fração de átomos na superfície com o objetivo de medir o valor mais exato para o parâmetro da atividade catalítica (frequência de rotação (F.R.)). Os gráficos (Figura 39, 40 e 41) ilustram o perfil da frequência de rotação-conversão. Observa-se nos gráficos o mesmo perfil de comportamento, uma parábola com concavidade para baixo, evidenciando que até uma determinada conversão a atividade catalítica é crescente. Entretanto, observa-se perda na atividade catalítica, possivelmente devido à saturação nos poros das membranas, pelo substrato e produto formado, impedindo assim a adsorção do hidrogênio no metal e consequentemente a hidrogenação do alceno.



**Figura 39.** Relação frequência de rotação-conversão para substrato 1-deceno utilizando-se os catalisadores.



**Figura 40.** Relação frequência de rotação versus conversão para o substrato cicloexeno utilizando-se os três catalisadores.



**Figura 41.** Relação frequência de rotação-conversão para o substrato Benzeno utilizando-se os três catalisadores.

Na tabela 7, estão expostas as atividades catalíticas das NPs de Ir(0), AC/Ir(0), AC/LI/ Ir(0), obtidas em reações de hidrogenação de 1-deceno, cicloexeno e benzeno.



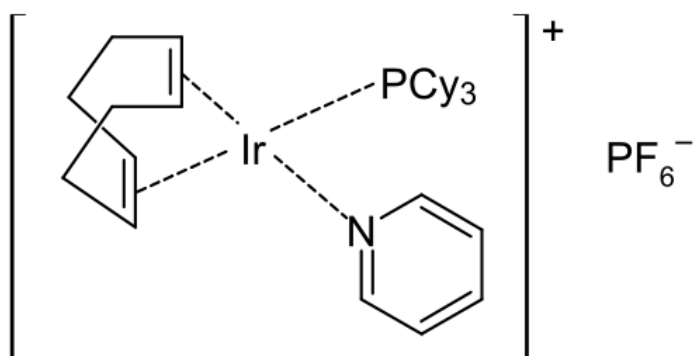
**Tabela 7.** Atividades catalíticas obtidas nas reações de hidrogenação de 1-deceno, cicloexeno e benzeno.

Substrato	Catalisador	Tempo <sup>a</sup> [min]	<sup>b</sup> F.R. (h <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> F.R. (h <sup>-1</sup> )
1-deceno	Ir(0)	2,35	638	1417
	AC/Ir(0)	2,53	592	1317
	AC/LI/Ir(0)	2	750	1667
Cicloexeno	Ir(0)	2,59	578	1284
	AC/Ir(0)	37,5	40	89
	AC/LI/Ir(0)	5,55	270	600
Benzeno	Ir(0)	6	266	591
	AC/Ir(0)	88	18	40
	AC/LI/Ir(0)	19	78	173

LI: BMI.N(Tf)<sub>2</sub> ;TON=250mmol substrato/mmol Ir(0);75°C; 5 bar ;(a) Tempo para conversão em 10% de substrato (b) Frequência de rotação obtida pela razão mol(substrato consumido)/mol(Ir(0)).h<sup>-1</sup> para uma conversão de 10% de substrato sem valor corrigido pela fração de átomos na superfície do metal e (c) com a correção de 45%, sendo a Frequência de rotação obtida pela razão mol(substrato consumido)/mol Ir(0).0,45.h<sup>-1</sup>

