

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**CATALISADORES DE RUTÊNIO E PLATINA EMPREGANDO LÍQUIDO
IÔNICO COMO AGENTE ESTABILIZANTE: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO
E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO PARCIAL DE
BENZENO**

Janine Rachel Viscardi

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, março de 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Janine Rachel Viscardi

**CATALISADORES DE RUTÊNIO E PLATINA EMPREGANDO LÍQUIDO
IÔNICO COMO AGENTE ESTABILIZANTE: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO
E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO PARCIAL DE
BENZENO**

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

Porto Alegre, março de 2016.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais foram devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2014 e março de 2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Laboratório de Catálise Molecular sob orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof Dra. Carla Weber Scheeren
Instituto de Química - FURG

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenutti
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dr. Ruth Hinrichs
Instituto de Geociências - UFRGS

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador - University of
Nottingham

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo apoio, amor incondicional e incentivo durante toda a minha vida.

Ao professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade de poder fazer parte do seu grupo de pesquisa, pela orientação e confiança ao longo desses anos.

Ao Dr. Gabriel Abarca Anjarí pelas discussões, pela ajuda na realização da parte experimental e pela ajuda nas caracterizações realizadas ao decorrer do trabalho.

Aos professores Dr. Daniel Baptista (IF) e Dr Fabiano Bernardi (IF) pelo auxílio e realização dos experimentos de EDX, RBS e XPS. Ao funcionário Otelo (IF) pelo auxílio e realização dos experimentos de DRX.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Dr. Graciane Marin, Dr. Gustavo Chacón, M.Sc. Gabriela Matiello, M.Sc. Kácris Matos, M.Sc. Leandro Luza, M.Sc. Marci Zanata e M.Sc. Nathália Simon pelas discussões científicas e cafés não tão científicos.

Aos “*mis amores*” Gustavo Bolzan, Greice Magalhães, Camila Rambor e Cristina Biehl por toda amizade, apoio e incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular pelo profissionalismo e apoio.

A todos que de alguma forma incentivaram e se fizeram presente nesse período da minha carreira.

Aos professores da banca examinadora por terem aceitado o convite para discutir este trabalho.

A Capes pelo auxílio financeiro.

MEU MUITO OBRIGADA!

TRABALHOS GERADOS

SERNA, J. P.; VISCARDI, J. R.; ADAMSKI, J. ; GOZALBO, A. G.; BAPTISTA, D. L.; DUPONT, J. ; SALLES, B. R.; NOVAK, M. A. Magnetic Properties of FePt and CoPt Nanoparticles Prepared in Imidazolium Ionic Liquids. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

SERNA, J. P.; VISCARDI, J. R.; SALLES, B. R.; NOVAK, M. A.; ADAMSKI, J. ; GOZALBO, A. G.; DUPONT, J.; BAPTISTA, D. L.; Magnetic Properties of FePt and CoPt Nanoparticles Prepared in Imidazolium Ionic Liquids. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

RESUMO

Nanopartículas (NPs) de platina e rutênio (*Alloy* e *Core-Shell*), estabilizadas pelo líquido iônico (LI) hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆), foram sintetizadas por método químico. Esses catalisadores foram caracterizados através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS - sigla em inglês). De acordo com os dados obtidos, as NPs sintetizadas em LI se mantiveram efetivamente distribuídas e estabilizadas. Essas NPs foram catalisadores ativos para hidrogenação parcial de benzeno, e dependendo o arranjo das NPs metálicas, isto é, *Alloy* ou *Core-Shell* apresentaram diferentes comportamentos catalíticos. As NPs Pt-Ru, com diâmetro médio de 2,5 nm, atingiram números de *turnover* (TON) de até 271 com uma frequência de *turnover* (TOF) de 0,25 min⁻¹, enquanto que NPs Ru@Pt, com diâmetro médio de 2,4 nm, atingiram TON de até 755 e TOF de 0,68 min⁻¹.

ABSTRACT

Nanoparticles (NPs) of platinum and ruthenium (*Alloy* and *Core-Shell*), stabilized by ionic liquid (IL) 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMI.PF₆) were synthesized by chemical methods. These catalysts were characterized by the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). According to the data obtained NPs synthesized in IL remained effectively distributed and stabilized. These NPs are active catalysts for the partial hydrogenation of benzene and depending on the arrangement of metal in NPs surfaces, i.e., *Alloy* or *Core-Shell* had different catalytic behavior. NPs Pt-Ru, with an average diameter of 2.5 nm reached turnover number (TON) of up to 271 and a turnover frequency (TOF) of 0.25 min⁻¹ while Ru@Pt NPs, with a mean diameter of 2.4 nm, reached TON of up to 755 and TOF of 0,68 min⁻¹.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Líquidos iônicos.....	18
2.1.1 Líquidos iônicos como agente estabilizante de nanopartículas.....	20
2.2 Nanopartículas metálicas	22
2.3 Nanopartículas bimetálicas	22
2.4 Hidrogenação parcial de benzeno catalisada por nanopartículas bimetálicas de rutênio e platina em líquidos iônicos	24
3. OBJETIVOS	29
3.1 Objetivo geral	29
3.2 Objetivos específicos	29
4. PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 Considerações Gerais.....	30
4.2 Síntese de líquido iônico hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio.....	31
4.2.1 Síntese de metanossulfonato de <i>n</i> -butila.....	31
4.2.2 Síntese de metanossulfonato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI.CH ₃ SO ₃)	32
4.2.3 Síntese de hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI.PF ₆)	32
4.3 Síntese do precursor.....	33
4.4 Síntese de nanopartículas bimetálicas.....	33
4.4.1 Síntese de Pt-Ru	33
4.4.2 Síntese de Ru@Pt.....	34
4.4.3 Isolamento de NPs	34
4.5 Caracterização de nanopartículas Pt-Ru e Ru@Pt.....	34
4.5.1 Difração de Raios X (DRX).....	35
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	35
4.5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS).....	35
4.6 Testes catalíticos	35
4.6.1 Hidrogenação de benzeno catalisada por Pt-Ru.....	35
4.6.2 Hidrogenação de benzeno catalisada por Ru@Pt	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 Síntese de líquido iônico hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio.....	37
5.2 Síntese de nanopartículas	38

5.3 Caracterização de nanopartículas Pt-Ru e Ru@Pt.....	40
5.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	40
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	42
5.3.3 Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) 45	
5.4 Hidrogenação parcial de benzeno	49
6. CONCLUSÕES.....	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
8. APÊNDICES.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS

LI: Líquido iônico

NP: Nanopartícula

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

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

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

Ru@Pt: *Core-Shell* (Caroço-Casca)

Pt-Ru: *Alloy* (Liga)

RBS: *Rutherford Backscattering Spectrometry* (Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford)

DRX: Difração de Raios X

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

RMN ¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

EDX: Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia

XPS: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS))

CG: Cromatografia Gasosa

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

CG-MS: Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas

TON: *Turnover Number* (Número de *Turnover* ou de rotação)

TOF: *Turnover Frequency* (Frequência de *Turnover* ou rotação)

E_f: Energia incidente

fcc: Cúbico de face centrada

hcp: Hexagonal compacta

u.a: Unidades arbitrárias

CHA: Ciclohexano

CHE: Ciclohexeno

1,3-CHD: Ciclohexadieno

Conv.: Conversão

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Líquidos iônicos da primeira, segunda e terceira geração.	18
Figura 2. Espécies catiônicas disponíveis para sínteses de LIs.	19
Figura 3. Espécies aniônicas disponíveis para sínteses de LIs.	19
Figura 4. Arranjo tridimensional do cátion 1-etil-3-metilimidazólio associado ao ânion tetraédrico e aos canais formados. ¹⁶	21
Figura 5. Representação das estruturas a) caroço-casca b) <i>liga</i>	23
Figura 6. Calores de hidrogenação.	26
Figura 7. Mecanismo de hidrogenação proposto por Horiuti e Polanyi. ⁸⁸	26
Figura 8. Mecanismo proposto em 1974. ¹³	27
Figura 9. Estruturas dos LIs BMI.CH ₃ SO ₃ e BMI.PF ₆	37
Figura 10. RMN ¹ H do BMI.CH ₃ SO ₃	37
Figura 11. RMN ¹ H do BMI.PF ₆	38
Figura 12. RBS das NPs Pt-Ru e Ru@Pt.	39
Figura 13. Picos experimentais e simulados para amostras de NPs Pt-Ru.....	41
Figura 14. Difratoograma experimental para amostras de NPs Ru@Pt.....	41
Figura 15. Difratoogramas teóricos de Pt e de Ru.	42
Figura 16. Distribuição do diâmetro médio, MET e microscopia de alta resolução das NPs Pt-Ru.	43
Figura 17. Microscopia de transmissão de alta resolução para <i>liga</i> com distância interplanar visível de 2,31 Å.....	43
Figura 18. Distribuição do diâmetro médio, MET e microscopia de alta resolução das NPs Ru@Pt.....	44
Figura 19. Microscopia de transmissão de alta resolução para caroço-casca com distância interplanar visível de 2,14 Å.	44
Figura 20. Perfil de distribuição de átomos em uma NP Pt-Ru.....	45
Figura 21. Perfil de distribuição de átomos em uma NP Ru@Pt.	45
Figura 22. Espectros de XPS para região Pt 4f presente nas NPs.	46
Figura 23. Espectros de XPS para região Ru 3d presente nas NPs Pt-Ru.....	47
Figura 24. Espectro de XPS para região Pt 4f das NPs Ru@Pt.	48
Figura 25. Espectro de XPS para região Ru 3d das NPs Ru@Pt.	48
Figura 26: Curvas de TON por tempo para a hidrogenação parcial de benzeno com os catalisadores Pt-Ru (■) e Pt@Ru (●).....	50

Figura 27. Curvas de seletividade dos produtos parciais por conversão de benzeno com os catalisadores Pt-Ru (■) e Ru@Pt (●).....	50
Figura 28. Curvas de conversão para a hidrogenação de 1,3-CHD com os catalisadores Pt-Ru (■) e Ru@Pt (●).....	52
Figura 29: CG-MS do benzeno - teórico (a) e experimental (b) - obtido da reação de hidrogenação de benzeno.....	63
Figura 30: CG-MS do ciclohexeno - teórico (a) e experimental (b) – obtido da hidrogenação de benzeno.....	63
Figura 31: CG-MS do 1,3-ciclohexadieno - teórico (a) e experimental (b) – obtido da hidrogenação de benzeno.....	64
Figura 32: CG-MS do ciclohexano - teórico (a) e experimental (b) – obtido da hidrogenação de benzeno.....	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Resultados catalíticos para NPs monometálicas de Pt e Ru.	28
Tabela 2. Teores de rutênio no processo de isolamento das NPs.	40
Tabela 3. Resultados para análises de XPS para NPs Ru@Pt e PtRu.	49
Tabela 4. Valores de seletividade para NPs Pt-Ru.	51
Tabela 5. Valores de seletividade para NPs Ru@Pt.	51
Tabela 6. Resultados catalíticos obtidos com catalisadores sintetizados.	51
Tabela 7. Resultados catalíticos obtidos na hidrogenação de 1,3-CHD.	52

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Síntese de metanosulfonato de <i>n</i> -butila.....	32
Esquema 2.	Síntese de (BMI.CH ₃ SO ₃).....	32
Esquema 3.	Síntese de (BMI.PF ₆).....	33
Esquema 4.	Síntese de Pt ₂ (dba) ₃	33

1. INTRODUÇÃO

Sais fundidos ou líquidos iônicos são compostos líquidos que apresentam estruturas cristalinas iônico-covalente. Os LIs apresentam pressões de vapores muito baixas, alta estabilidade química e térmica, e baixas viscosidades.¹ Devido à possibilidade de combinações entre os mais variados cátions e ânions podem ser empregados em sínteses orgânicas,² eletrólitos³ catálise¹, entre outros.

Na catálise, os LIs (principalmente os derivados do cátion imidazólio) podem desempenhar a função de agente estabilizantes de catalisadores metálicos evitando a aglomeração deles e permitindo assim a síntese de nanopartículas (NPs) metálicas com forma e tamanho bem definidos.⁴ NPs de metais de transição podem ser preparadas através da redução ou decomposição de compostos organometálicos até o estado de valência zero utilizando hidrogênio como agente redutor ou através de deposição de metal sob um líquido ou sólido (*Magnetron Sputtering*).

NPs metálicas por apresentarem tamanho na ordem de nanômetros possuem propriedades únicas, tais como magnéticas, térmicas, catalíticas, entre outras, elas estão atraindo a atenção da comunidade científica, pois prometem auxiliar no desenvolvimento de novas tecnologias.⁵ Elas podem ser compostas por dois diferentes metais, NPs bimetálicas que ao serem combinados promovem mudanças nas propriedades das nanopartículas de seus metais homólogos favorecendo o efeito sinérgico do nanomaterial em questão. Ao modificar os componentes, as morfologias e as propriedades físicas, a performance química também poderá ser melhorada com êxito.⁶

As propriedades superficiais e estruturais desses sistemas têm permitido que as NPs metálicas estabilizadas em LIs sejam empregadas em processos como: eletrocatalisadores em células a combustível,⁷ biossensores,⁸ ozonização de efluentes industriais,⁹ produção de hidrocarbonetos através de processo Fischer-Tropsch¹⁰ e hidrogenação de arenos.¹¹ Os LIs além de promoverem a estabilidade das NPs, influenciam na reatividade, através de modificações na atividade catalítica e na seletividade para um determinado produto.¹²

A reação de hidrogenação parcial de benzeno a ciclohexeno é uma reação muito importante industrialmente. O ciclohexeno obtido é destinado à produção de diversas moléculas tais como ácido adípico e a caprolactama destinadas para produção do Nylon-

6 e do Nylon-66^{13, 14} além disso, esta reação também é utilizada para a redução do teor de aromáticos em combustíveis.

A primeira planta industrial de produção de ciclohexeno a partir de benzeno foi projetada pela companhia japonesa *Asahi* em 1990.¹⁵ A partir do momento que esse processo industrial se estabeleceu o número de pesquisas, publicações e patentes relacionados a esse tema aumentou consideravelmente. Contudo, o projeto da *Asahi* empregava uma quantidade significativa de aditivos, o que conseqüentemente acarretou uma acumulação desses sais inorgânicos nas instalações ocorrendo uma perda de eficiência ao longo do processo.

A busca por substitutos para os compostos utilizados promoveu o avanço de diversos sistemas catalíticos baseados em aditivos orgânicos, ligas metálicas, solventes orgânicos, entre outros. Uma das classes que vem chamando atenção para ser aplicada como sistema catalítico na hidrogenação parcial de benzeno baseia-se no uso de LIs associados às NPs metálicas.¹⁶

Dentro deste contexto, este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de NPs bimetálicas de rutênio e platina obtidas por método químico e estabilizadas por LI hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆), assim como o estudo das suas propriedades catalíticas em reações de hidrogenação parcial de benzeno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Líquidos iônicos

Devido a uma maior consciência ambiental mundial, a indústria química passa por uma considerável pressão para substituir os compostos orgânicos voláteis que são utilizados como solventes em síntese orgânica. Isso se deve a toxicidade e/ou propriedades perigosas de muitos solventes combinadas com as graves consequências ambientais.¹⁷

Os líquidos iônicos (LIs), genericamente, são sais fundidos que apresentam ponto de fusão inferior a 100 °C, além disso, são compostos que apresentam estrutura iônico covalente.¹⁸ O primeiro a tratar sobre esse tema foi Paul Walden em 1914, mas foi apenas na década de 90 que os LIs ganharam uma maior atenção da ciência.¹⁹ Os LIs pode ser dividido em três gerações: a primeira fase compreende a década de quarenta, na qual foram sintetizados os cloro-aluminatos. A segunda geração de LIs abrange os da década de noventa, na qual foram investigados LIs estáveis ao ar e a umidade, por fim, a terceira geração contempla os LIs funcionalizados, ou seja, desenvolvidos para uma aplicação específica^{17, 20}(Figura 1).

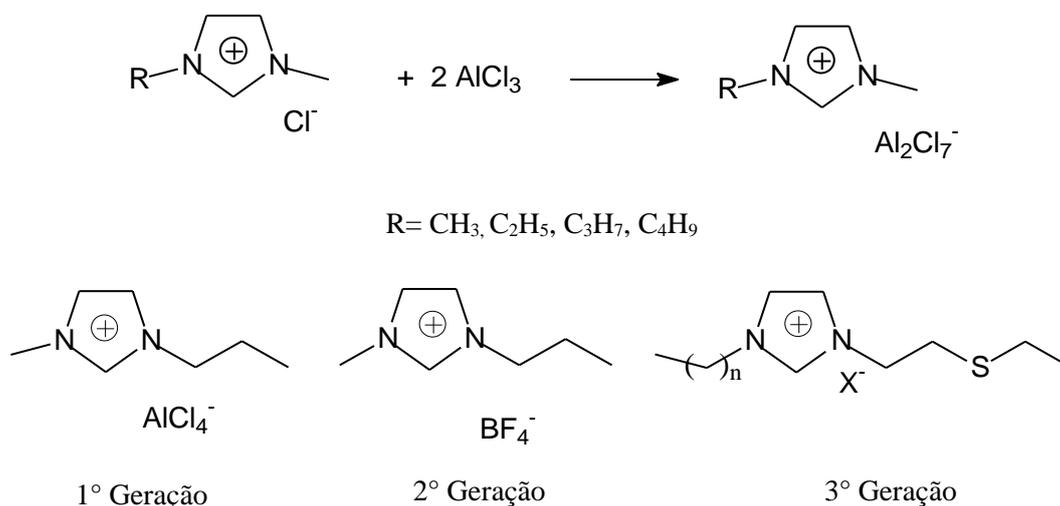
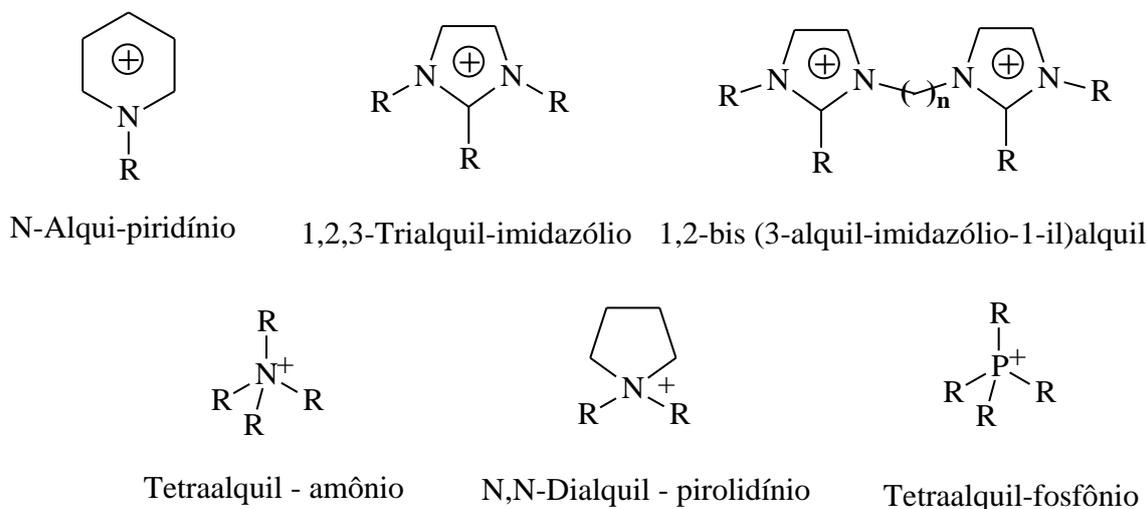


Figura 1. Líquidos iônicos da primeira, segunda e terceira geração.

