

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

KÁCRIS IDIANÊS MATOS DA SILVA

**NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE NÍQUEL E IRÍDIO EM
LI: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS**

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Co-orientador

Porto Alegre, Dezembro de 2017

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

KÁCRIS IDIANÊS MATOS DA SILVA

**NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE NÍQUEL E IRÍDIO EM
LI: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS**

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

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Co-orientador

Porto Alegre, Dezembro de 2017

Para meus pais, Deodato e Avani

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa.

Ao professor e amigo Dr. Marcos José Leite Santos pela atenção durante a co-orientação e por, mais uma vez, me aceitar como sua aluna.

Aos Professores Dr. Alexandre Umpierre, Dr. Cláudio Radtke, Dr. Henri Stephan, Dra. Kátia Gusmão, por participarem da banca de defesa desta tese.

Aos professores Dr. Günther Ebeling, Dr. Cláudio Radtke e Dr. Jackson Scholten por participarem da banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Fabiano Bernardi pelas análises de XAS, RBS, XPS e pela companhia no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

À Dra. Graciane Marin por compartilhar comigo seus infinitos conhecimentos sobre síntese de líquidos iônicos.

Ao Prof. Dr. Gabriel Abarca pelo auxílio na tese e por sua amizade ao longo desses 4 anos.

Ao Prof. Leandro Languini pelo auxílio nas análises de RBS.

Ao Dr. Jesum Alves pelo auxílio nas imagens de HRTEM.

Ao Prof. Dr. Daniel Baptista pelas análises de HRTEM.

Ao Dr. Brunno Lange pelas longas discussões sobre EXAFS

Ao Prof. Dr. Josiel Domingos pelo auxílio no tratamento dos dados de cinética da hidrogenação.

Ao MSc. Marcos Renan Flores Rodrigues pelo auxílio na discussão dos resultados de magnetização.

Aos demais colegas do LAMOCA que sempre estiveram dispostos a ajudar tanto em dúvidas teóricas quanto na troca de cilindros de gás.

Aos meus pais Deodato e Avani. Sem eles eu não teria chegado até aqui.

À minha irmã Marisane pelo apoio incondicional.

Aos meus irmãos Jader e Ana Paula que sempre me incentivaram mesmo estando do outro lado do mundo.

Ao meu marido, Henrique Razia da Rocha pela paciência, carinho e pelo auxílio no tratamento das imagens desta tese.

Aos professores da banca examinadora.

À CAPES pela bolsa concedida.

Artigos publicados durante o período de doutoramento

Silva, K. I. M.; Fernandes, J. A.; Kohlrausch, E. C.; Dupont, J.; Santos, M. J. L.; Gil, M. P. Structural stability of photodegradable poly(L-lactic acid)/PE/TiO₂ nanocomposites through TiO₂ nanospheres and TiO₂ nanotubes incorporation. *Polymer Bulletin*, **2014**, 71, 1205-1217.

Artigo submetido durante o período de doutoramento

Silva, K. I. M, Bernardi, F.; Abarca, G.; Baptista, D.; Santos, M. J. L; Barquin, L. F.; Dupont, J, Del Valle, M. P.; Tuning the structure and magnetic behaviour of bimetallic Ni/Ir nanoparticles in ionic liquids, *Nanoscale*, 2017.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Nanopartículas de Metais de Transição	5
3.1.1. Nanopartículas de Metais de Transição Estabilizadas por Líquidos Iônicos	6
3.1.2. Nanopartículas Magnéticas.....	10
3.1.3. Nanopartículas Bimetálicas	14
3.1.3.1. Características	15
3.1.3.2. Métodos de Obtenção de Nanopartículas Bimetálicas.....	17
3.2. Decomposição de Hidrazina Através de Nanopartículas Metálicas	18
3.2.1. Decomposição de Hidrazina Anidra.....	18
3.2.2. Decomposição de Hidrazina Hidratada	19
3.3. Reação de Hidrogenação	20
3.3.1. Reação de Hidrogenação de Compostos Carbonílicos α,β -Insaturados ...	22
3.3.2. Reações de Hidrogenação de Compostos α,β -Insaturados Catalisadas por Níquel e Irídio	25
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1. Considerações Gerais.....	27
4.2. Síntese do Líquido Iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio	27
4.2.1. Síntese de metanosulfonato de n-butila.....	27
4.2.2. Síntese do Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM.CH ₃ SO ₃).....	28
4.2.3. Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM.N(CF ₃ SO ₂) ₂)	28
4.3. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas.....	29
4.3.1. Isolamento das Nanopartículas.....	30