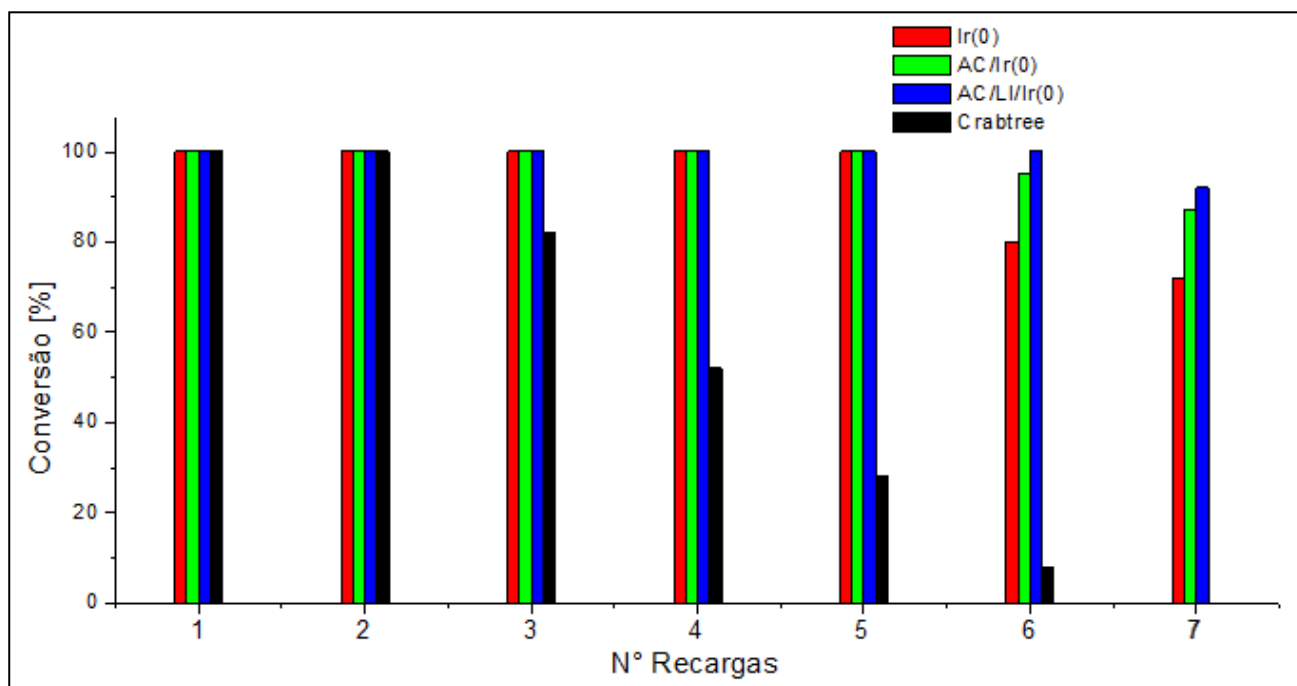
### 5.2.3 Teste de Reciclo

Os três catalisadores estudados foram aplicados em estudos de reciclo em reações de hidrogenação de 1-deceno e comparadas com catalisador comercial de Crabtree. (Figura 42).



**Figura 42.** Estrutura do catalisador de Crabtree

As NPs Ir(0), testadas nos ciclos, (Figura 43) mostraram perda da atividade catalítica depois da quinta recarga. As membranas poliméricas mostraram elevada atividade até a sexta recarga, com sequente perda na atividade catalítica. Comparativamente, as membranas poliméricas contendo LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub> (AC/LI/Ir(0)), exibiram melhor atividade catalítica nos estudos de reciclo, mostrando-se ativas até a sétima recarga. Comparando-se (Figura 43) as atividades catalíticas obtidas com NPs de Ir(0) com um catalisador comercial (Catalisador de Crabtree), observa-se que também verificado por Dupont, et al.<sup>154</sup>, a atividade do catalisador comercial diminui sucessivamente a partir do terceiro reciclo, enquanto que as atividades obtidas com as NPs de Ir(0) e as duas membranas poliméricas AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0), mantiveram altos valores na conversão dos substratos.



**Figura 43.** Estudos de reciclo para os catalisadores: NPs de Ir(0), AC/Ir(0), AC/LI/Ir(0) e catalisador comercial (Crabtree), testados em reações de hidrogenação de 1-deceno.

## 5. CONCLUSÕES

---

Nanopartículas de Ir(0) foram sintetizadas e caracterizadas pelas técnicas de DRX e MET. As caracterizações mostraram a formação de NPs de Ir(0) de forma esférica, com distribuição monomodal e diâmetro médio entre 2-3 nm.