Inicialmente, eles foram amplamente empregados na área da eletroquímica para deposição de metais,²¹ posteriormente, começaram a ser utilizados como solventes em reações de catálise, em sínteses orgânicas,³ como eletrólitos em células a combustíveis, como suporte para imobilização de enzimas,²² entre outros.

Os LIs possuem uma vasta gama de aplicações devido as suas propriedades físico-químicas que variam significativamente graças às possíveis combinações entre cátions e ânions; o que os torna versáteis e facilmente modificáveis conforme a aplicação visada.^{23,24} Os cátions orgânicos utilizados com mais frequência são o tetraalquilamônio, fosfônio ou heteroaromáticos como 1,3-di(alquil)-imidazólio, 1,2,3-tri(alquil)imidazólio e N- alquil-piridínio que podem ser combinados com ânions orgânicos e inorgânicos, tais como Cl^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3COO^- , SbF_6^- , $\text{N}(\text{Tf})_2^-$. As estruturas das espécies catiônicas e aniônicas são mostradas nas Figuras 2 e 3, respectivamente.



Geralmente, R = Me, Et, ⁿPr e ⁿBu

Figura 2. Espécies catiônicas disponíveis para sínteses de LIs.

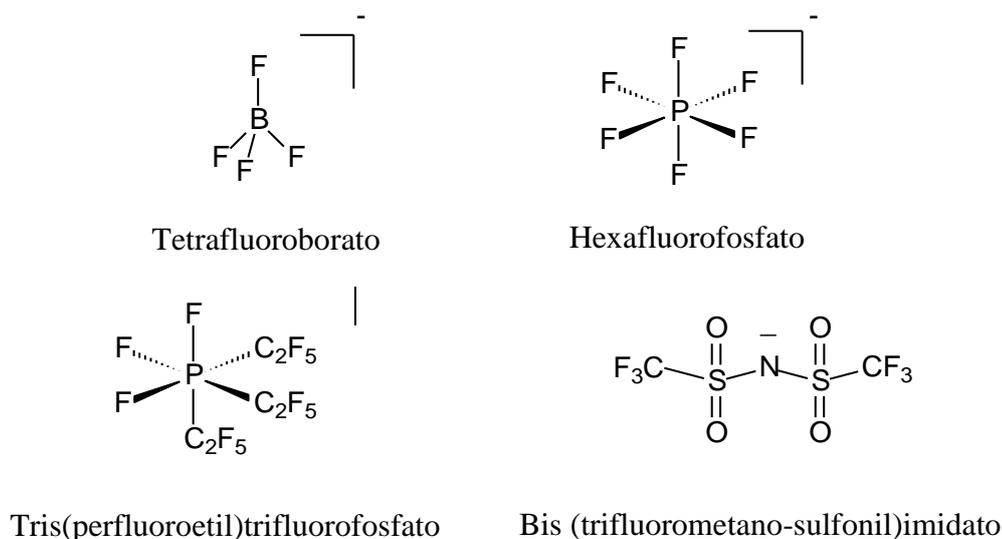


Figura 3. Espécies aniônicas disponíveis para sínteses de LIs.

As características particulares dos LIs é decorrente do fato deles serem formados inteiramente por espécies iônicas que interagem eletrostaticamente, essas peculiaridades são: pressão de vapor praticamente nula, não inflamabilidade, boa estabilidade térmica, elevada densidade e imiscibilidade com alguns solventes orgânicos (por exemplo, os alcanos), alta solubilidade de gases como: H₂, CO e O₂, o que torna os LIs atraentes para utilização como solventes em processos catalíticos, além disso, muitas vezes são compostos de ânions fracamente coordenantes, por exemplo, BF₄⁻ e PF₆⁻.²⁵

Alguns LIs apresentam interações do tipo ligação de hidrogênio a qual foi relatada pela primeira vez em 1986.²⁶ Em 2014, Methews *et al* observou também interações do tipo π - π *stacking* em anéis aromáticos das seguintes estruturas cristalinas: [C₂C₁im][NO₃], [C₂C₁im]₂[SO₄]-H₂O, [C₁C₁im][OTf] e [C₁C₁im][N(Tf)₂], esta ocorrência confere uma organização supramolecular que pode influenciar na síntese dos materiais nesses meios.²⁷

Distintos grupos podem compor as ramificações do anel imidazólio e a escolha dependerá da aplicação desejada. Para síntese e estabilização de NPs, as posições mais utilizadas são 1 e 3, e comumente emprega-se radicais como metil, etil e *n*-butil. Um dos cátions mais utilizados para estabilização de nanopartículas é o BMI (1-*n*-butil-3-metilimidazólio) o qual é obtido por métodos bem estabelecidos.²⁸ A escolha dos grupos é importante uma vez que eles são determinantes na extensão dos domínios polares e apolares do LI (organização supramolecular), na qual ocorre a formação das NPs, além disso, os LIs exercem influência no tamanho das mesmas.¹⁶

2.1.1 Líquidos iônicos como agente estabilizante de nanopartículas

NPs podem ser estabilizadas através da utilização de agentes estabilizantes que são capazes de proporcionar proteção estérica e eletrônica na obtenção de nanopartículas metálicas, essas espécies além de contribuírem no controle do diâmetro²⁹ influenciam nas propriedades de superfície das NPs.³⁰ A atividade catalítica e a seletividade dependem não apenas dos diferentes tipos de locais ativos, mas também da concentração de metais e do tipo de agentes utilizados.³¹

Sais de amônio quaternário são uma das classes mais populares e investigadas para utilização como agentes estabilizantes de NPs de metais de transição.³² LIs derivados do imidazólio diferem dos sais clássicos pois possuem estruturas pré-organizadas principalmente devido às ligações de hidrogênio direcionadas.¹⁶

Em particular, a organização estrutural dos sais 1,3-dialquilimidazólio mostra uma tendência típica: eles formam no estado sólido uma extensa rede de cátions e ânions unidos por ligações de hidrogênio.^{33, 34} A unidade monomérica sempre consiste em um cátion imidazólio cercado por pelo menos três ânions e, por sua vez cada ânion é rodeado por pelo menos três cátions imidazólio. O arranjo tridimensional dos líquidos iônicos imidazólio é geralmente formado por meio de anéis de cadeias imidazólio que gera canais em que os ânions normalmente estão arranjados como cadeias,³⁵ conforme é possível observar na Figura 4.

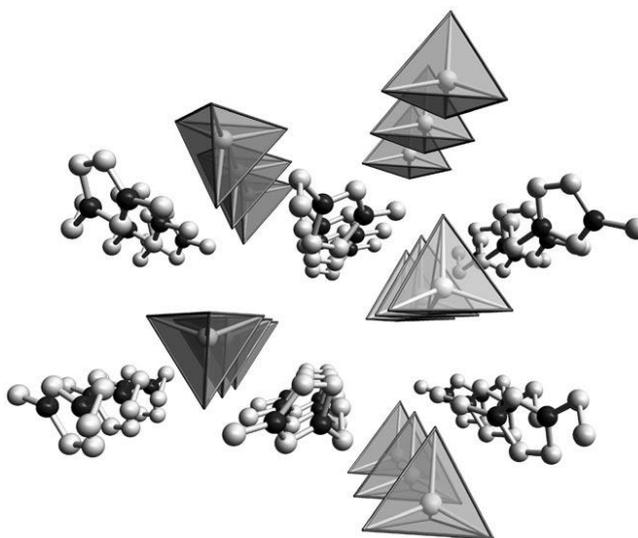


Figura 4. Arranjo tridimensional do cátion 1-etil-3-metilimidazólio associado ao ânion tetraédrico e aos canais formados.¹⁶

Resumidamente, LIs com anéis imidazólio possuem um sistema de ligações de hidrogênio, conseqüentemente são altamente estruturados (fluido supramolecular). As estruturas dos LIs são adaptáveis para muitas espécies, sendo assim, podem fornecer regiões hidrofóbicas ou hidrofílicas^{36, 37} e uma elevada polarizabilidade direcional. Estas são algumas das vantagens dos LIs derivados de imidazólio sob os agregados iônicos clássicos.

Esse tipo de organização estrutural pode ser usado como “condutor entrópico” facilitando a síntese de estruturas nanoescalares bem definidas e ordenadas.³⁸ NPs sintetizadas e estabilizadas na presença de líquidos iônicos são eficientes catalisadores para reações de hidrogenação de arenos. As propriedades catalíticas (atividade e seletividade) destas NPs metálicas solúveis indicam que eles possuem uma pronunciada área superficial (multi-locais) em vez de um único tipo de sítio catalítico. Em outros casos, as nanopartículas metálicas não são estáveis e tendem a agregar ou aglomerar.³⁹

A principal vantagem da utilização de NPS de metal imobilizadas em LIs é a possibilidade de recuperação do catalisador possibilitando a sua reutilização em outros ciclos da reação sem a perda significativa de eficiência catalítica. Esse fato permite que estes sistemas sejam amplamente utilizados em diferentes reações de hidrogenação¹⁰ e reações de acoplamento C-C.⁴⁰

2.2 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas com pequenos diâmetros e uma distribuição de tamanho pouco variável tem recebido atenção em estudos científicos e aplicações industriais, devido às suas propriedades únicas resultante da sua grande relação área de superfície / volume.⁴¹ Principalmente aquelas na faixa de 1 a 10 nm de diâmetro têm atraído atenção significativa da comunidade de ciência dos materiais e prometem desempenhar um papel importante no desenvolvimento de novas tecnologias.⁴² Elas exibem propriedades físicas únicas que dão origem a muitas aplicações potenciais em áreas como a óptica,^{43, 44} luminescência,^{45, 46} eletrônica,^{47, 48} catálise,^{49, 50} energia solar,^{51, 52, 53} e biomedicina.^{54, 55, 56, 57}

NPs de metais de transição são apenas cineticamente estáveis, sendo que as dissolvidas livremente em solução devem ser estabilizadas a fim de impedir a aglomeração, pois esse processo é termodinamicamente favorecido.^{4, 58} Para prevenir a agregação, as NPs devem ser estabilizadas através de espécies como polímeros,⁵⁹ sais de amônio quaternário ou surfactantes⁶⁰ que são capazes de promover a proteção eletrônica e/ou estérica na superfície.

Geralmente, NPs de metais de transição preparadas em LIs são usados como catalisadores coloidais para reações bifásicas líquido-líquido ou catalisadores suportados em materiais sólidos.⁶¹ Estes sistemas multifásicos permitem uma fácil separação dos produtos e do catalisador, além de permitir reciclagem de NPs sem qualquer perda significativa de atividade durante a reação.

2.3 Nanopartículas bimetálicas

Nanopartículas bimetálicas são compostas por dois diferentes metais apresentam padrão de mistura, geometria, sequência química e, conseqüentemente, apresentam funções específicas.^{62, 63} Na maiorias das vezes o desempenho delas supera o das nanopartículas de seus homólogos monometálicos devido aos efeitos sinérgicos dos nanomateriais.⁶⁴ Ao alterar seus componentes, suas morfologias e suas propriedades

físicas a performance química pode ser modificadas com êxito; por isso este tipo de síntese e o estudo da natureza das propriedades físico-químicas destes materiais tornou-se o principal foco de muitos pesquisadores.^{65,66}

NPs bimetálicas possuem estruturas complexas e pode ser sintetizadas de várias formas. Elas podem ser facilmente preparadas através da decomposição controlada de compostos organometálicos em estado de oxidação zero como $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ ⁶⁷ [Tris(di(benzilideno)acetona)dipaládio (0)]⁶⁷, $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$,⁶⁸ [Bis(2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutênio (II)] ou $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ [Bis(1,5-ciclooctadieno)níquel (0)] dispersados em LI; da redução (geralmente com H_2) de compostos de metal de transição como $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ⁶⁹ [acetilacetonatopaládio (II)], $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ [di(cloreto) de bis(1,5-ciclooctadieno)diirídio (I)], RhCl_3 (cloreto de ródio),⁷⁰ e RuO_2 (óxido de rutênio)⁷¹ dispersados em LIs.

De acordo com mistura realizada com dois metais diferentes, três tipos principais de estruturas podem ser obtidos para NPs bimetálicas: caroço / casca, heteroestrutura ou intermetálica e liga.^{72,73} No processo de formação de estrutura de caroço / casca, muitas vezes um tipo de íon metálico é reduzida primeiro compondo o caroço, enquanto o outro metal crescerá como uma casca em torno do caroço já formado. Já as ligas pertencem a um grupo totalmente diferente da estrutura caroço-casca. As ligas são misturas de dois metais, na qual as ligações metal-metal são predominantes, como é mostrado na Figura 5. A diferença entre estes grupos pode ser determinada através de Difração de Raios X (DRX), ou seja, identificando as fases cristalinas das amostras. No difratograma das NPs *Core-Shell*, observa-se uma superposição dos dois componentes devido a região de baixa cristalinidade entre a casca e o caroço, enquanto que, para as ligas, os picos característicos dos metais envolvidos desaparecem e novas reflexões de Bragg podem ser observadas, indicando assim que novos materiais foram formados.⁷⁴

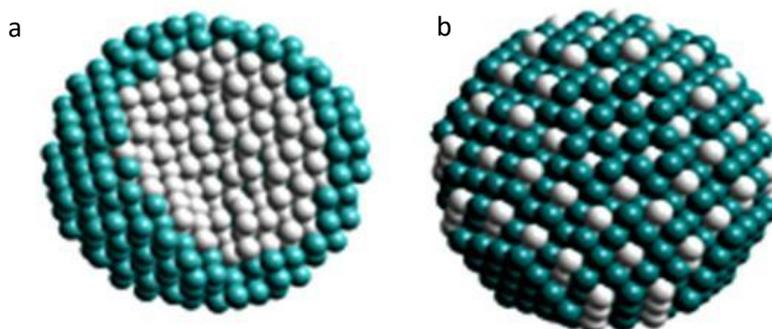


Figura 5. Representação das estruturas a) caroço-casca b) liga.

As propriedades catalíticas dos catalisadores de um determinado metal podem ser fortemente alteradas pela adição de um segundo metal. Como por exemplo, catalisadores de platina, na qual a adição de Rutênio melhora substancialmente o desempenho catalítico na oxidação eletroquímica de combustíveis contaminados por monóxido de carbono.^{75, 76, 77}

Algumas explicações têm sido dadas para o porquê a adição do segundo metal melhora o desempenho catalítico do sistema, tais como: (1) a mudança morfológica dos *clusters* de Pt faz com que este metal seja mantido em um estado de alta dispersão^{78, 79} (2) o sistema pode converter espécies que envenenam o sistema catalítico em compostos não nocivos para a reação⁸⁰ (3) pode auxiliar em mudanças das propriedades eletrônicas e características geométricas da Pt a fim de minimizar a adsorção de espécies que agem como veneno sobre Pt⁸¹ (4) a associação de outro metal a Pt, poderá modificar as propriedades catalíticas, pelo fato deste metal ser muito ativo e pouco seletivo, e a adição de um segundo metal pode favorecer a seletividade.⁸²

Sendo assim, o controle químico é essencial, principalmente para NPs bimetálicas, uma vez que para aplicação em catálise é imprescindível poder estimar a extensão da interação bimetálica, unindo os melhores e mais eficientes métodos de síntese com possíveis ferramentas de caracterização para definir precisamente suas composições químicas. Dentre as técnicas empregadas pode-se citar: Difração de Raios X (DRX) na qual a natureza cristalina do material pode ser determinada, além de ser possível calcular o diâmetro médio, por meio da equação *Scherrer* usando refinamento *Rietveld*. Além desta técnica utiliza-se Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) destinada para o estudo da superfície, além de determinar todos os átomos presentes na superfície da amostra e, por fim, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), é empregada para determinar a forma e o diâmetro médio das NPs.

2.4 Hidrogenação parcial de benzeno catalisada por nanopartículas bimetálicas de rutênio e platina em líquidos iônicos

Apesar da importância da reação de hidrogenação total de benzeno, nas últimas décadas as pesquisas em torno da hidrogenação parcial vêm se intensificado. A hidrogenação de benzeno a ciclohexeno (CHE) é conhecida há mais de 100 anos. No entanto, apenas em 1957 que Anderson *et al* identificaram esse produto na hidrogenação

do benzeno.⁸³ Desde então, a reação de hidrogenação parcial do benzeno com obtenção de produtos com baixos graus de conversão foi relatado por vários pesquisadores.⁸⁴

A versatilidade de uso da cicloolefina impulsionou os esforços de investigação para melhorar o desempenho do sistema catalítico ao longo da década seguinte. O processo em questão apresenta interesses econômicos e ambientais, uma vez, que proporciona uma rota sintética alternativa para o nylon, evitando operações unitárias dispendiosas.¹⁴

Entretanto, as condições termodinâmicas e cinéticas não favorecem a obtenção de cicloolefinas sob as condições normalmente empregadas na reação de hidrogenação total de benzeno. Assim, diversas formas para favorecer a formação dos produtos parciais e do totalmente hidrogenado foram estudadas. Como alternativa pode-se utilizar sistemas multifásicos do tipo “fase orgânica/ fase aquosa/ catalisador sólido” onde os metais empregados são rutênio e zinco; também como alternativa aditivos como óxidos e sais de metais de transição podem ser empregados.¹⁵

Supõe-se que a hidrogenação de benzeno ocorrerá em etapas, ou seja, a coordenação do aromático a superfície do metal, seguida de uma redução de 1,3-ciclohexadieno (CHD) a CHE e finalmente o produto termodinâmico, ciclohexano (CHA). A hidrogenação de benzeno a 1,4-CHD e 1,3-CHD ainda é um desafio. Todavia a presença desses dienos foi identificada como intermediários durante a desidrogenação e hidrogenação de ciclohexeno usando Pt (111) mediante a utilização da técnica de espectroscopia vibracional via soma de geração de frequência. É importante salientar que durante a desidrogenação e hidrogenação ambos dienos foram detectados como espécies intermediárias.⁸⁵

Neste sentido, observa-se que NPs de Ru estabilizadas por LIs são catalisadores muito eficazes e seletivos para a hidrogenação parcial do benzeno para CHE, porém, ainda não foi detectado CHDs.⁶⁷ Portanto, é de interesse investigar a hidrogenação parcial de benzeno a CHD através do controle eletrônico e geométrico de NPs de Ru e Pt estabilizadas por LIs considerando que a formação de CHDs a partir de benzeno é observada nos primeiros instantes da reação de hidrogenação.

A hidrogenação de arenos é mais difícil do que a de olefinas simples, já que a energia de estabilização da ressonância é perdida durante a hidrogenação. Ou seja, do ponto de vista termodinâmico, a hidrogenação parcial de benzeno não é favorecida uma vez que o cicloalcano é de pelo menos 120 kJ.mol^{-1} mais estável do que o ciclohexeno em termos de energia livre de Gibbs. Na Figura 6 é possível observar os calores de

hidrogenação parcial do benzeno e os possíveis produtos formados a 25 °C. Além disso, é possível observar que a entalpia do sistema facilita a formação de um produto totalmente hidrogenado.⁸⁶

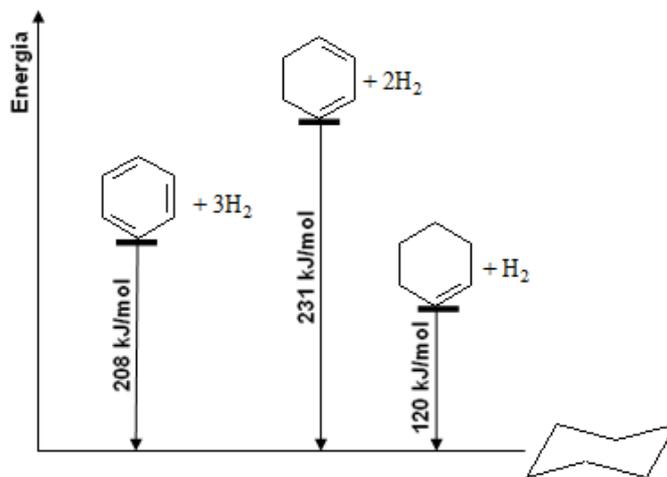


Figura 6. Calores de hidrogenação.⁸⁷

Horiuti e Polanyi, em 1934, foram os primeiros a propor um mecanismo detalhado da hidrogenação do benzeno sobre uma superfície metálica. Para os pesquisadores, o benzeno está adsorvido na superfície do catalisador e a hidrogenação ocorre em duas etapas pela ação de hidrogênio dissociado, o qual também está adsorvido na superfície, conforme é possível observar na Figura 7.⁸⁸

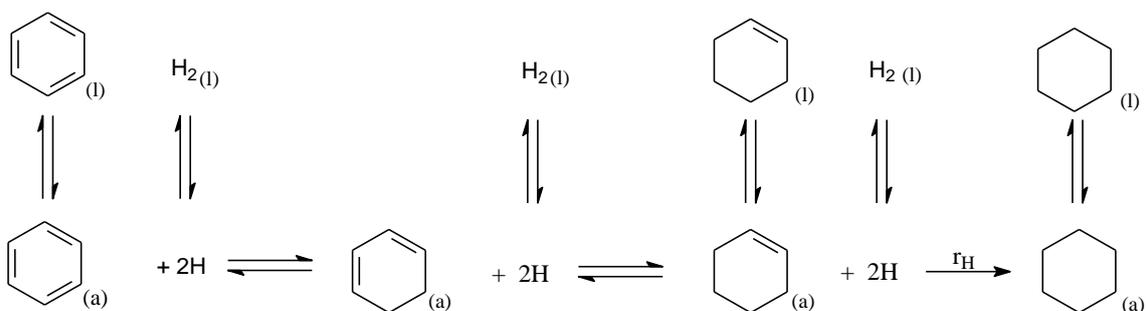


Figura 7. Mecanismo de hidrogenação proposto por Horiuti e Polanyi.⁸⁸

Outro mecanismo proposto em 1974 foi baseado na observação de areno lábil e na troca que ocorre no número de complexos metal-areno. Este mecanismo pode ser aplicado para qualquer areno que interaja com mais de um centro metálico, ou seja, *cluster*, nanopartículas ou superfície de metal, como mostra a Figura 8.⁸⁹ Assim os pesquisadores analisaram os modos de coordenação de arenos em vários centros metálicos. Um modo comum de coordenação em *clusters* químicos é $\mu_3 - \eta^2: \eta^2: \eta^2$

relatado também para a superfície do metal, contudo a adição de um hidrogênio sobre uma ligação dupla resultará em $\mu_3 - \eta^2: \eta^2$:dienu, além deste composto, a reação conduzirá a um alceno.⁹⁰

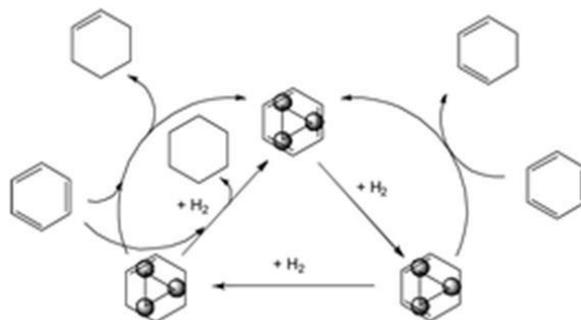


Figura 8. Mecanismo proposto em 1974.¹³

Alguns pesquisadores propuseram a existência de uma rota direta para a hidrogenação de benzeno a CHE.⁹¹ No entanto, estudos realizados na década de 90 com catalisadores de rutênio suportados demonstraram que seletividade em relação à CHE se aproxima da unidade para conversões muito baixas, esta pesquisa descartou a possibilidade da hidrogenação de benzeno ocorrer em uma única etapa.⁹²

Estudos recentes reportam a obtenção de pequenas quantidades de CHE a partir da utilização de NPs não suportadas em LIs.^{62, 93} O primeiro trabalho na qual foi empregado LIs e que a capacidade de hidrogenação parcial do benzeno apresentou conversão efetiva foi realizado em 2004.⁷⁰ Nesta pesquisa empregou-se NPs de Ru, de diâmetro de 2,6 nm, obtidas a partir da decomposição de Bis (2-metilalil) (1,5-ciclooctadieno)rutênio (II) em condições de catálise bifásica utilizando BMI.PF₆ atingiram-se seletividades de até 40% a baixas conversões (Ca.1%). Ainda que, a conversão a CHE pareça baixa, o sistema catalítico não empregou nenhum aditivo, apenas LI foi usado como solvente da reação. Além disso, este sistema usa condições de temperatura e pressão menos drásticas que o empregado usualmente.

Os valores de seletividade reportados resultam devido à diferença de solubilidade das espécies benzeno e CHE em BMI.PF₆. A solubilidade da olefina em LI é pelo menos 4 vezes inferior a do aromático. Devido a isso, o produto parcialmente hidrogenado seria “extraído” pela fase do LI ao longo do processo através do efeito de acesso seletivo aos sítios ativos favorecidos pela transferência de massa. Outro estudo também baseado em NPs de Ru (0) preparadas através de redução *in situ* de RuO₂, sob condições brandas (75 °C e pressão de hidrogênio de 4 atm) estabilizadas por BMI.BF₄

apresentou uma seletividade de 65% a CHE.⁷⁰ NPs de Pt apresentaram elevada atividade para a formação de produto total de hidrogenação, Tabela 1.⁶⁶

Tabela 1. Resultados catalíticos para NPs monometálicas de Pt e Ru.

Catalisador	LI	T (°C)	P(bar)	Conver. (%)	TON	TOF (h⁻¹)
Ru-NP	BMI.PF ₆	75	6	73	365	20
Ru-NP	BMI.BF ₄	120	4	65	150	9
Pt-NP	BMI.PF ₆	75	4	46	110	11

Catálise utilizando NPs monometálicas em reações de hidrogenação de benzeno.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar nanopartículas bimetálicas usando diferentes rotas sintéticas a fim de investigar e comparar a ação de NPs Ru@Pt e Pt-Ru, empregando o LI BMI.PF₆ como agente estabilizante, em reações de hidrogenação parcial de benzeno.

3.2 Objetivos específicos

- i. Síntese e caracterização do LI BMI.PF₆;
- ii. Preparação de nanopartículas bimetálicas de rutênio e platina (caroço-casca e liga) utilizando o LI BMI.PF₆ como agente estabilizante;
- iii. Caracterização dos catalisadores bimetálicos através de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios X;
- iv. Estudo das propriedades catalíticas desses sistemas em reações de hidrogenação parcial de benzeno.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Considerações Gerais

A síntese do LI hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) foi realizada seguindo procedimento descrito na literatura.²⁸ Posteriormente, análises de RMN ¹H foram realizadas através de ressonância magnética nuclear em um espectrômetro Anasazi Instruments 60 MHz operando a 60 MHz, no Laboratório de Catálise Molecular.

Todas as etapas de sínteses de NPs na qual se utilizou Bis(2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutênio (II) foram realizadas em uma câmara de atmosfera inerte (*glove Box*). O precursor disponível comercialmente foi adquirido na Sigma-Aldrich. Os teores de rutênio nos sobrenadantes provenientes do isolamento das NPs foram determinados através de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (Graphite Furnace Absorption Spectrometry- GFAAS, Perkin-Elmer, PinAAcle 900T), sob o comprimento de onda de 349,89 nm. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Atômica, no Instituto de Química da UFRGS.

A concentração elementar de rutênio e platina nas NPs foi determinada por Espectrometria por Retroespalhamento *Rutherford* (RBS) utilizando como fonte de prótons He⁺ 2 MeV de energia conectado a um acelerador Tandetron 3 MV, corrente de 10 nA, ângulo de espalhamento 165 ° e detector de barreira de superfície de silício, os experimentos foram realizados no Laboratório de Implantação Iônica, no Instituto de Física da UFRGS. As análises de DRX foram obtidas em um difratômetro SIEMENS D500, com geometria *Bragg-Bretano*, no Instituto de Física da UFRGS, os experimentos de DRX foram realizados pelo técnico responsável pelo equipamento. Enquanto que para o tratamento dos dados foi utilizado *FullProf*.

Para as análises de MET NPs isoladas foram dispersas em acetona, VETEC, e posteriormente depositadas sobre uma grade de cobre. As imagens microscópicas foram obtidas em um microscópio JEOL-JEM 1200 ExII operando a uma tensão de 120 kV em modo campo claro, as análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica-UFRGS, com acompanhamento dos técnicos responsáveis pelos equipamentos. O diâmetro médio das NPs nas microscopias foi medido usando o programa *SigmaScan Pro 5*. Realizou-se também análises de microscopia de alta resolução utilizando um microscópio FEI TITAN 80 / 300 operando em 80 e 300 kV e

análises de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em energia (EDX) em um espectrômetro NORAM Pioneer com energia de 200 kV, os testes foram realizados no Inmetro-RJ.

As análises de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (Campinas-SP), utilizando um espectrômetro com uma fonte de raios X Luz Sincrotron, um analisador e detector Phoibos HSA 500 150 R6 com ângulo de incidência de 45 ° e ângulo de *takeoff* de 45 °. Todos os dados foram adquiridos usando o software SpecsLab2 e processados usando o software *XPSPeak4.1*.

Os valores de conversão do substrato benzeno e seletividade para o 1,3-CHD, CHE e CHA foram determinados por Cromatografia Gasosa (CG) com detector de ionização por chama (FID, sigla em inglês) em um aparelho Agilent Technologies GC System 6820 e coluna capilar contendo (50%-fenil)-metilpolisiloxano (DB-17) e também por GC 2010 Plus Shimadzu acoplado à GC-MS QP2010SE Shimadzu. Os tempos de retenção dos produtos da reação de hidrogenação foram comparados através da injeção de padrões dos produtos de reação, adquiridos comercialmente (Vetec e Sigma-Aldrich) a fim de identificar as espécies obtidas após reação. Após as reações de hidrogenação parcial de benzeno foram calculados os seguintes dados: *Turnover Number* (TON), que corresponde a quantidade de substrato convertido por quantidade de catalisador utilizado, *Turnover Frequency* (TOF) que consiste no número total de moles de substrato transformados no produto desejado por moles de sítios ativos por hora (TOF = TON / h) e por fim, valores de seletividade para 1,3-CHE, CHE e CHA.

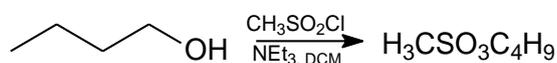
4.2 Síntese de líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

As sínteses do precursor metanossulfonato de *n*-butila, do sal metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e do LI hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) foram realizadas seguindo procedimentos descritos na literatura.²⁸

4.2.1 Síntese de metanossulfonato de *n*-butila

Em um balão de 3 L submetido a resfriamento e agitação foi adicionado *n*-butanol (151,0 g; 2,0 mols), trietilamina (206,5 g; 2,0 mols) e 1,9 L de diclorometano. Através da utilização de um funil de adição foi adicionado lentamente à mistura cloreto de metanossulfonilo (229,1 g; 2,0 mols), conforme mostra o Esquema 1. Ao final da adição do cloreto de metanossulfonilo a mistura reacional foi submetida à agitação durante

12 h. Transcorrido o tempo, foi adicionado à reação 375 mL de água e as fases foram separadas. A porção orgânica foi lava com 250 mL de água, após adicionou-se agente secante, filtrou-se, rota-evaporou-se, por fim, foi obtido um líquido amarelado, que posteriormente, foi destilado.

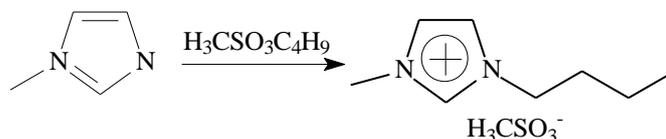


Esquema 1. Síntese de metanosulfonato de n-butila.

4.2.2 Síntese de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CH₃SO₃)

Ao alquilante destilado (271,8 g; 1,8 mol) foi adicionado 1-metilimidazol (146,8 g; 1,8 mol). A mistura reacional foi deixada em repouso até a formação dos cristais, conforme mostra o Esquema 2. O metanosulfonato de n-butila foi recristalizado três vezes em acetona.

RMN ¹H (60 MHz) δ ppm = 1,47 (t, 3H); 1,85(m, 2H); 2,74 (s, 3H); 4,00 (s, 3H); 4,27(t, 2H); 7,50(d, 1H); 10,00 (s, 3H).

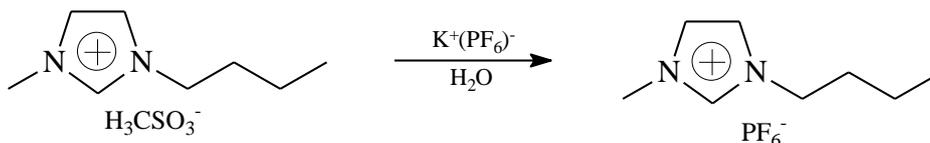


Esquema 2. Síntese de (BMI.CH₃SO₃).

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

Em um béquer, BMI.CH₃SO₃ (109,9 g; 470,0 mmol) foi dissolvido em 100 mL água deionizada. Em outro béquer, hexafluorofosfato de potássio (KPF₆) (90,7 g; 493,0 mmol) também foi dissolvido em 100 mL de água deionizada, conforme mostra o Esquema 3. As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação durante 1 h. Posteriormente, 200 mL de diclorometano foram adicionados e agitados durante 1 h. As fases foram separadas, sendo que na fase orgânica adicionou-se agente secante, filtrou-se, foi rota-evaporada e por fim, o LI foi seco a pressão reduzida.

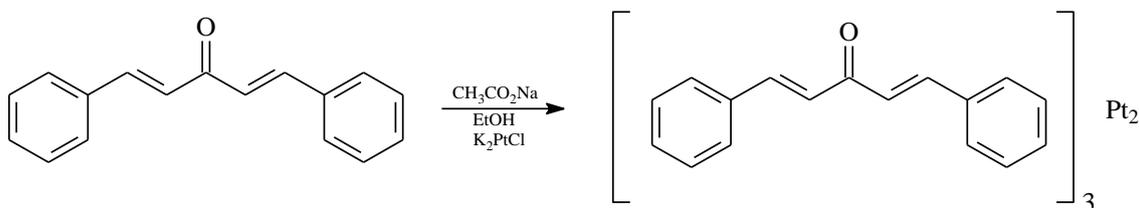
RMN ^1H (60 MHz) δ ppm = 1,47 (t, 3H); 1,85(m, 2H); 4,00 (s, 3H); 4,27(t, 2H); 7,50(d, 1H); 10,00 (s, 3H).



Esquema 3. Síntese de (BMI.PF₆).

4.3 Síntese do precursor tris(dibenzilidenoacetona) diplatina (0) [Pt₂(dba)₃]⁹⁴

Em um balão, foram adicionados trans, trans dibenzilidenoacetona (2,36 g; 10,1 mmol), acetato de sódio (CH₃CO₂Na) (2,8 g; 34,1 mmol) e 60 mL de etanol, a mistura reacional foi submetida a refluxo durante 1 h. Transcorrido o tempo de refluxo, adicionou-se tetracloroplatinato (II) de potássio (400 mg; 0,82 mmol) e deixou-se em refluxo até ocorrer mudança de coloração de laranja para preto, conforme mostra o Esquema 4. A mistura reacional foi lavada três vezes com 20 mL de água deionizada e após seca a pressão reduzida, por fim, lavada três vezes com 20 mL de pentano e novamente seco a pressão reduzida.



Esquema 4. Síntese de Pt₂(dba)₃.