As NPs de Ir(0) foram suportadas em membrana polimérica de acetato de celulose e o material foi caracterizado pelas técnicas de IV, MEV-EDS, MET, BET e ADM.

A caracterização por IV das membranas poliméricas forneceu informações em relação à interação do líquido iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub> com o grupo hidroxila do acetato de celulose.

As análises de MEV-EDS forneceram informações da estrutura compacta e rugosa da membrana AC/Ir(0) e estrutura flexível e plástica da membrana AC/LI/Ir(0), além dos elementos constituintes presentes nas membranas. A análise de MEV também exibiu a distribuição homogênea das NPs de Ir(0) sobre toda a membrana polimérica. As análises obtidas por MET confirmaram a distribuição homogênea das NPs de Ir(0) na membrana.

As análises de BET mostraram a diminuição da área superficial específica da membrana AC/LI/Ir(0) devido a adição do LI, o qual ocupa os poros da membrana. Entretanto a adição das NPs de Ir(0) causaram aumento da área superficial, devido a presença das NPs de Ir(0) nos poros da membrana.

De acordo com os estudos das propriedades mecânicas, a adição do líquido iônico causa um aumento na distância entre as macromoléculas de celulose, resultando em maior flexibilidade da membrana AC/LI/Ir(0), em comparação com as membranas AC/Ir(0) que são mais rígidas.

Os três diferentes catalisadores Ir(0), AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0) exibiram atividade catalítica frente a reações de hidrogenação de olefinas e arenos.

As NPs de Ir(0) exibiram maior atividade catalítica, porém em reações com longo tempo reacional ocorreu aglomeração metálica, com consequente perda na atividade catalítica.

As membranas poliméricas AC/Ir(0) e AC/LI/Ir(0) exibiram maior durabilidade nas reações de hidrogenação.

A membrana polimérica AC/LI/Ir(0) exibiu maior atividade catalítica em relação a membrana AC/Ir(0). A membrana polimérica AC/LI/Ir(0) também foi mais eficiente nos estudos de reciclo. Estes fatos estão relacionados à maior durabilidade da membrana polimérica, pois com as NPs de Ir(0) suportadas não observamos a ocorrência de aglomeração metálica em nenhuma reação, a membrana tem também maior flexibilidade, facilitando a coordenação do substrato ao metal nas reações de hidrogenação.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Somorjai, G.A. ; Rioux, R.M. *Catal. Today* **2005**, *100*, 201.
2. Do Brasil, N. I.; Araújo, M. A. S.; de Souza, E. C. M.; *Processamento de Petróleo e Gás*, Ed. LTC, 2012.
3. Hugueta , E.; Coqa, B.; Duranda, R.; Leroib, C.; Cadoursc, R.; Huleaa, V. *Appl. Catal., B.* **2013**, *134*, 344.
4. Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Nature* **2004**, *429*, 281.
5. Castro, C.S.; Guerreiro, M.C.; Oliveira, L.C.A.; Gonçalves, M. *Quim.Nova*, **2009**, *32*, 1561.
6. Mondloch, J. E.; Wang, Q.; Frenkel, A. I.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*.
7. Shaoyong, H.; Changbin, Z.; Hong, H. *J. Environ. Sci.* **2009**, *21*, 985.
8. Castano, P.; van Herk, D.; Kreutzer, Michiel T.; Moulijn, J. A.; Makkee, M. *Appl. Catal., B.* **2009**, *88*, 213.
9. Atkins, P.; Loretta, J.; *Princípios de Química – Questionando a Vida moderna e o meio ambiente*, 5ª Edição, Bookman, 201.
10. Yan, N.; Xiao, C.; Kou, Y.; *Coordination Chemistry Reviews*; **2010**, *254*, 1179.
11. Gual, A.; Godard, C.; Castillon, S.; Claver, C. *Dalton Trans.* 2010, *39*, 11499.
12. Ott, L.S.; Finke, R.G. *Coordination Chemistry Reviews.* **2007**, *251*, 1075.
13. Migowski, P.; Machado, G.; Texeira, S. R.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4814.
14. Astruc, D. **Transition - metal Nanoparticles in Catalysis**, Wiley, 2008, cap.1
15. Pinna, F.; *Catal.Today.*; **1998**, *41*, 129.
16. Gelesky, M.; Schereen, C.; Foppa, L.; Pavan, F.; Dias, S. Dupont., J. *Biomacromolecules.* **2009**, *10*, 1888.
17. Cai, J.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 87.
18. Hornyak G.L.; Tibbals H.F.; Dutta, J.; Moore, J. L. *Introduction to Nanoscience & Nanotechnology*, Ed. CRC Press, 2008.
19. Zhang, L. ; Zhu, J. , Guo, S. ; Li, T.; Li, J.; Wang, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2403.
20. Zeng, Y. Wang, Y.; Jiang, J.; Jin, Z. *Catalysis Communications* **2012**, *19*, 70.

21. D'Arienzo, M.; Armelao, L.; Mari, C. M.; Polizzi, S.; Ruffo, R.; Scotti, R.; Morazzoni, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5296.
22. Chaki, N. K.; Vijayamohanan, K. P.; *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 2552.
23. Muhammed, M. A. H.; Aldeek, F.; Palui, G.; Alfonso, L. T.; Mattoussi, H. *ACS Nano.* **2012**, 6, 8950
24. G. Schmid. *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, edit. VCH: New York, 1994.
25. Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757.
26. Watzky, M. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10382.
27. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103.
28. Gacem, N.; Diao, P. *Colloids Surf., A* **2013**, 417, 32.
29. Rossi, L. M.; Vono, L. L. R.; Garcia, M. A. S.; Faria, T. L. T.; Lopez-Sanches, J. A. *Top Catal.* **2013**, 56, 1228.
30. Venkatesan, R.; Precht, M. H. G.; Scholten, J. D.; Pezzixia, R. P.; Machado, G.; Dupont, J. *Mater. Chem.* **2011**, 21, 3030.
31. Shena, W.; Shi, M.; Wang, M.; Chena, H. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 122, 588.
32. Péliesson, C.-H.; Rossi, L. M.; Hubert, C.; Roucoux, V. A.; Denicourt-Nowicki, Audrey. *Catalysis Today.* **2012**, 183, 124.
33. Robert Schlogl, R.; Hamid, S. B. A. *Angew. Chem. Int.* 2004, 43, 1628.
34. Yu, T.; Wang, W.; Chen, J.; Zeng, Y.; Li, Y.; Yang, G.; Li, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 10516.
35. Schereen, C. W.; Domingues, J. B.; Dupont, J.; Machado, G. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 16463.
36. Hei, H.; He, H.; Wang, R.; Liu, X.; Zhang, G.; *Nano Lett.*, **2012**, 2, 34.
37. Finke, R. G.; Ott, L. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1075.
38. Atkins, P.; Loretta, J.; *Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 5° Ed.; Bookman, 2011.
39. Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.* **1998**, 22, 1179
40. Bönemann, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455
41. Zeng, Y.; Wang, Y.; Jiang, J.; Jin, Z. *Catal. Commun.* **2012**, 19, 70.
42. Mucalo, M. R.; Cooney, R. P.; *J. Chem. Commun.* **1989**, 94.