4.4 Síntese de nanopartículas bimetálicas

4.4.1 Síntese de Pt-Ru

Em um reator Fisher-Porter foram adicionados Tris(dibenzilidenoacetona) diplatina (0) [Pt₂(dba)₃](110 mg; 0,1 mmol) e 6 mL do LI BMI-PF₆. O sistema foi submetido a uma pressão de 4 bar de hidrogênio e aquecido a 75 °C durante 24 h. Passado o tempo de reação, o sistema foi submetido a vácuo e aquecido a 90 °C durante 2 h, a fim de remover os possíveis compostos voláteis. Na *glove box* foi adicionado a

reação o complexo organometálico bis(2-metilalil) (1,5-ciclooctadieno)rutênio (II) (68 mg;0,1 mmol) o sistema foi novamente submetido a uma pressão de 4 bar de hidrogênio e aquecido a 75 °C durante 24 h. Transcorrido o tempo de reação, a mistura reacional foi submetida a vácuo e aquecida a 90 °C durante 2 h. Foram realizadas três lavagens com 20 mL de benzeno, uma lavagem com 10 mL de etanol e três lavagens com 20 mL de pentano. O produto final, composto pelas NPs de Pt-Ru e LI BMI.PF₆, foi seco a pressão reduzida e aquecido a 75 °C, a fim de remover qualquer resíduo das lavagens.

4.4.2 Síntese de Ru@Pt

Na *glove box*, o complexo bis (2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutênio (II) (68 mg;0,1 mmol) e 6 mL do LI BMI-PF₆ foram adicionados a um reator Fisher-Porter que foi submetido a uma pressão de 4 bar de hidrogênio e aquecido a 75 °C durante 24 h. Transcorrida as 24 h de reação, o sistema foi submetido a vácuo e aquecido a 90 °C durante 2 h, a fim de remover os subprodutos voláteis. Na mistura reacional foi adicionado Pt₂(dba)₃ (110 mg;0,1 mmol) posteriormente o sistema foi novamente submetido a vácuo e aquecido a 75 °C durante 24 h. Transcorrido o tempo de reação, a mistura reacional foi submetida a vácuo e aquecida a 90 °C durante 2 h. Foram realizadas três lavagens com 20 mL de benzeno, uma lavagem com 10 mL de etanol e três lavagens com 20 mL de pentano. O produto final, composto pelas NPs de Ru@Pt e LI BMI.PF₆, foi seco a pressão reduzida e aquecido a 75 °C, para remover qualquer resíduo das lavagens.

4.4.3 Isolamento de NPs

As NPs dispersas em LI foram isoladas por meio de lavagens com uma mistura de solvente 1:1 de tetrahidrofurano e álcool etílico. Essa mistura foi centrifugada a 3500 rpm, após o sobrenadante foi removido e as NPs foram secas a pressão reduzida, por fim, foram armazenadas sob atmosfera de argônio.

4.5 Caracterização de nanopartículas Pt-Ru e Ru@Pt

As nanopartículas de Pt-Ru e Ru@Pt foram caracterizadas por técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X.

4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

As nanopartículas isoladas foram analisadas utilizando radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e uma corrente de 25 mA em uma faixa de de 10° a 90° (2θ).

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O histograma de distribuição de tamanho foi obtido por meio de contagem de diâmetro de 300 partículas. O diâmetro médio das partículas nas microscopias foi obtido utilizando o *software SigmaScan Pro 5*. O programa forneceu informações tanto das contagens das partículas quanto da distribuição de tamanho deste material. A calibração das medidas foi realizada através de uma calibração que consiste em um segmento de reta de tamanho conhecido. Este tamanho é derivado de uma barra de escala presente na própria imagem. Todas as dimensões das NPs foram determinadas a partir dessa calibração.

4.5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

As NPs isoladas foram depositadas em fita de carbono condutora. Posteriormente as amostras foram carregadas no porta-amostra e foram colocadas na pré-câmera, por fim, após a estabilização do sistema o porta amostra foi colocado na câmara de ultra-alto vácuo.

4.6 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados utilizando como substrato benzeno, co-solvente *n*-heptano e as NPs Pt-Ru e Ru@Pt dispersas em LI como catalisadores. Todas as reações de hidrogenação parcial de benzeno foram realizadas com uma relação catalisador / substrato 1:660.

4.6.1 Hidrogenação de benzeno catalisada por Pt-Ru

Em um reator Fisher-Porter foram colocados 1 mL de NPs Pt-Ru em LI, 2 mL de benzeno e 1 mL de *n*-heptano. O sistema foi submetido a uma pressão de 4 bar de hidrogênio e submetido a aquecimento de 60°C . Durante a primeira hora de reação foram retiradas alíquotas a cada 10 min, posteriormente, alíquotas foram removidas a

cada 30 min. A remoção foi promovida através do sistema de cânula acoplado ao reator Fisher-Porter.

4.6.2 Hidrogenação de benzeno catalisada por Ru@Pt

Em um reator Fisher-Porter foram colocados 1 mL de NPs Ru@Pt em LI, 2 mL de benzeno e 1 mL de n - heptano. O sistema foi submetido a uma pressão de 4 bar de hidrogênio e submetido a aquecimento de 60 °C. Durante a primeira hora de reação foram retiradas alíquotas a cada 10 min, após, alíquotas foram removidas a cada 30 min. A remoção se deu através do sistema de cânula acoplado ao reator Fisher-Porter.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese de líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

O sal metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CH₃SO₃), e o LI hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆), Figura 9, foram caracterizados por RMN ¹H Figura 10 e 11, respectivamente.

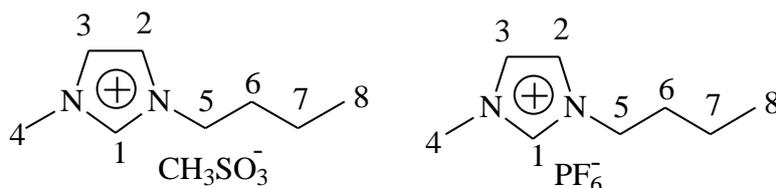


Figura 9. Estruturas dos LIs BMI.CH₃SO₃ e BMI.PF₆.

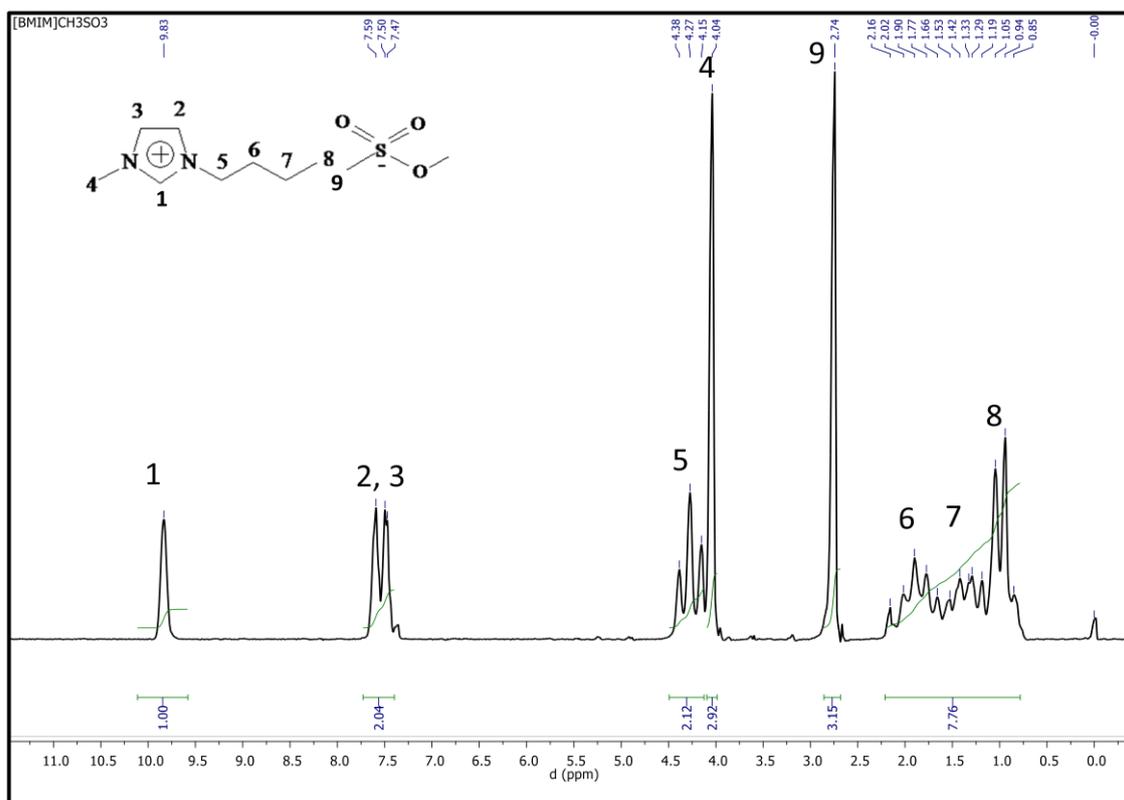


Figura 10. RMN ¹H do BMI.CH₃SO₃.

Os H representados por 1, 2 e 3 correspondem aos presentes no anel aromático. O sinal 1 aparece em 10,00 ppm indicando a desblindagem do H devido aos nitrogênios altamente retiradores de elétrons, presentes no anel imidazólio, o sinal correspondente a um singleto indica que não há acoplamento com nenhum H vizinho. Os hidrogênios 2 e 3 podem ser observados em 7,50 ppm indicando que são mais blindados que o anterior,

neste sinal é possível observar a ocorrência de um dubleto indicando assim que há acoplamento deste com H vizinho. O sinal 4, em 4,00 ppm, corresponde a cadeia lateral de metila, por ser um singlete, indica a ausência de vizinhos. Os hidrogênios 5, 6, 7 e 8 correspondem a cadeia lateral de butila. O sinal 5 centrado em 4,27 ppm, ocorrendo na forma de tripleto indica o acoplamento com dois H vizinhos (6). Já os hidrogênios situados na posição 6, visualizados na posição 1,85 ppm e revela-se na forma de multiplete devido aos H vizinhos das posições 5 e 7. O sinal 7 corresponde a dois hidrogênios, mostrando-se como um multiplete indicando os H vizinhos das posições 6 e 8. O sinal que ocorreu em 1,47 ppm corresponde à metila e é um tripleto indicando os dois hidrogênios presente na posição 7. O sinal 9, presente apenas na figura 10, em 2,74 ppm representa os H da metila presente no ânion metanossulfonato. Não é possível observá-lo na Figura 11, o que indica que a troca do ânion metanossulfonato para o hexafluorofosfato foi completa.

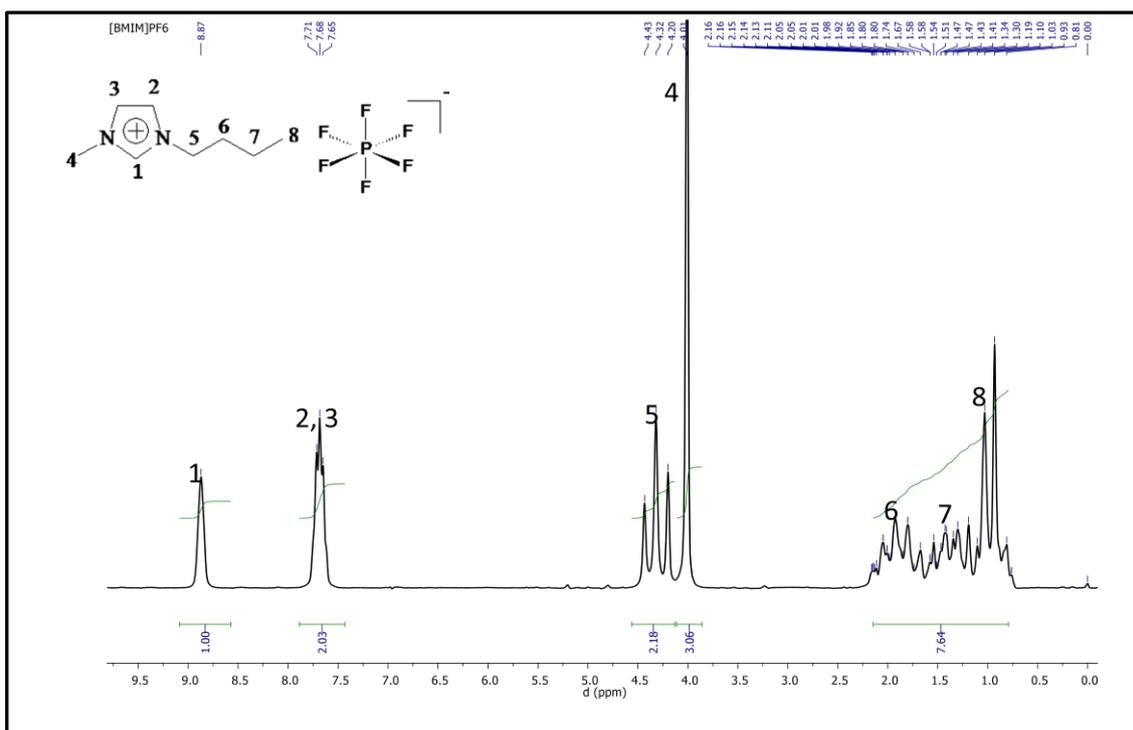


Figura 11. RMN ^1H do BMI.PF $_6$.

5.2 Síntese de nanopartículas

As NPs foram preparadas pela redução dos precursores Bis (2-metilalil) (1,5-ciclooctadieno) rutênio (II) e Tris(dibenzilidenoacetona) diplatina (0) em BMI.PF $_6$. sob pressão de H $_2$ e aquecimento. Após o tempo reacional o reator foi resfriado a

temperatura ambiente e as NPs Pt-Ru e Ru@Pt foram lavadas com benzeno, etanol e pentano, secas sob pressão reduzida, e armazenadas em frasco gelado. As NPs destinadas para os testes catalíticos permaneceram armazenadas sob atmosfera de argônio e refrigeração, até a utilização. Já as NPs destinadas para caracterização foram isoladas, secas, transferidas para microtubo e encaminhadas para análises.

Análises de RBS foram realizadas a fim de estimar uma relação estequiométrica entre as concentrações elementares de rutênio e platina e confirmar a presença deles nos dois tipos de NPs. Na figura 12 é possível observar em 1,72 MeV o retroespalhamento proveniente dos átomos de rutênio e em 1,86 MeV o retroespalhamento devido aos átomos de platina.

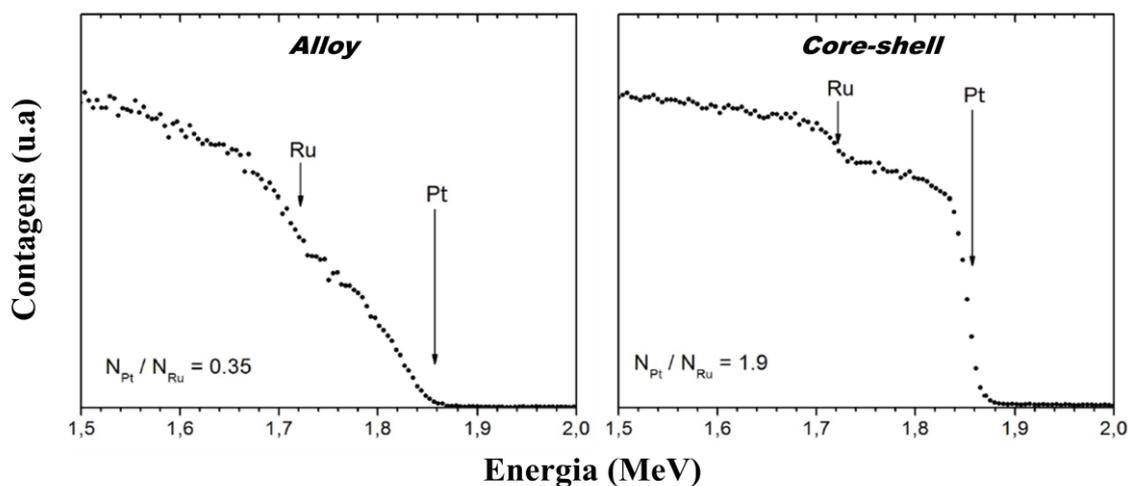


Figura 12. RBS das NPs Pt-Ru e Ru@Pt.

Foi possível calcular a razão N_{Pt} / N_{Ru} na qual N_{Pt} e N_{Ru} representam o número de átomos de Pt e de Ru por unidade de volume, respectivamente. Para as ligas foi encontrada uma relação de $N_{Pt} = 0,35 N_{Ru}$, ou seja, a proporção estequiométrica de 1:1 não se manteve, uma vez que a população de Ru é superior a de Pt. No entanto para as NPs Ru@Pt a relação entre as populações metálicas foi de $N_{Pt} = 1,9 N_{Ru}$, indicando que a população de Pt é superior a de Ru.

Pelo fato da proporção estequiométrica não ter se mantido após a síntese das NPs bimetalicas, realizou-se análise de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite dos sobrenadantes provenientes da etapa de isolamento das NPs, a fim de monitorar e estimar em qual etapa da síntese que ocorreu tal fato, Tabela 2.

Tabela 2. Teores de rutênio no processo de isolamento das NPs.

	NPs Pt-Ru	NPs Ru@Pt
Teor de Ru (mg/g)	3,05	9,92

Valores dos teores de Ru nas NPs Pt-Ru e Ru@Pt fornecidos por análises de absorção atômica realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite sob os comprimentos de onda de 349,89 nm.

Pelos teores encontrados nas alíquotas de sobrenadante pós-centrifugação, observa-se que parte do rutênio foi lixiviado durante o processo de lavagem e isolamento de ambas as NPs, contudo tal fato ocorreu majoritariamente no processo de síntese de NPs Ru@Pt o que explica a deficiência na estequiometria conforme se observou na análise de RBS.

5.3 Caracterização de nanopartículas Pt-Ru e Ru@Pt

As NPs foram caracterizadas através das seguintes técnicas: DRX, MET e XPS.

5.3.1 Difração de Raios X (DRX)

DRX corresponde a uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais. Devido à simplicidade, a velocidade e a disponibilidade das análises de DRX, esta tecnologia é largamente utilizada para investigar a estrutura de materiais.

Na Figura 13 referente ao difratograma de NPs Pt-Ru observa-se dois picos completamente separados entre 35° e 52° , tal comportamento indica que NPs estruturadas na forma de liga foram sintetizadas. O DRX de pó para NPs Pt-Ru revelou uma estrutura *fcc* intermediária do *bulk* de Pt (*fcc*) e do *bulk* de Ru (*hcp*), ou seja, esses catalisadores são ligas de distribuição aleatória de átomos de Pt e Ru, assim não é possível estimar requisitos de simetria.⁹⁵ O material sintetizado possui parâmetros de rede igual a $3,877 \text{ \AA}$ valor muito próximo ao valor teórico ($3,873 \text{ \AA}$).