43. Polte, J. Tuaeov, X.; Wuithschick, M.; Fischer, A.; Thuenemann, A. F.; Rademann, K.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. *Acs Nano*. **2012**, 6, 5791.
44. Pong, B.-K.; Elim, H. I.; Chong, J.-X.; Ji, W.; Trout, B. L.; Lee, J.-Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6281.
45. Teranishi T.; Miyake, M. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 594
46. Chechik, V.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1243
47. Zahmakıran, M.; Ozkar, S.; *Appl. Catal., B* **2009**, 89, 104.
48. J. Rothe, J. Hormes, H. Bönemann, W. Brijoux, K. Siepen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6019.
49. Watzky, M. A. ; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10382.
50. Scheeren, C. W. *Líquidos Iônicos Aplicados na Síntese e Estabilização de Nanopartículas de Pt(0) Pd/Pt(0), Caracterização e Estudos em Reações de Hidrogenação Catalítica*. Tese de Doutorado, Porto Alegre, RS, BRA, 2006.
51. Besson, C.; Finney, E. E.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4925.
52. Besson, C.; Finney, E. E.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8179.
53. de Caro, D.; Bradley, J. S. *New J. Chem.* **1998**, 22, 1267.
54. Mondloch, J. E.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7744.
55. Bonnemann, H.; Waldofner, N.; Haubold, H.-G.; Vad, T. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1115.
56. Akbayrak, S.; Ozkar, S. *Appl. Mater. Interfaces*. **2012**, 4, 6302.
57. Mondloch, J. E.; Wang, Qi.; Frenkel, A. I.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9701.
58. Psyllaki, A. ; Lykakis, IN. ; Stratakis, M. ; *Tetrahedron Lett.* **2012**, 68, 8724.
59. Noujima, A. ; Mitsudome, T. ; Mizugaki, T. ; Jitsukawa, K. ; Kaneda, K. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6723.
60. Ebitani, K. ; Choi, KM. ; Mizugaki, T. ; Kaneda, K. *Langmuir*. **2002**, 18, 1849.
61. Trivedi, M. ; Singh, G. ; Nagarajan, R. ; Rath, NP. *Inorg. Chim. Acta*. **2013**, 394, 107.
62. Taladriz-Blanco, P.; Herves, P.; Perez-Juste, J. *Top. Catal.* **2012**, 9, 841.
63. Park, I. S.; Kwon, M. S.; Kim, N.; Lee, J. S.; Kang, K. Y.; Park, J. *Chem. Commun.*, **2005**, 5667.
64. Pélişson, C.-H.; Rossi, L. M.; Hubert, C.; Roucoux, V. A.; Denicourt-Nowicki, Audrey. *Catal. Today*. **2012**, 183, 124.



65. Redel, E., Krämer, J., Thomann, R.; Janiak, Christoph. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694,1069.
66. Bayram, E. ; Lu, J. ; Aydin, C. ; Uzun, A. ; Browning, N.D. ; Gates, BC. ; Finke, R.G. *Acs Catalysis*. **2012**, 2, 1947.
67. Drescher, T. ; Niefind, F.; Bensch, W. ; Grunert, W. *J. Am. Chem. Soc.***2012**, 134, 18896.
68. Castillejos, E. ; Jahjah, M.; Favier, I. ; Orejon, A. ; Pradel, C ;Teuma, E. ; Masdeu-Bulto, A.M. ; Serp, P; Gomez, M. *Chemcatchem*. **2012**, 4, 118
69. Ludwig, W. ; Savara, A. ; Dostert, K.H. ; Schauermann, S. *J. Catal.* **2011**, 284,148.
70. Sheng, W.Q. ; Yang, Q.; Weng, J. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 3692.
71. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
72. Zeng, Y.; Wang, Y.; Xu, Y.; Song, Y.; Jiang, J.; Jin, Z. *Catal Lett.* **2013**, 143, 200.
73. Schernich, S.; Laurin, M.; Lykhach, Y.; Steinruck, H.P. ; Tsud, N.; Skala, T.; Prince, K.C. ; Taccardi, N.; Matolin, V.; Wasserscheid, P.; Libuda, J. *Phys. Chem. Lett.*. **2013**, 4, 30.
74. Petkovic, M.; Seddon, K. R.; Rebeloa, L. P.; Pereira, C. S. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1383.
75. Coleman, D.; Gathergood, N. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 600.
76. Bonnemann, H.; Brijoux, W. ; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Joussen, T.; Koppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 129.
77. Dash, P.; Miller, S. M.; Scott, Robert W.J. *J. of Mol. Catal. A.***2010**, 329, 86.
78. Scholten, J. D.; Leal, B. C.; Dupont, J. *ACS Catal.* **2012**, 2, 184.
79. Ott, L.S.;Finke, R.G. *Coordination Chemistry Reviews*. **2007**, 251, 1075.
80. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, Md. A. B. H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6103.
81. Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem Rev.* **2002**, 102, 3667.
82. Migowski, P.; Machado, G.; Texeira, S. R.; Alves, M. C. M.;Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9,4814.
83. Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y.. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4988.
84. Dupont, J.; Scholten, J. D.; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1780.