Enquanto que para NPs Ru@Pt, Figura 14, a mais alta convergência encontrada no DRX foi hexagonal compacta para Ru presente no caroço e cúbico de face centrada para platina situada na casca do material. Entretanto, não foi possível observar a reflexão Pt (200), a qual para fins de maior compreensão observar Figura 15, então assumiu-se que a intensidade foi diminuída e o pico foi deslocado para graus mais baixos resultando em uma sobreposição com Ru (101), além dessa mudança, Pt (220) também

foi deslocado para graus mais baixos, indicando uma espessa casta de Pt. Os parâmetros de rede encontrados para rutênio estão de acordo aos valores teóricos, enquanto a casca de platina apresenta um parâmetro de rede de 4,028 Å, ao passo que o valor teórico é de 3,923 Å, ou seja, conclui-se que o difratograma estava ligeiramente alongado devido a presença de uma região de baixa cristalinidade na interface do caroço de rutênio com a casca de platina.⁷⁵

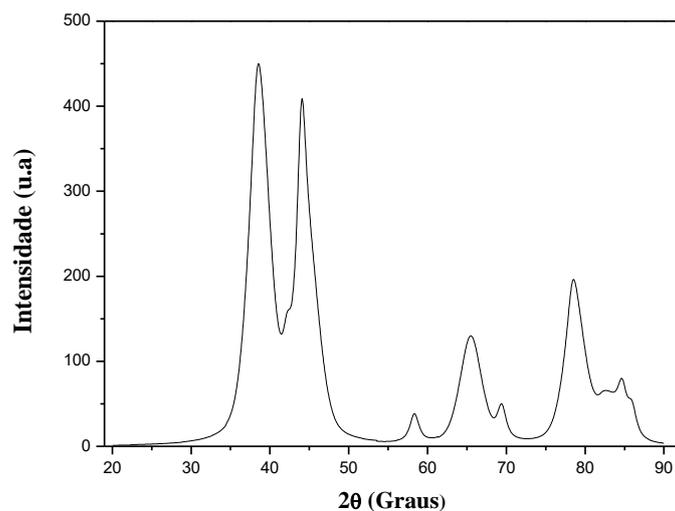


Figura 13. Picos experimentais e simulados para amostras de NPs Pt-Ru.

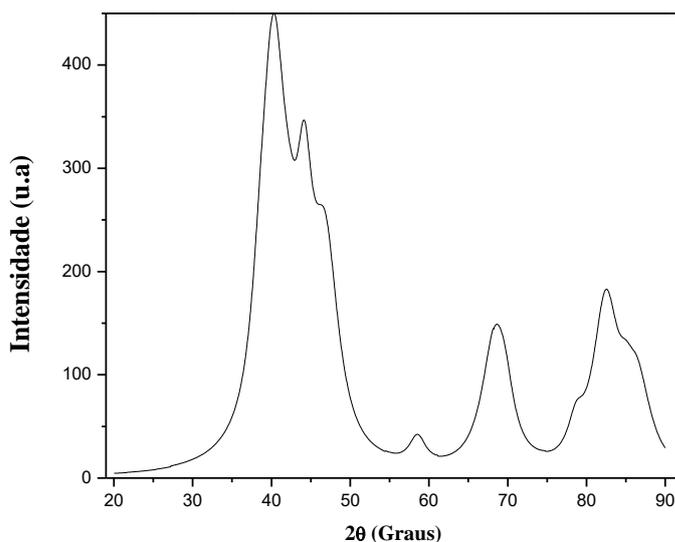


Figura 14. Difratograma experimental para amostras de NPs Ru@Pt

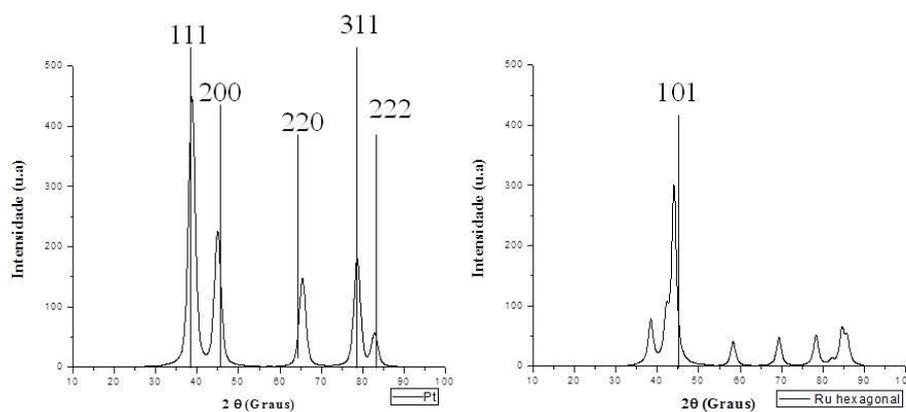


Figura 15. Difratomogramas teóricos de Pt e de Ru.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O diâmetro médio das NPs Pt-Ru e NPs Ru@Pt foi determinado por MET (120 kV). O diâmetro médio das NPs Pt-Ru, Figura 16, foi de $2,5 \pm 0,9$ nm, o qual apresentou valores conforme ao reportado na literatura para NPs Pt-Ru também estabilizadas por LI, que corresponde a faixa de $2,5 \pm 3,5$ nm.^{16, 96}

Enquanto que para as NPs Ru@Pt apresentaram diâmetro médio de $2,4 \pm 0,9$ nm (Figura 18), inferior ao encontrado na literatura⁷⁵ para NPs Ru@Pt (4,1 nm) preparadas via redução sequencial de Ru (III) e Pt (II) em poliol e polivinilpirrolidona como estabilizantes. Conforme é possível observar nas Figuras 15 e 17, as NPs sintetizadas em LI se mantiveram efetivamente distribuídas e estabilizadas. Também foi realizado microscopia de transmissão de alta resolução dos catalisadores sintetizados (Figura 17 e 19) a fim de obter as distâncias interplanares entre os átomos presentes na estrutura cristalina.

Juntamente com a análise de MET de alta resolução foi realizada análise de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX), para determinar o perfil populacional de platina e rutênio em uma única NP. Para NPs Pt-Ru observou-se uma distribuição randômica para as duas espécies presentes, ou seja, o número de átomos de metais presentes apresentou um perfil de distribuição típico de solução sólida, ao longo da distância analisada, conforme pode ser observado na Figura 20.

A NP Ru@Pt apresentou uma maior presença de platina na casca do material sintetizado, entretanto a população de rutênio no caroço do catalisador foi majoritária, conforme pode-se observar na Figura 21, corroborando que NPs Ru@Pt foram sintetizadas.

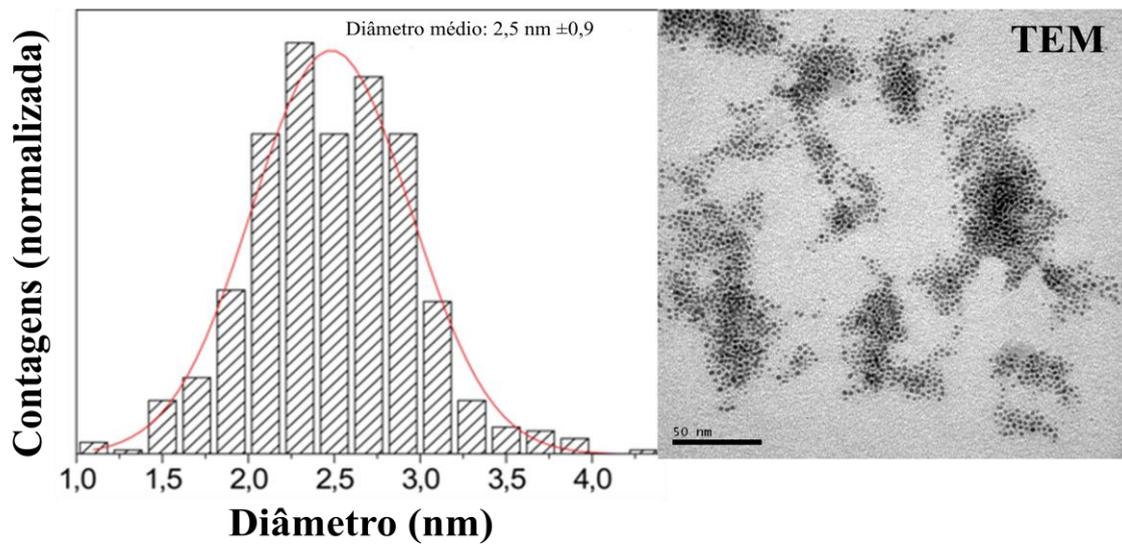


Figura 16. Distribuição do diâmetro médio, MET e microscopia de alta resolução das NPs Pt-Ru.

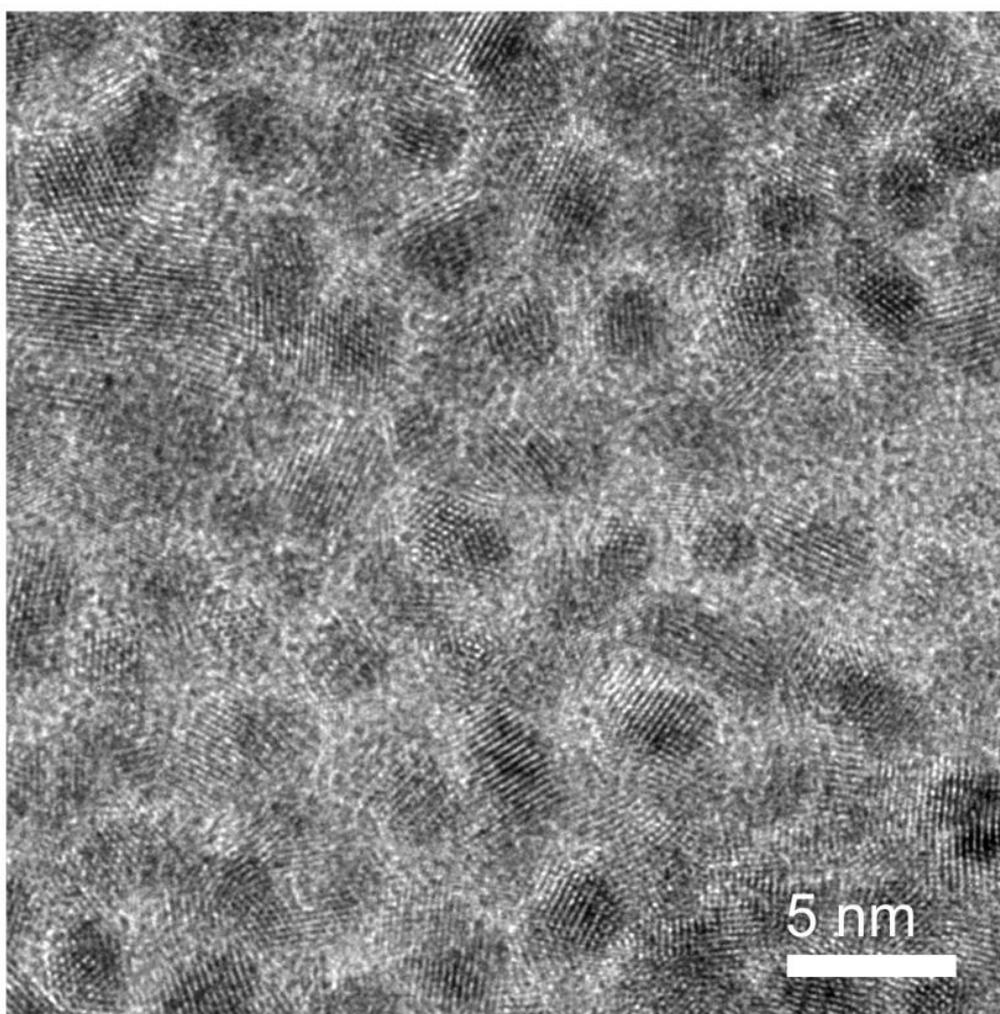


Figura 17. Microscopia de transmissão de alta resolução para liga com distância interplanar visível de 2,31 Å.

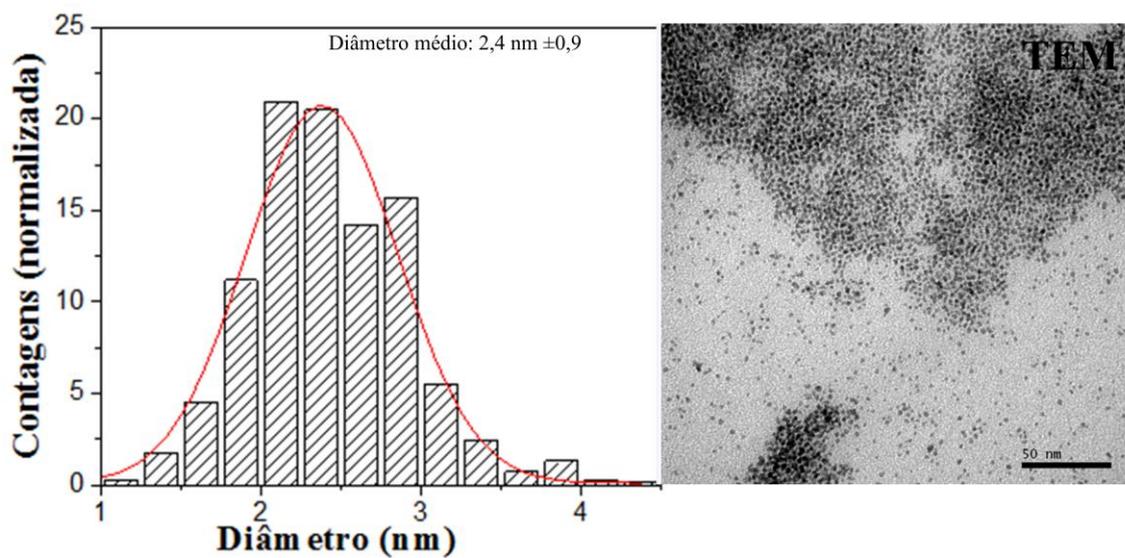


Figura 18. Distribuição do diâmetro médio, MET e microscopia de alta resolução das NPs Ru@Pt.

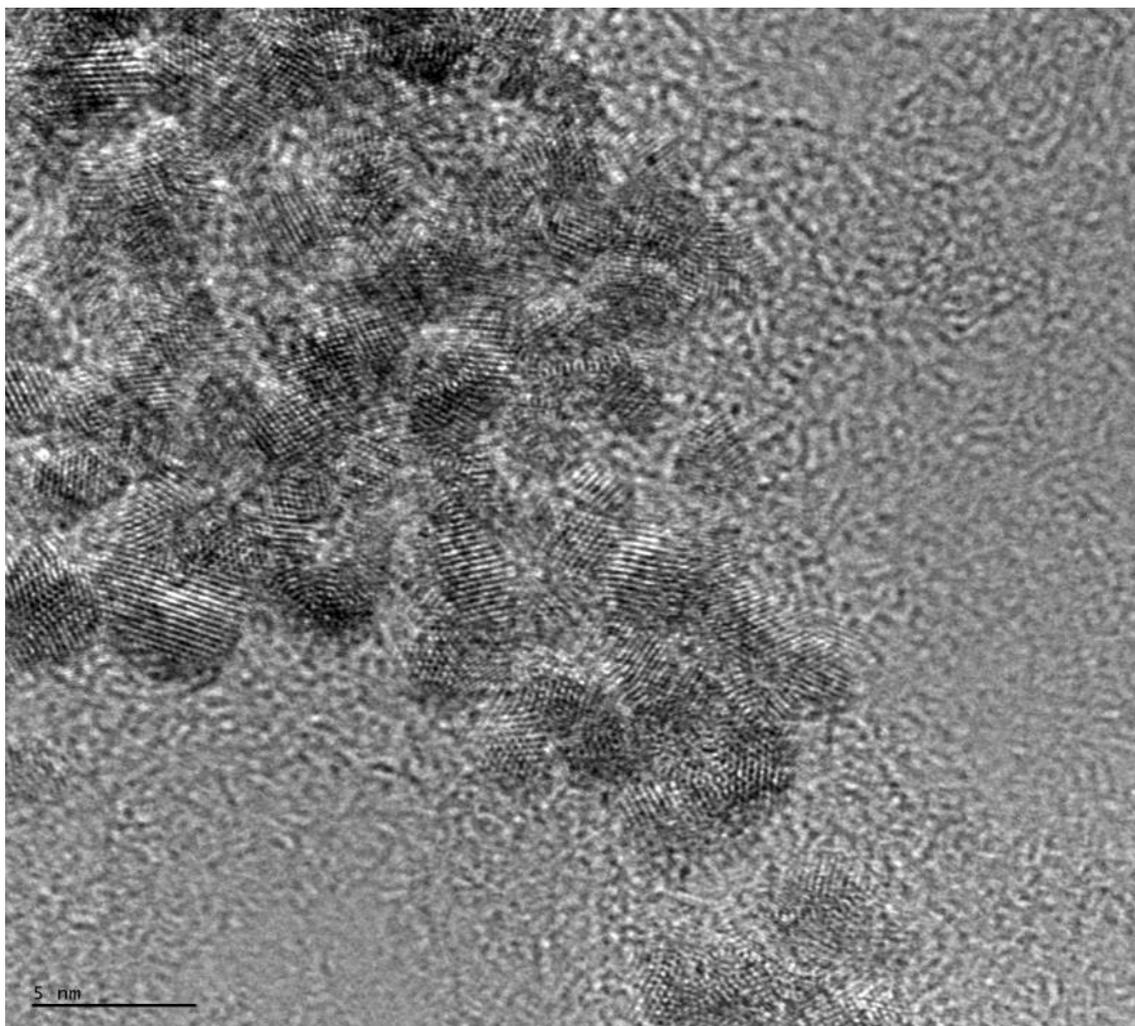


Figura 19. Microscopia de transmissão de alta resolução para caroço-casca com distância interplanar visível de 2,14 Å.