85. Dash, P.; Miller, S. M.; Scott, Robert W.J. *J. of Mol. Catal. A*. **2010**, 329, 86.
86. Ott, L. S.; Cline, M. L.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Finke, R. G.J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5758.
87. Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G. Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J.R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F.P.; Dupont, *J. Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3734.
88. Zhu, YH.; Jang, SHA.; Tham, YH.; Algin, OB.; Maguire, JA.; Hosmane, NS.; *Organometallics*. **2012**, 31, 2589.
89. Banerjee, A.; Theron, R.; Scott, R.W.J. *Chemsuschem*. **2012**, 5, 109.
90. Zahmakiran, M.; Ozkar, S.; *Nanoscale*. **2011**, 3, 3462.
91. Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 14.
92. Riisager, A.; Fehrmann, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P.; *Top. Catal.*, **2006**, 40, 91.
93. Riisager, A.; Fehrmann, R.; Haumannand. M.; P.Wasserscheid, *Eur. J. Inorg.Chem.*, **2006**, 695.
94. Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 4341.
95. Parshall, G.W.; Ittel, S.D. *The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes*, in: *Homogeneous Catalysis*, 2nd Edition, Wiley, New York, 1992.
96. Steinruck, H. P.; Libuda, J.; Wasserscheid, P.; Cremer, T.; Kolbeck, C.; Laurin, M.; Maier, F.; Sobota, M.; Schulz, P. S.; Stark, M. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2571.
97. Sobota, M.; Happel, M.; Amende, M.; Paape, N.; Wasserscheid, P.; Laurin, M.; Libuda, J. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2617.
98. Riisager, A.; Jorgensen, B.; Wasserscheid, P.; Fehrmann, R. *Chem Commun.* **2006**, 994.
99. Craythorne, S. J.; Crozier, A. R.; Lorenzini, F.; Marr, A. C.; Marr, P.C.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3518.
100. Gu, Y.; Li, G. *adv. synth. catal.* **2009**, 351, 817.
101. Mondloch, J. E.; Bayram, E.; Finke, R. G.; Mondloch, J.E. *J. Mol. Catal. A* **2012**, 355,1.

102. Bonnemann, H.; Brijoux, W. ; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Joussen, T.; Koppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 129.
103. Zahmakıran, M.; Ozkar, S.; *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 89, 104.
104. Zahmakıran, M.; Tonbul, Y.; Ozkar, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6541.
105. Mager-Maury, C.; Chizallet, C.; Sautet, P.; Raybaud<sup>1</sup>, P.; *ACS Catal.* **2012**, 2, 1346.
106. Farrauto, R. J.; Heck, R. M. *Catal. Today* **1999**, 51, 351.
107. Sinfelt, J. H. *Catalytic Reforming. In Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Knözinger, E., Weitkamp, J., Eds.; Wiley: Weinheim, **1997**; pag.1939.
108. Chen, A.; Holt-Hindle, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3767.
109. Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 110.
110. Yin, D.; Qin, L.; Liu, J.; Li, C. Jin, Y. *J. Mol. Catal. A.* **2005**, 240, 40.
111. Mondloch, J. E. Wang, Q.; Frenkel, A. I.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132,9.
112. Ma, Z.; Dai, S. *ACS Catal.* **2011**, 1, 805.
113. Barreca, D.; Gasparotto, A.; Maragno, C.; Tondello, E.; Gialanella, S. J. *Nanosci. Nanotech.* **2007**, 7, 2480.
114. Palmaa, V., Castaldoa, F.; Ciambellia, P.;Iaquaniello, G.; *Appl. Catal., B* **2014**, 145, 73.
115. Sheng, P.-Y.; Bowmaker, G.A.; Idriss, H. *Applied Catalysis A:* **2004**, 261, 171.
116. Zielinski, M.; Wojciechowska, M. *Catal. Commun.* **2012**, 18, 1.
117. Grzechowiak , J. R.; Szyszk, I.; Rynkowski, J.; Rajski, D. *App. Catal A.* **2003**,247, 193.
118. Pawelec , B.; Navarro, R.M. ; Campos-Martin, J.M.; Agudo, A. L.; Vasudevan, P.T.; Fierro, J.L.G. *Catal. Today.* **2003** 86, 73.
119. Yamauchi, Y.; Sugiyama, A.; Morimoto, R.; Takai, A.; Kuroda, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1
120. Warren, S. C.; Messina, L. C.; Slaughter, L. S.; Kamperman, M. K.; Zhou, Q.; Gruner, S. M.; Disalvo, F. J.; Wiesner, U. *Science* **2008**, 320, 1748.
121. Leonhardt, S.E.S.; Ondruschka, B.; Ondruschka, J. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 917.
122. Schüblera, S.; Blaubacha, N.; Stollea, A.; Cravottob, G.; Ondruschkaa, B.. *App. Catal. A* **2012**, 445, 231.