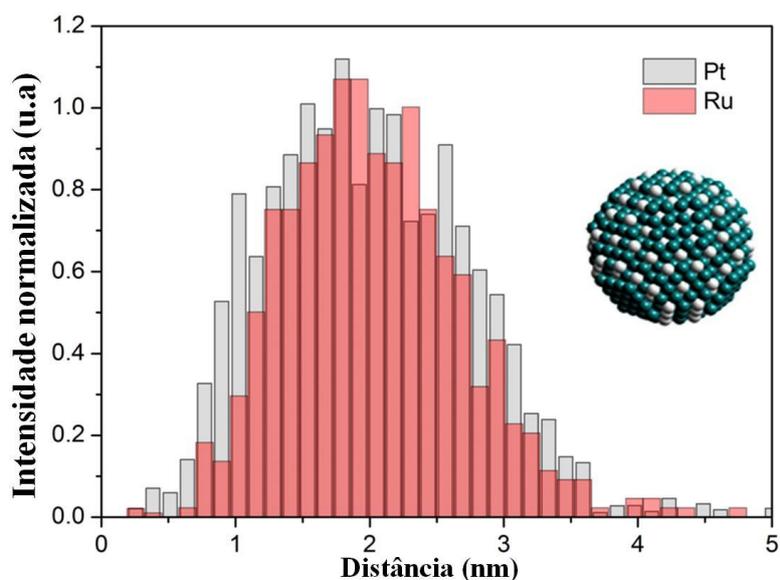


Figura 20. Perfil de distribuição de átomos em uma NP Pt-Ru.

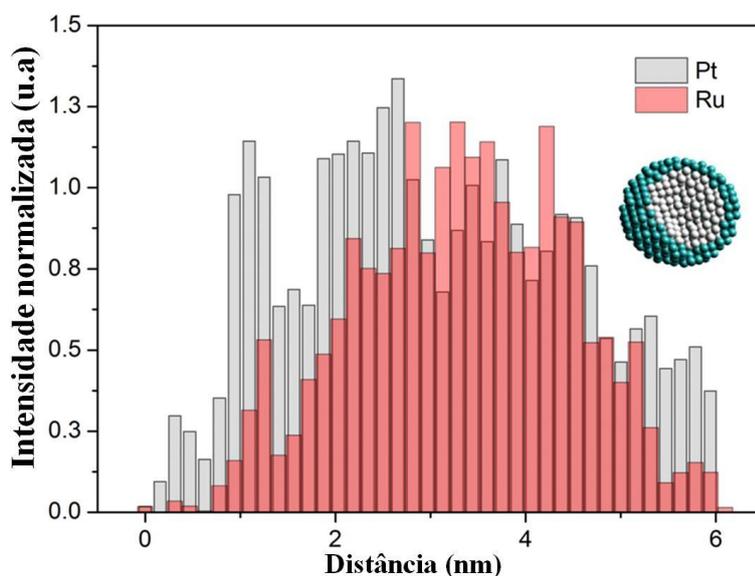


Figura 21. Perfil de distribuição de átomos em uma NP Ru@Pt.

5.3.3 Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A análise de XPS aplicada a LIs é uma área de pesquisa bastante recente que se fez possível devido a pressão de vapor negligenciável desses compostos, uma vez que a técnica utiliza condições de vácuo bastante rigorosas.⁹⁷ Esta técnica foi empregada para investigar as superfícies das NPs sintetizadas.

As análises de XPS foram realizadas com duas energias fóton incidentes (1840 eV e 3000 eV). O XPS de *long scan* apresentou regiões com átomos de Pt, Ru, O, C, N, F e

P. A incidência de átomos de oxigênio provavelmente se deve a oxidação da superfície do metal durante as manipulações experimentais. Enquanto que, a presença de F, N e P corrobora a presença do LI utilizado como agente estabilizante.

Nos espectros de XPS das NPs Pt-Ru, onde foram medidas as regiões Pt 4f e Ru 3d + C 1s não foi observado componentes de Pt^0 e Ru^0 . Contudo, foi observado de forma majoritária Pt^{+4} nas duas energias medidas (em 1840 eV 89 % e em 3000 eV 86 %), atribuído a PtO_2 . O estado de oxidação da platina é constante com a mudança de energia empregada nas medidas como se mostra na Figura 22.

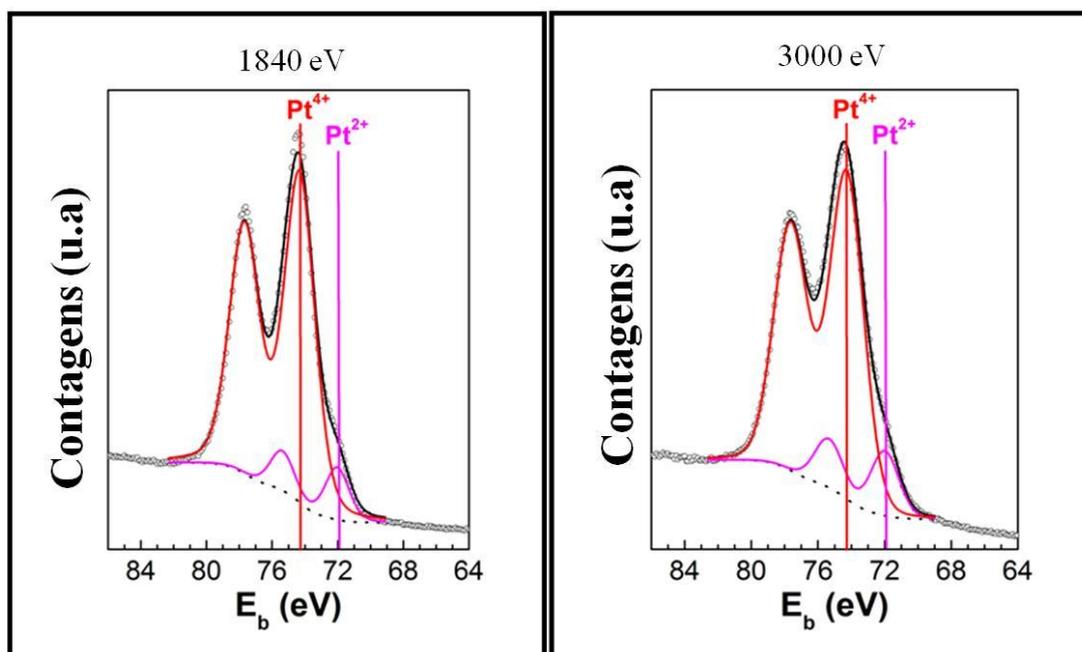


Figura 22. Espectros de XPS para região Pt 4f presente nas NPs.

Já no caso do Ru há apenas componente de Ru^{+4} (RuO_2) como se apresenta na Figura 23. No entanto, como essa região é próxima energeticamente da região C 1s, na qual se observa uma sobreposição entre ambas regiões e sabendo que o sinal de carbono vem de diferentes fontes, torna-se difícil analisar a região Ru 3d neste caso. Assim, as NPs Pt-Ru apresentam uma estrutura bastante definida conforme as mudanças de energias durante os experimentos de XPS - diferentes profundidades. Ou seja, independente da mudança de energia, o padrão randômico esperado é o mesmo tanto para Pt como Ru.

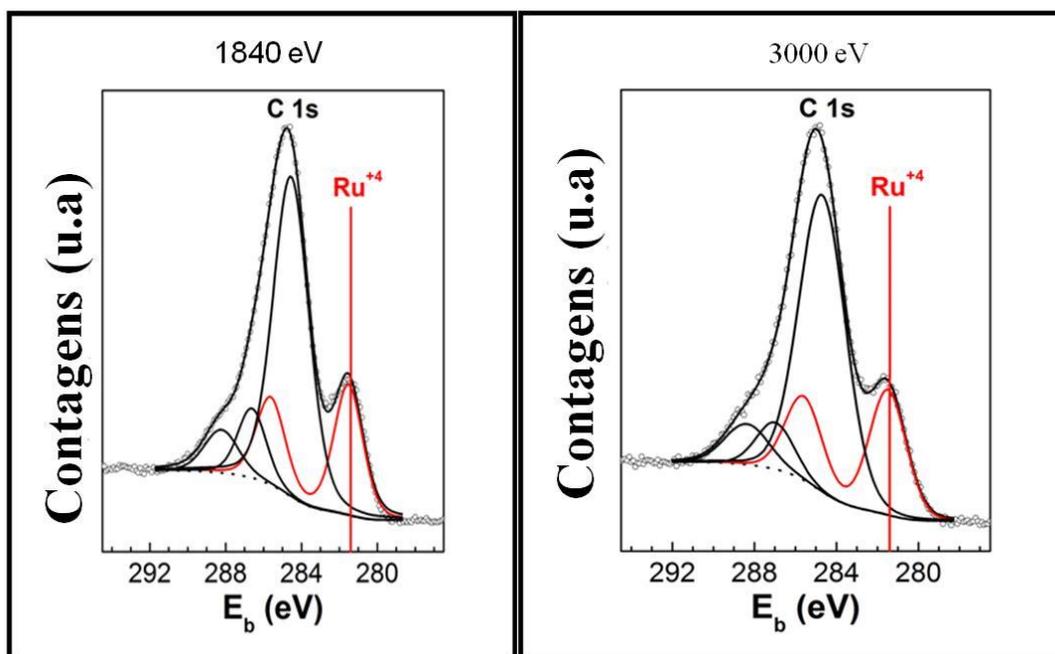


Figura 23. Espectros de XPS para região Ru 3d presente nas NPs Pt-Ru.

No espectro de XPS das NPs de Ru@Pt, nas regiões correspondentes a Pt 4f e Ru 3d + C 1s com energia incidente (E_f) de 1840 e 3000 eV, a medida na região Pt 4f revela a presença de Pt em três diferentes estados de oxidação, Figura 24: Pt (0) em 70,9 eV, Pt (II) em 72,1 eV e Pt (IV) em 74,9 eV.^{75, 98}

Já a região Ru 3d próxima energeticamente da região C 1s na qual é possível observar uma sobreposição entre ambas regiões, uma vez que o sinal de carbono vem de diferentes fontes, assim como no espectro de NPs Pt-Ru, torna-se difícil analisar a região Ru 3d para esse caso. É possível observar que o sinal de Ru 3d é composto de 9 a 11% de Ru(0) proveniente do precursor empregado na síntese, Figura 25.⁹⁹

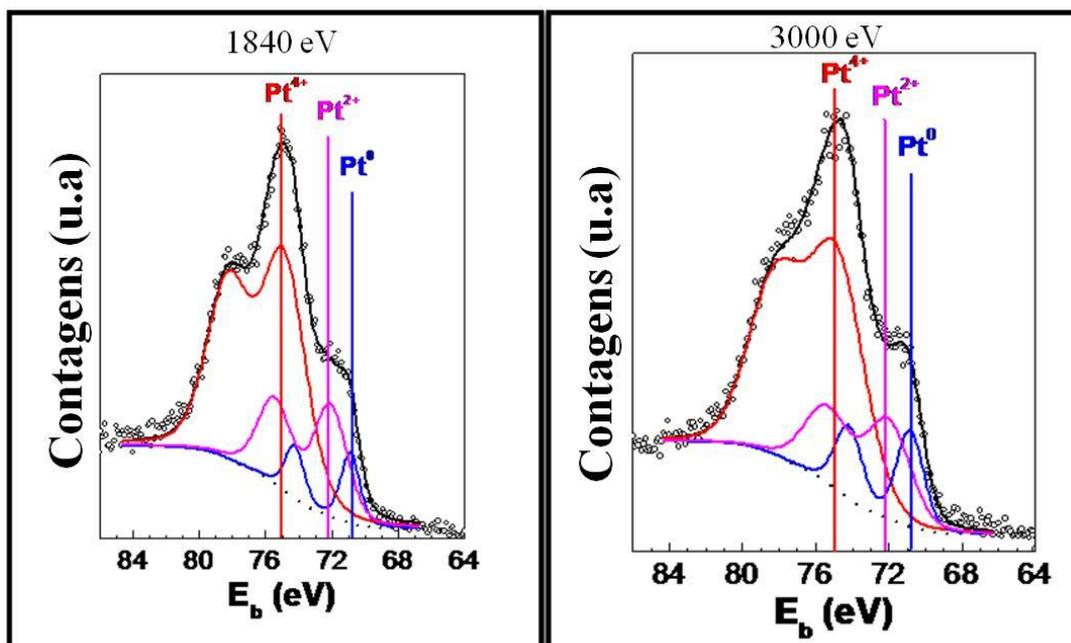


Figura 24. Espectro de XPS para região Pt 4f das NPs Ru@Pt.

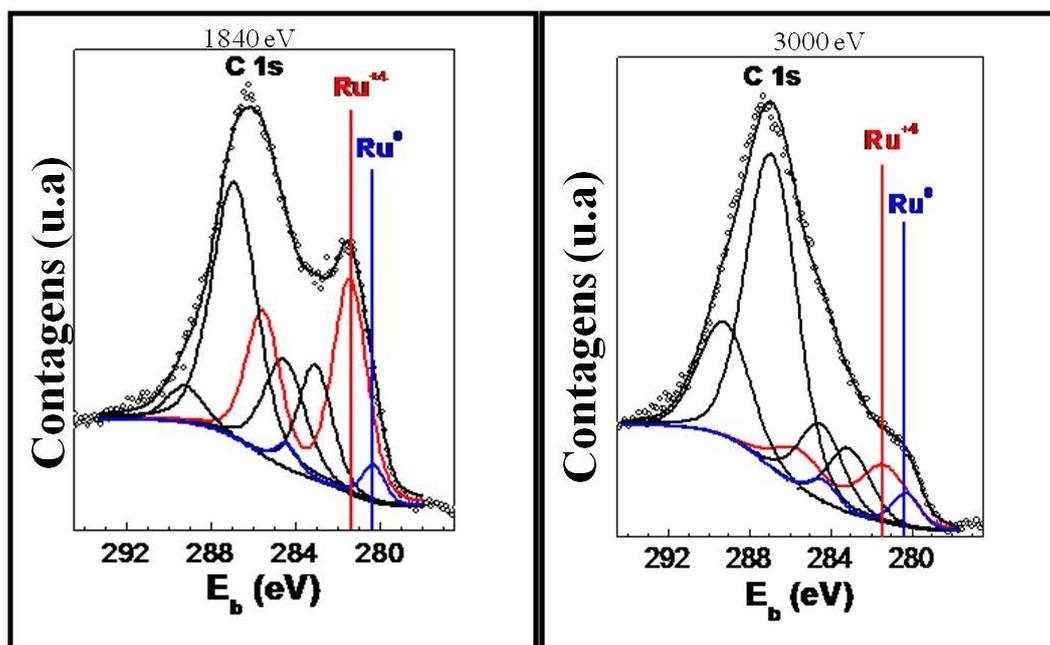


Figura 25. Espectro de XPS para região Ru 3d das NPs Ru@Pt.

A mudança na energia incidente do fóton permite investigar a distribuição atômica dentro das NPs.⁶¹ Para realizar essa análise, a relação foi medida entre as intensidades de Pt 4f a Ru 3p_{3/2}, as regiões XPS foram normalizadas pela seção de choque diferencial correspondente e fluxo incidente. O caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons ejetados com 1840 eV é cerca de 18 Å (regiões Pt 4f e Ru 3p_{3/2}), 27 Å (região Pt 4f) e 29 Å (região Ru 3p_{3/2}) para a energia fóton incidente de 3000 eV. Desta

forma, comparando as intensidades de XPS destas regiões, é possível observar que os átomos de Ru e Pt apresentam mesma profundidade na amostra.¹⁰⁰ A razão entre as intensidades Pt 4f/Ru 3p_{3/2} muda de 2,2 (E_{ph} = 1840 eV) para 0,8 (E_{ph} = 3000 eV), esta relação diminui quando aumenta a profundidade sondada, ou seja, ocorre um aumento da intensidade na região Ru 3p_{3/2} comparado com a intensidade da região Pt 4f a E_{ph} = 3000 eV, este resultado evidencia uma predominância de Ru no caroço e uma predominância de Pt na casca. Resumidamente, os valores das energias de ligação encontrados nas análises de XPS podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados para análises de XPS para NPs Ru@Pt e PtRu.

NPs	Ru 3d _{5/2} (eV)		Pt 4f _{7/2} (eV)		
	Ru ⁰	Ru ⁺⁴	Pt ⁰	Pt ⁺²	Pt ⁺⁴
Ru@Pt	280,2	281,4	70,9	72,1	74,9
Pt-Ru	-	281,3	-	71,9	74,1

Valores para regiões Ru 3d_{5/2} e Pt 4f_{7/2} para os dois catalisadores sintetizados.

5.4 Hidrogenação parcial de benzeno

Os catalisadores bimetálicos de rutênio e platina sintetizados por método químico foram aplicados na hidrogenação parcial de benzeno. As reações de hidrogenação parcial de benzeno foram realizadas seguindo a relação catalisador / substrato 1:660.

Estudos anteriores comprovaram que a hidrogenação de benzeno a 75 °C, sob 4 bar de H₂ utilizando Pt (0) em BMI.PF₆ hidrogena totalmente o benzeno, ou seja, fornece como produto apenas ciclohexano.⁶⁶ Enquanto isso, NPs de Ru (0) sob as mesmas condições apresentaram baixa conversão de benzeno a CHE. No entanto, foi observado que aumentando a pressão para 6 bar e a temperatura reduzida para 60 °C, produtos parcialmente hidrogenados (CHE e 1,3-CHD) foram detectados.⁶⁷

As reações de hidrogenação parcial de benzeno utilizando NPs bimetálicas em BMI.PF₆ foram monitoradas por CG-FID e CG-MS (Apêndices). Na Figura 23 são mostradas as curvas de TON por tempo para os catalisadores sintetizados (Pt-Ru e Ru@Pt), na qual se observa que ambos apresentaram atividade para a reação de hidrogenação de benzeno. Enquanto que as reações de hidrogenação utilizando NPs Pt (0) fornecem como produto apenas CHA. Em reações nas quais NPs Pt-Ru e Ru@Pt foram empregadas foi possível detectar produtos da hidrogenação parcial CHE e 1,3-

CHD, conforme se observa na Figura 26. Esta é uma clara indicação de que a presença do Ru nas NPs bimetálicas favorece a seletividade de produtos de hidrogenação parcial.