123. Corma, A.; Concepción, P.; Domínguez, I.; Fornés, V.; Sabater, M. J.; *J. Catal.* **2007**, 251, 39.
124. Leonhardt, S. E.S.; Stolle, A.; Ondruschka, B.; Cravotto, G.; De Leo, C.; Jandt, K. D.; Keller, T. F. *App. Catal. A* **2010**, 379, 30.
125. Králik, M.; Biffis, A. *J. Mol. Catal. A* **2001**, 177, 113.
126. Cai, J.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S., *Biomacromolecules*, **2009**, 10, 87.
127. He, J.; Kunitake, T.; Watanabe, T. *ChemComm*, **2005**, 795.
128. He, J.; Kunitake, T.; Nakao, A. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4401.
129. Králik, M.; Biffis, A. *J. Mol. Catal. A* **2001**, 177, 113.
130. Nagendran, A.; Mohan, D. R. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 24.
131. Gao, H.; Xu, Y.; Liao, S.; Yu, D.; Li, D.; Yo, D.; Zhao, Y.; Fan, Y.; *J. Membr. Sci.* **1995**, 106, 213.
132. Wuestenberg, B.; Pfaltz, A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 174.
133. Shylesh, S.; Hanna, D.; Mlinar, A.; Kong, X.Q.; Reimer, J.A.; Bell, A.T. *ACS Catal.* **2013**, 3, 348.
134. da Cruz, A.C.; Meireles, C. S.; Ribeiro, S.D.; Filho, G. R.; Assunção, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Zeni, M.; Polleto, P.; *Química Nova* **2011**, 34, 1
135. Zahmakıran, M.; Tonbul, Y.; Ozkar, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6541.
136. Kobayashi, S.; Miyamura, H. *The Chemical Record* **2010**, 10, 271
137. Zahmakıran, M.; Tonbul, Y.; Ozkar, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6541.
138. Mondloch, J. E.; Wang, Q.; Frenkel, A. I.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 28.
139. Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C.M.; Dupont, J. *J. Colloid and Interface Sci.* **2006**, 301, 193.
140. Fonseca, G. S.; Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A* **2006**, 248, 10.
141. Augustine, R. L. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Organic Chemist*, Marcel Dekker, New York, 1996.
142. Startsev, A.N.; Aleshina, G.I.; Aksenov, D.G.; Rodin, V.N.; *Kinet. Catal.* **1998**, 39, 363.
143. Startsev, A.N.; Zakharov, I.I.; Rodin, V.N.; Aleshina, G.I.; Aksenov, D.G. *Kinet. Catal.* **1998**, 39, 507.

144. Startsev, A.N.; Rodin, V.N.; Aleshina, G.I.; Aksenov, D.G. *Kinet. Catal.* **1998**, 39, 221.
145. Gates, B.C. *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992** cap.6.
146. Gual, A.; Godard, C.; Castillon, S.; Claver, C. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11499.
147. Lu, F. ; Liu, J.; Xu, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 857;
148. Lu, J. Liu and J. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 271, 6.
149. Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3263.
150. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P.F.P.; Texeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4738
151. Zhu, *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, 14, 1531.
152. Hei, H.; He, H.; Wang, R.; Liu, X.; Zhang, G.; *Soft Nanoscience Letters*, **2012**, 2, 34.
153. Umpierre, A.; Jesus, E.; Dupont, J. *ChemCatChem.* **2011**, 3, 1413.
154. Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4228.

## 7. ANEXOS

### 7.1 Trabalhos publicados em eventos durante o período de mestrado.

1. Quadros, C. C.; FARIA, V.W.; Schereen, C. W. **Atividade Antimicrobiana de Membrana de Quitosana/Carboximetilcelulose/Líquido Iônico/Nanopartículas de Prata**. In: XI Mostra de Produção Universitária (MPU), 2012. (Apresentação oral)
2. FARIA, V.W.; Quadros, C. C.; Schereen, C. W. **Refino Petroquímico utilizando membranas Poliméricas, Nanocatalisadores metálicos e Líquidos Iônicos**. In: XI Mostra de Produção Universitária (MPU), 2012. (Apresentação oral)
3. FARIA, V.W.; Schereen, C. W. **Síntese e caracterização de Nanopartículas de Irídio Suportadas em Membranas Poliméricas para Aplicação em Reações de Hidrogenação**. In: XIX Encontro de Química da Região Sul, Tubarão, SC 2012.
4. FARIA, V.W.; Schereen, C. W. **Uso de Método de Redução de Sais Metálicos para Síntese de Nanopartículas Metálicas de Irídio**. In: XII Mostra de Produção Universitária (MPU), 2013. (Apresentação Oral).
5. FARIA, V.W.; Brunelli, M. F.; Quadros, C. C.; Rangel, F. M.; Silva, C. S. T.; Monteiro, R.; Scheeren, C. W. **Nanopartículas de irídio suportadas em celulose: Síntese e caracterização**. In: 36° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia, SP.
6. Brunelli, M. F.; FARIA, V.W. Quadros, C. C.; Rangel, F. M.; Silva, C. S. T.; Monteiro, R.; Scheeren, C. W. **Nanopartículas de Pt(0) suportadas em sílica-gel modificada com líquido Iônico funcionalizado aplicadas em reações de hidrogenação**. In: 36° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia, SP.
7. Schereen, C. W.; FARIA, V. W.; Brunelli, M. F. **Iridium Nanoparticles Supported in Polymeric Membrane: New Material For Hydrogenation Reactions**. 17° Congresso Brasileiro de Catálise, VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado, RS
8. Quadros, C. C.; Ramos, G. A. A.; FARIA, V.W.; Schereen, C. W. **Nanopartículas de Ag(0) suportadas: Síntese, Caracterização e Estudos de Atividade Antimicrobiana**. 53° Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, RJ.

9. FARIA, V.W.; Quadros, C. C.; Ramos, G. A. A.; Schereen, C. W. **Aplicação de Nanocatalisadores de Pt e Ir em Reações de Hidrogenação de Compostos Orgânicos Insaturados**. 53° Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, RJ.
10. Ramos, G. A. A.; FARIA, V.W.; Quadros, C. C.; Schereen, C. W. **Síntese por Redução do Precursor Catalítico e Caracterização de Nanopartículas de Rh(0)**. 53° Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, RJ.

## **7.2 Participação em eventos durante o período do mestrado**

1. XI Amostra de Produção Universitária, **2012**, Rio Grande, RS.
2. Participação em banca intermediária na XII Amostra de Produção Universitária, **2013**, Rio Grande, RS.
3. 53° Congresso Brasileiro de Química, **2013**, Rio de Janeiro, RJ.
4. 36° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, **2012**, Águas de Lindóia, SP.
5. 17° Congresso Brasileiro de Catálise, VII Congresso de Catálise do Mercosul, **2013**, Gramado, RS.
6. Participação do minicurso “Catálise e Química Verde” no 36° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, **2013**, Águas de Lindóia, SP.
7. Participação do curso “Escola de Cinética e Catálise”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, **2013**.