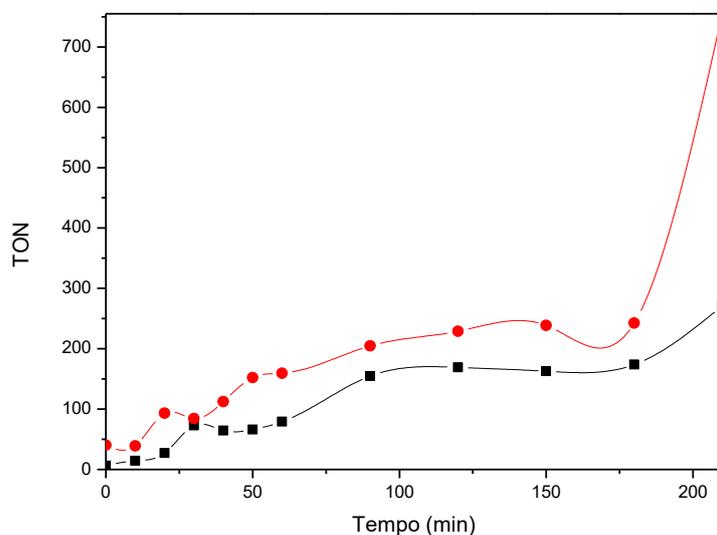


Figura 26: Curvas de TON por tempo para a hidrogenação parcial de benzeno com os catalisadores Pt-Ru (■) e Pt@Ru (●).

Conforme, é possível observar nas curvas da Figura 27 inicialmente o catalisador Pt-Ru apresentou uma maior seletividade para produtos parciais do que o catalisador Ru@Pt. Tal fato se deve a distribuição dos metais, uma vez, que o rutênio e a platina estão distribuídos randomicamente nas NPs Pt-Ru (Tabela 4), enquanto que as NPs Ru@Pt (Tabela 5) são compostas por um caroço de rutênio e uma casca de platina.

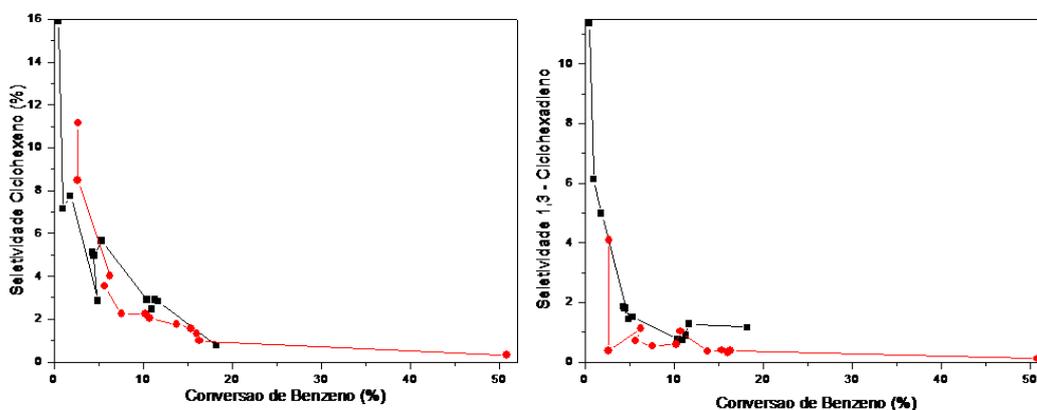
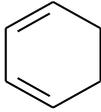
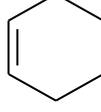
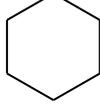


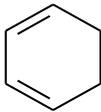
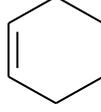
Figura 27. Curvas de seletividade dos produtos parciais por conversão de benzeno com os catalisadores Pt-Ru (■) e Ru@Pt (●).

Tabela 4. Valores de seletividade para NPs Pt-Ru.

Produto			
Seletividade	11 %	16 %	72 %

Valores de seletividade para reação de hidrogenação de benzeno durante 210 min.

Tabela 5. Valores de seletividade para NPs Ru@Pt.

Produto			
Seletividade	4 %	11 %	85 %

Valores de seletividade para reação de hidrogenação de benzeno durante 210 min.

A Tabela 6 apresenta os valores de conversão, TON e TOF para os catalisadores estudados, a partir da qual a seguinte ordem de atividade é observada Ru@Pt > Pt-Ru, tais dados é uma consequência da exposição de platina na casca das NPs, que o torna mais ativo, contudo menos seletivo para produtos de hidrogenação parcial.

Tabela 6. Resultados catalíticos obtidos com catalisadores sintetizados.

Catalisador ^a	Conv. C ₆ H ₆ (%) ^b	TON ^c	TOF (min ⁻¹) ^d
Pt-Ru	18	271	0,25 (18 h)
Ru@Pt	50	755	0,68 (3,5 h)

^a Condições reacionais: Benzeno (2 mL; 22 mmol), catalisador (1 mL), cocatalisador (n-heptano; 1 mL), 60 °C e 6 bar de pressão de H₂. A relação benzeno / catalisador média é igual a 660. ^b Conversão determinada por CG-FID. Calculada para 18 h de reação. ^c Valor máximo atingido de TON. ^d TOF obtido da inclinação da reta de regressão linear de TON versus tempo. TON = mol de benzeno convertido / mol de metal na superfície da NP para 20% de conversão.

Para fins de comparação e investigação, reações de hidrogenação parcial de 1,3-CHD foram realizadas (mantendo a relação catalisador / substrato 1:660). Para os testes realizados com esse substrato em 120 minutos de reação o sistema atingiu 99 % de conversão, Figura 28.

Pode-se observar que o comportamento das NPs (liga e caroço-casca) foi semelhante tanto para a hidrogenação do benzeno quando para a hidrogenação do 1,3-

CHD, ou seja, NPs Ru@Pt apresentaram uma atividade superior a NPs Pt-Ru. Tal característica catalítica é atribuída à exposição da platina na casca e a organização das NPs, conforme pode ser observado na Tabela 7.

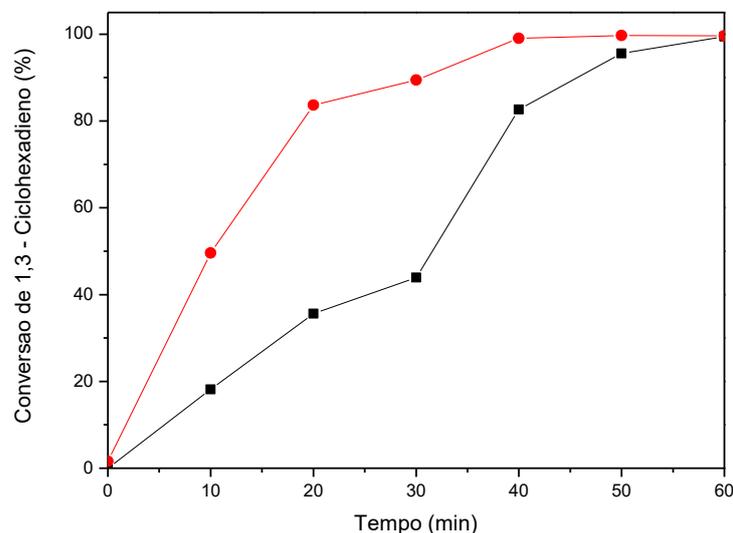


Figura 28. Curvas de conversão para a hidrogenação de 1,3-CHD com os catalisadores Pt-Ru (■) e Ru@Pt (●).

Tabela 7. Resultados catalíticos obtidos na hidrogenação de 1,3-CHD.

Catalisador ^a	Conv. 1,3-CHD(%) ^b	TON ^c	TOF (min ⁻¹) ^d
Pt-Ru	99,6	1481	27 (0,17 h)
Ru@Pt	99,6	1483	37 (0,33 h)

^a Condições reacionais: 1,3-CHD (2 mL; 22 mmol), catalisador (1 mL), cocatalisador (n-heptano; 1 mL), 60 °C e 6 bar de pressão de H₂. A relação 1,3-CHD / catalisador média é igual a 660. ^b Conversão determinada por CG-FID. Calculada para 60 min de reação. ^c Valor máximo atingido de TON. ^d TOF obtido da inclinação da reta de regressão linear de TON versus tempo. TON = mol de 1,3-CHD convertido / mol de metal na superfície da NP para 20% de conversão.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho NPs bimetálicas de rutênio e platina estabilizadas pelo LI hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) foram sintetizadas por método químico e se demonstraram ativas na hidrogenação parcial de benzeno.

Através do uso de LI como agente estabilizante foi possível sintetizar NPs bem distribuídas e estabilizadas com diâmetro de até 2,5 nm. O diâmetro médio das NPs Pt-Ru foi de $2,5 \pm 0,9$ nm, o qual é idêntico ao reportado na literatura. Enquanto que, NPs Ru@Pt apresentaram valor de diâmetro médio de $2,4 \pm 0,9$ nm inferior ao reportado na literatura para NPs preparadas via redução sequencial de Ru (III) e Pt (II) em poliol e polivinilpirrolidona como estabilizantes.

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X na qual se observou que as NPs Pt-Ru apresentaram dois picos característicos entre 30° e 48° indicando a presença de NPs na forma de liga preferencialmente. Já para NPs Ru@Pt percebeu-se um padrão de picos ligeiramente esticado devido ao fato de haver uma região de baixa cristalinidade entre a interface do caroço de rutênio com a casca de platina, o que indica a presença de uma estrutura caroço@casca.

Outra técnica empregada para caracterizar as NPs bimetálicas foi espectroscopia de emissão de fotoelétrons excitados por raios X. As análises foram realizadas com duas energias fóton incidentes (1840 eV e 3000 eV) e apresentou regiões com átomos de Pt, Ru, O, C, N, F e P. Nos espectros de XPS das NPs Pt-Ru não foi observado componentes de Pt⁰ e Ru⁰. Porém, foi observado de forma majoritária Pt⁺⁴ nas duas energias medidas e componente de Ru⁺⁴. O espectro de XPS das NPs de Ru@Pt revelou a presença de Pt em três diferentes estados de oxidação, Pt⁰, Pt⁺² e Pt⁺⁴, além de Ru⁰ e Ru⁺⁴, para as diferentes regiões medidas.

As reações de hidrogenação parcial de benzeno foram realizadas seguindo a relação catalisador / substrato 1:660. NPs Pt-Ru atingiram TON de até 271 e TOF de 0,25 min⁻¹, no entanto NPs Ru@Pt atingiram TON de até 755 e TOF de 0,68 min⁻¹. Os catalisadores sintetizados apresentaram moderadas seletividades para 1,3-ciclohexadieno e ciclohexeno.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ge, Q., Huang, Y., Qiu, F., Li, S.; Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether, *Appl. Catal., A*, **1998**, 167, 23.
2. Deng, Q., He, G., Pan, Y., Ruan, X., Zheng, W., Yan, X.; Bis-ammonium immobilized polystyrenes with co-catalyzing functional end groups as efficient and reusable heterogeneous catalysts for synthesis of cyclic carbonate from CO₂ and epoxides, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 2217.
3. Zhang, S., Zhang, Q., Zhang, Y., Chen, Z., Watanabe, M. and Deng, Y.; Beyond solvents and electrolytes: Ionic liquids-based advanced functional materials, *Prog. Mater. Sci.*, **2016**, 77, 80.
4. Dupont, J. and Scholten, J. D.; On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1780.
5. Burda, C., Chen, X.B., Narayanan, R., El-Sayed, M.A., Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1025.
6. B. Corain, G. Schmid, N. Toshima; Metal nanoclusters in catalysis and materials science: the issue of size control, *Elsevier*, Italy, **2008**, 49.
7. Lu, L., Wu, G., Dong, Y., Wang, J., Bai, G.; Green and facile preparation of self-supporting nanoporous gold electrode and effect of ionic liquids on its electrocatalytic oxidation toward glucose, *J. Porous. Mater.*, **2016**, 1.
8. Ramachandran, P., Fouad, M., Aurian-Blajeni, B., Shrestha, S., Leonida, M. D.; Enzyme modified by transient exposure to ionic liquids shows promise for use in biosensors (ionic liquids used in enzyme "Wiring"), *Opt. Commun.* **2012**, 44, 167.
9. Ma, C., Dai, B., Liu, P., Zhou, N., Shi, A., Ban, L., Chen, H.; Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, 20, 2769.
10. Kustov, L. M. and Tarasov, A. L.; Fischer-Tropsch synthesis in a slurry mode using ionic liquids, *Catal. Commun.*, **2016**, 75, 42.
11. Stratton, S. A., Luska, K. L., Moores, A.; Rhodium nanoparticles stabilized with phosphine functionalized imidazolium ionic liquids as recyclable arene hydrogenation catalysts, *Catal. Today*, **2012**, 183, 96.
12. Julis, J., Holscher, Z. and Leitner, W.; Selective hydrogenation of biomass derived substrates using ionic liquid-stabilized ruthenium nanoparticles, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1634.

-
13. Gual, A., Godard, C., Claver, C.; Soluble transition-metal nanoparticles - catalysed hydrogenation of arenes, *Dalton Trans*, **2010**, 39, 11499.
 14. K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, Wiley-VCH GmbH & Company KGaA, Germany, **2008**.
 15. K. Yamashita, H. Obama, I. Katsuta; *Asahi Kasei K. K.*, 31, **1993**.
 16. Migowsky, P., Dupont, J.; Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 32.
 17. Sheldon, R.; Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.*, **2001**, 2399.
 18. Dupont, J., Consorti, C., Spencer, J., Room temperature molten salts: neoteric "green" solvents for chemical reactions and processes, *Chem. Inform.*, **2001**, 32, 6.
 19. Walden, P., *Bulletin de L' Académie Impériale des Science de St. Pétersbourg*, 1914, 405.
 20. Schrekker, H., Silva, D. O., Gelesky, M. A., Stracke, M. P., Schrekker, C. M. L., Golçalves, R. S., Dupont, J.; Preparation, cation-anion interactions and physicochemical properties of ether-functionalized imidazolium ionic liquid, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2008**, 19, 426.
 21. Yan Y., *et al.*, Effect of cations in ionic liquids on the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries, *Sci. China. Chem.*, **2014**, 57, 1564.
 22. Kshirsagar, S. D., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Govindwar, S. P., Oh, M. K.; An isolated *Amycolatopsis* sp. GDS for cellulase and xylanase production using agricultural waste biomass, *J. Appl. Microbiol.*, **2016**, 120, 112.
 23. Dupont, J., De Souza, R. F., and Suarez, P. A. Z., Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667-3692.
 24. Hallett, J. P., Welton, T.; Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *Chem Rev.*, **2011**, 111, 3508.
 25. Plechkova, V. N., Seddon, K. R.; Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 123.
 26. Abdul-Sada, A., Greenway, A.M. *et al.*; Upon the structure of room temperature halogenoaluminate ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1753.
 27. Matthews, R. P., Welton T., Hunt, P. A.; Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 3238.

-
28. Cassol, C. C., Ebeling, G., Ferreira, B., Dupont, J.; A simple and practical method for the preparation and purity determination of halide-free imidazolium ionic liquids, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 243.
29. Ott, L. S., Finke, R. G.; Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers, *Coord. Chem.* **2004**, Rev. 251, 1075.
30. Son, S. U., *et al.*; Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through the understanding of coordination chemistry of the nanoparticles, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 1147.
31. Aiken, J. D., Finke, R. G.; A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 145, 1.
32. Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H.; Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757.
33. Dupont, J., Suarez, P. A. Z., Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2441.
34. Dupont, J., Suarez, P. A. Z., De Souza, R. F., Burrow, R. A., Kintzinger, J. P.; Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2377.
35. Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 341.
36. Schroder U., Wadhawan, J. D., Compton, R. G., Marken, F., Suarez, P. A. Z., Consorti, C. S., De Souza, R. F., Dupont, J.; Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 1009.
37. Wadhawan, J. D., Schroder, U., Neudeck, A., Wilkins, S. J., Compton, R. G., Marken, F., Consorti, C. S., De Souza, R. F., Dupont, J.; Ionic liquid modified electrodes. Unusual partitioning and diffusion effects of Fe (CN)(6)(4-/3-) in droplet and thin layer deposits of 1-methyl-3-(2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl)-imidazolium tetrafluoroborate, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 493, 75.

-
38. Antonietti, M., Daibin, K., Smarsly, B., Zhou, Y.; Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4988.
39. Astruc, D.; *Nanoparticles and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
40. Giammanco, C. H., Kramer, P. L., Yamada, S. A., Nishida, J., Tamimi, A., Fayer, M. D.; Coupling of carbon dioxide stretch and bend vibrations reveals thermal population dynamics in an Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 549.
41. Schmid, G.; *Nanoparticles: From theory to application*, *Endeavour*, Germany, **1990**.
42. Sun, Y. G., Xia, Y. N.; Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, *Science*, **2002**, 298, 2176.
43. Dong, S., Chen, X., Zhang, X., Cui, G., Nanostructured transition metal nitrides for energy storage and fuel cells, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 253, 3015.
44. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz, G. C.; The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 668.
45. Armelao, L., Quici, S., Barigelletti, F., Accorsi, G., Bottaro, G., Cavazzini, M., Tondello, E.; Reply to “Luminescent lanthanide complexes: Selection rules and design”, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 487.
46. Wang, F., Liu, X.G.; Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped up conversion nanocrystals, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 976.
47. Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., Tarascon, J. M.; Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature*, **2000**, 407, 496.
48. Bezryadin, A., Dekker, C., Schmid, G.; Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1273.
49. Crooks, R. M., Zhao, M. Q., Sun, L., Chechik, V., Yeung, L. K.; Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 181.
50. Joo, S. H., Choi, S. J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O., Ryoo, R.; Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, *Nature*, **2001**, 412, 169.

-
51. Subramanian, V., Wolf, E., Kamat, P.V.; Semiconductor–Metal composite nanostructures. to what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films?, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105 11439.
52. Hasobe, T., Imahori, H., Kamat, P. V., Ahn, T. K., Kim, S. K., Kim, D., Fujimoto, A., Hirakawa, T., Fukuzumi, S.; Photovoltaic cells using composite nanoclusters of porphyrins and fullerenes with gold nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1216.
53. Kongkanand, A., Tvrđy, K., Takechi, K., Kuno, M., Kamat, P. V.; Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe–TiO₂ architecture, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 4007.
54. Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., Alivisatos, A.P.; Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, **1998**, 281, 2013.
55. Gao, X. H., Cui, Y. Y., Levenson, R. M., Chung, L. W. K., Nie, S. M.; In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.*, **2004**, 22, 969.
56. Rosi, N. L., Mirkin, C. A.; Nanostructures in biodiagnostics, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1547.
57. Wender, H., Migowski, P., Feil, A. F., Teixeira, S. R., Dupont, J.; Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends *Coord. Chem.Rev.*, **2013**, 257, 2468.
58. Finke, R. G.; Transition-metal nanoclusters, Marcel Dekker, New York, **2002**.
59. Hussain, I., Graham, S., Wang, Z., Tan, B., Sherrington, D. C., Rannard, S. P., Brust, M.; Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1-4 nm range using polymeric stabilizers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16398.
60. Jana, N. R., Wang, Z. L., Pal, T.; Redox catalytic properties of palladium nanoparticles: Surfactant and electron donor-acceptor effects, *Langmuir*, **2000**, 16, 2457.
61. Luza, L. *et al.*; Hydrophobic effect on supported ionic liquid phase Pd nanoparticles hydrogenation catalysts, *Phys Chem Chem Phys*. **2014**, 16, 18088.
62. Rodriguez, J. A., Goodman, D. W.; The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces, *Science*, **1992**, 257, 897.
63. Tanori, J., Duxin, N., Petit, C., Lisiecki, I., Veillet, P., Pileni, M. P.; Synthesis of nanosize metallic and alloyed particles in ordered phases, *Colloid Polym. Sci.*, **1995**, 273, 886.

-
64. Ge, Q., Huang, Y., Qiu, F., Li, S.; Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether, *Appl. Catal., A*, **1998**, 167, 23.
65. Wang, C., Peng, S., Lacroix, L.-M., Sun, S.; Synthesis of high magnetic moment CoFe nanoparticles via interfacial diffusion in Core/Shell structured Co/Fe nanoparticles, *Nano Res.*, **2009**, 2, 380.
66. Krylova, G., Dimitrijevic, N. M., Talapin, D. V.; Probing the surface of transition-metal nanocrystals by chemiluminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 9102.
67. Scheeren, C. W., Machado, G., Dupont, J., Fichtner, P. F. P., Teixeira, S. R.; Nanoscale Pt(0) particles prepared in imidazolium room temperature ionic liquids: Synthesis from an organometallic precursor, characterization, and catalytic properties in hydrogenation reactions, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4738.
68. Silveira, E. T., Umpierre, A. P., Rossi, L. M., Machado, G., Morais, J., Soares, G. V., Baumvol, I. L. R., Teixeira, S. R., Fichtner, P. F. P., Dupont, J.; The partial hydrogenation of benzene to cyclohexene by nanoscale ruthenium catalysts in imidazolium ionic liquids, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3734.
69. Umpierre, A. P., Machado, G., Fecher, G. H., Morais, J., Dupont, J.; Selective hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) nanoparticles embedded in imidazolium ionic liquids, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1404.
70. Fonseca, G. S., Umpierre, A. P., Fichtner, P. F. P., Teixeira, S. R., Dupont, J.; The use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir⁰ and Rh⁰ nanoparticles: Efficient catalysts for the hydrogenation of arenes, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3263.
71. Rossi, L. M., Machado, G., Fichtner, P. F. P., Teixeira, S. R., Dupont, J.; On the use of ruthenium dioxide in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids as catalyst precursor for hydrogenation reactions, *Catal. Lett.* **2004**, 92, 149.
72. Wang, D., Li, Y.; Bimetallic Nanocrystals: Liquid-phase synthesis and catalytic applications, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1044.
73. Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R. L.; Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 845.
74. Roopan, S. M., Kajbafvala, A., Banadaki, A. D., Madhumitha, G., Pillai, K. S.; Bimetallic nanomaterials: functional efficacy towards synthesis, photocatalytic degradation, and biomedical catalysts, *J. Nanomater.* **2014**, 2014, 1.

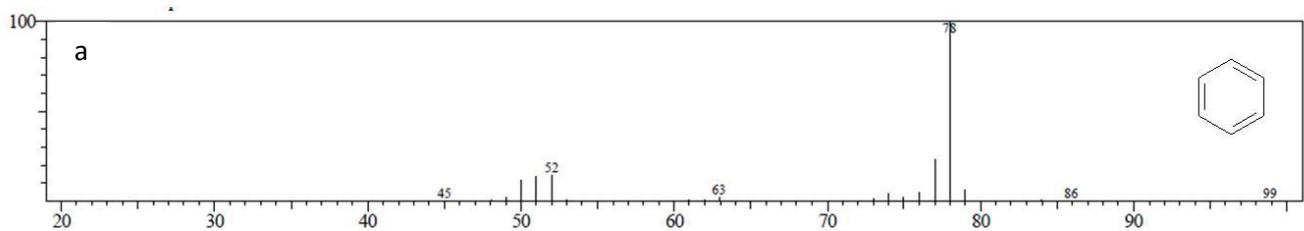
-
75. Alayoglu, S., Nilekar, A.U., Mavrikakis, M., Eichhorn, B.; Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 333.
76. Velázquez-Palenzuela, A., Brillas, E., Arias, C. *et al.*; Structural characterization of Ru-modified carbon - supported Pt nanoparticles using spontaneous deposition with CO oxidation activity, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 18469.
77. Sato, T., Okaya, K., Kunimatsu, K., Yano, H., Watanabe, M., Uchida, H.; Effect of particle size and composition on CO - tolerance at Pt-Ru/C catalysts analyzed by *In Situ* attenuated total reflection FTIR spectroscopy, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 450.
78. Yoshimura, Y., Toba, M., Matsui, T. *et al.*; Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for hydrotreatment, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 322, 152.
79. Gutierrez, A., Arandes, J. M., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J.; Role of acidity in the deactivation and steady hydroconversion of light cycle oil on noble metal supported catalysts, *Fuel Process. Tech.*, **2012**, 101, 64.
80. Modestov, A. D., Tarasevich, M. R., Filimonov, V. Y., Davydova, E. S.; CO tolerance and CO oxidation at Pt and Pt-Ru anode catalysts in fuel cell with polybenzimidazole-H₃PO₄ membrane, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 6073.
81. Yu, Y. Fonfé, B., Jentys, A. *et al.*; Bimetallic Pt-Pd / silica-alumina hydrotreating catalysts. Part II: Structure-activity correlations in the hydrogenation of tetralin in the presence of dibenzothiophen and quinoline, *J. Catal.*, **2012**, 292, 13.
82. Liu, B. Y., Jin, J. M., Hardacre, C., Hu, P., Lin, W. F.; Combined studies of DFT atomistic modelling and *in situ* FTIR spectroscopy on surface oxidants and CO oxidation at Ru electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, 688, 216.
83. Anderson, J. R.; Thermodynamic data from Gas-Liquid partition chromatography *Aust. J. Chem.*, **1957**, 10, 409.
84. Haretog, F.; Olefins as intermediates in the hydrogenation of aromatic hydrocarbons, *J. Catal.*, **1963**, 2, 79.
85. Su, X., Kung, K., Lahtinen, J., Shen, R. Y., Somorjai, G. A.; Cyclohexene dehydrogenation and hydrogenation on Pt (111) monitored by SFG surface vibrational spectroscopy: different reaction mechanisms at high pressures and in vacuum, *Catal. Lett.*, **1998**, 54, 9.

-
86. F. Ullmann, W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH, **1995**.
87. Foppa, L., Dupont, J.; Benzene partial hydrogenation: advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 1886.
88. Horiuti, I., Polanyi, M.; Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts, *Trans. Faraday Soc.*, **1934**, 30, 1164.
89. Benett, M. A., Smith, A. K.; Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1974**, 233.
90. VanHove, M. A., Lin, R. F., Somorjai, G. A.; Surface structure of coadsorbed benzene and carbon monoxide on the rhodium (111) single crystal analyzed with low-energy electron diffraction intensities, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2532.
91. Odenbrand, C. U. I., Lundin, S. T.; Hydrogenation of benzene to cyclohexene on a ruthenium catalyst: Influence of some reaction parameters, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1980**, 30, 677.
92. Döbert, F., Gaube, J.; Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene in a continuously operated slurry reactor *Catal Lett.*, **1995**, 31, 431.
93. Rossi, L. M., Machado, G.; Ruthenium nanoparticles prepared from ruthenium dioxide precursor: Highly active catalyst for hydrogenation of arenes under mild conditions, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, 298, 69.
94. Ely, T. O., Pan, C., Chaudret, B. *et al.*; Nanoscale Bimetallic $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ Particles Dispersed in Poly(vinylpyrrolidone): Synthesis from Organometallic Precursors and Characterization, *J. Phys. Chem.B*, **2000**, 104, 695.
95. Alayoglu, S. *et al.*; Structural and architectural evaluation of bimetallic nanoparticles: A case study of Pt–Ru Core–Shell and alloy nanoparticles, *ACS Nano*, **2009**, 3, 3127.
96. Huang, H., Wang, X.; Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 6266.
97. Lovelock, K. R. J., Villar - Garcia, I. J., Maier, F., Steinruck, H. P., Welton, T.; Photoelectron spectroscopy of ionic liquid-based interfaces, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 5158.
98. Scheeren, C. *et al.*; Synthesis and characterization of Pt (0) nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 13011.

99. Westsson, E., Koper, G.; How to determine the Core-Shell nature in bimetallic catalyst particles? *Catalysts*, **2014**, 4, 375.

100. Tanuma, S., Powell, C. J., Penn, D. R.; Calculations of electron inelastic mean free paths .2. data for 27 Elements Over Then 50-2000 - Ev Range. *Surf. Interface Anal.*, **1991**, 17, 911.

APÊNDICES



Spectrum2 #Library# NIST11s.lib Entry:550 Formula:C6H6 CAS:71-43-2 MolWeight:78

MassPeaks:30 BasePeak:78.00(10000)

CompName: Benzene \$\$ [6]Annulene \$\$ Benzol \$\$ Benzole \$\$ Coal naphtha \$\$ Cyclohexatriene \$\$ Phenyl hydride \$\$ Pyrobenzol \$\$ Pyrobenzole \$\$ Benzolene \$\$ Bicarburet of hy

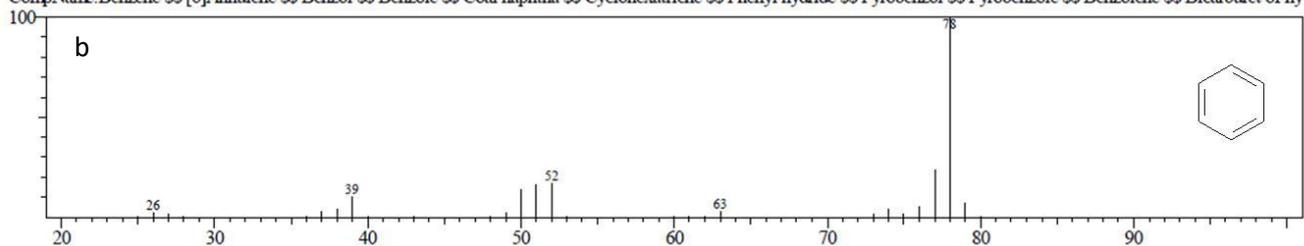
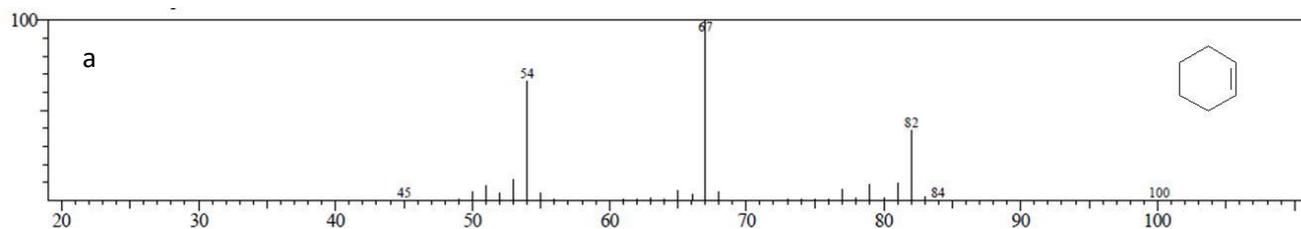


Figura 29: CG-MS do benzeno - teórico (a) e experimental (b) - obtido da reação de hidrogenação de benzeno



Spectrum2 #Library# NIST11s.lib Entry:642 Formula:C6H10 CAS:110-83-8 MolWeight:82

MassPeaks:51 BasePeak:67.00(10000)

CompName: Cyclohexene \$\$ Benzene tetrahydride \$\$ Benzene, tetrahydro- \$\$ Cyclohex-1-ene \$\$ Tetrahydrobenzene \$\$ 1,2,3,4-Tetrahydrobenzene \$\$ Cykloheksen \$\$ Hexanaphthy

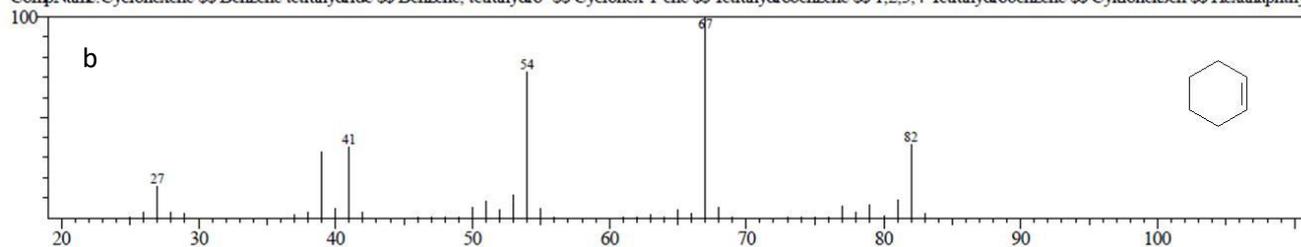
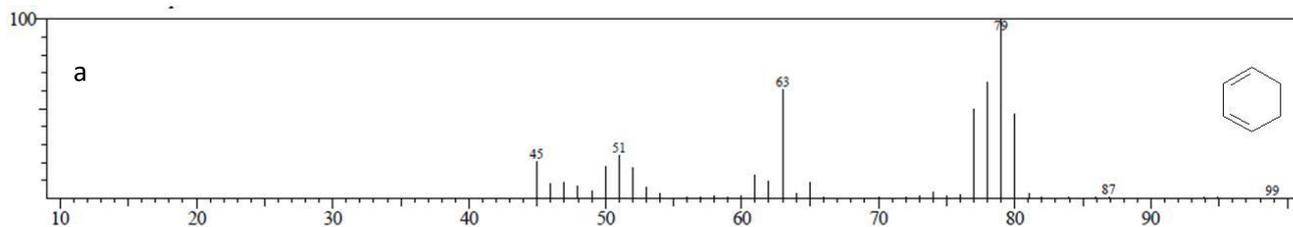


Figura 30: CG-MS do ciclohexeno - teórico (a) e experimental (b) – obtido da hidrogenação de benzeno.



Spectrum2 #Library# NIST11s.lib Entry:576 Formula:C6H8 CAS:592-57-4 MolWeight:80
 MassPeaks:49 BasePeak:79.00(10000)
 CompName:1,3-Cyclohexadiene \$\$ Cyclohexa-1,3-diene \$\$

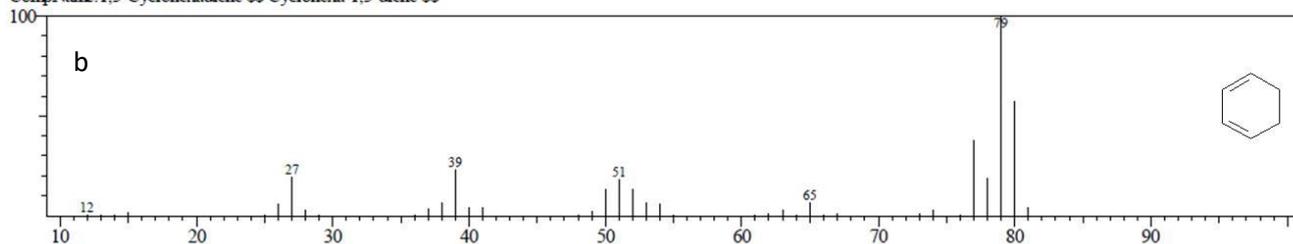
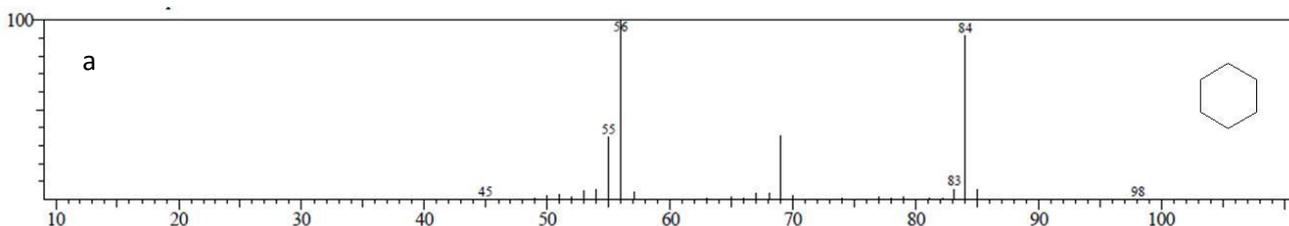


Figura 31: CG-MS do 1,3-ciclohexadieno - teórico (a) e experimental (b) – obtido da hidrogenação de benzeno.



Spectrum2 #Library# NIST11.lib Entry:737 Formula:C6H12 CAS:110-82-7 MolWeight:84
 MassPeaks:47 BasePeak:56.00(10000)
 CompName:Cyclohexane \$\$ Benzene, hexahydro- \$\$ Hexahydrobenzene \$\$ Hexamethylene \$\$ Hexanaphthene \$\$ Cicloesano \$\$ Cykloheksan \$\$ Rara waste number U056 \$\$ UN 1:

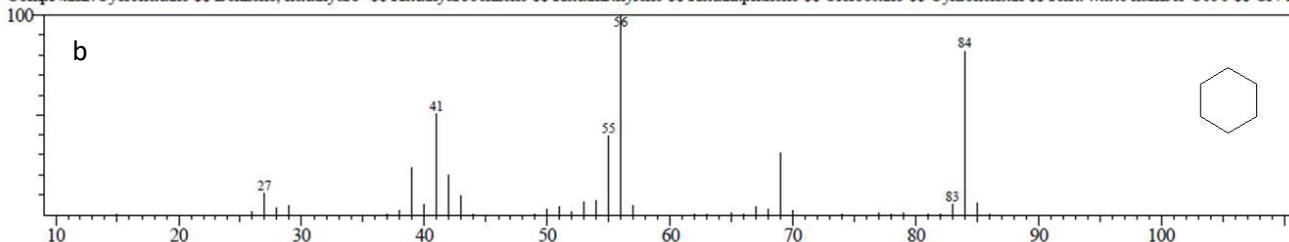


Figura 32: CG-MS do ciclohexano - teórico (a) e experimental (b) – obtido da hidrogenação de benzeno.