4.4.	Caracterização Morfológica.....	30
4.5.	Caracterização Estrutural	31
4.6.	Caracterização Magnética.....	31
4.7.	Testes Catalíticos	31
4.7.1.	Decomposição da Hidrazina Hidratada	31
4.7.2.	Hidrogenação de Compostos Carbonílicos α,β -Insaturados.....	32
4.7.3.	Reações de Reciclo dos Catalisadores.....	33
4.7.4.	Análise por Cromatografia Gasosa.....	33
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1.	Síntese das Nanopartículas Bimetálicas Ni-Ir.....	35
5.2.	Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão	36
5.3.	Análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	39
5.4.	Análise por Difração de Raios X	40
5.5.	Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	42
5.6.	Análise por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	46
5.7.	Magnetização	49
5.8.	Reações de Hidrogenação de Compostos α,β -Insaturados	51
5.9.	Estudo Cinético da Hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN).....	54
5.10.	Decomposição da Hidrazina.....	62
6.	CONCLUSÕES	71
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
8.	ANEXOS.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo geral de crescimento das NPs devido à coalescência. ⁴⁵	6
Figura 2: Exemplos encontrados na literatura para a) estabilização eletrostática b) estérica ⁶⁸ e c) eletroestérica. ⁷¹	8
Figura 3: Representação química da (a) espécie catiônica e das (b) espécies aniônicas do LI.	9
Figura 4: Arranjo tridimensional do cátion 1-etil-3-metilimidazólio associado ao ânion tetraédrico e os canais formados.....	10
Figura 5: Exemplo de utilização da separação magnética (Adaptado de Rossi e colaboradores).	10
Figura 6: Representação esquemática do Spin Up (+1/2) e Spin Down (-1/2).....	11
Figura 7: (a) Exemplo da curva de magnetização de um material ferromagnético. (b) Exemplo da curva de magnetização de um material superparamagnético. Onde: M_r = magnetização remanente, H_C = coercividade, M_S =magnetização de saturação.....	13
Figura 8: Possível padrão de mistura em um sistema bimetálico: (a) estrutura caroço@casca, (b) heteroestrutura separada por fase, (c) liga.	15
Figura 9: Hibridização da banda d do metal e do orbital σ do adsorvato. ⁹⁸	16
Figura 10: Vias reacionais da decomposição da hidrazina. ¹²⁰	19
Figura 11: Reações de decomposição da hidrazina.....	20
Figura 12: Mecanismos de Eley-Rideal (a) e Langmuir-Hinshelwood (b) para catálise heterogênea.....	22
Figura 13: Modos de adsorção da CHN em superfícies metálicas, onde a) η_1 , b) η_2 e c) η_4 . ¹⁵⁷	23
Figura 14: Esquema reacional da hidrogenação da 2-ciclo-hexen-1-ona.....	24
Figura 15: Esquema reacional da hidrogenação do cinamaldeído	24
Figura 16: Esquema reacional da síntese do metanosulfonato de n-butila	27
Figura 17: Esquema reacional da síntese do BMIM.CH ₃ SO ₃	28
Figura 18: Esquema reacional da síntese do BMIM.N(CF ₃ SO ₂) ₂	28
Figura 19: Sistema empregado para monitorar a evolução de gases produzidos na decomposição da hidrazina.....	32
Figura 20: Sistema empregado para a hidrogenação de compostos carbonílicos	33
Figura 21: Representação das NPs obtidas pela co-redução/decomposição dos precursores organometálicos de Ir e Ni.	36

Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (120 keV) e histogramas mostrando a distribuição de tamanhos das diferentes NPs de Ni/ Ir.	37
Figura 23: Imagens de microscopia de alta resolução (HRTEM) e do MET 200 keV das amostras: Ni@Ir (a) 1:1 (b) 2:1 e Ni/Ir (c) 1:1 (d) 2:1.	38
Figura 24: Espectro de EDX das amostras Ni@Ir e Ni/Ir.	39
Figura 25: Espectros de RBS para as amostras do tipo caroço - casca (a) Ni@Ir 1:1, (b) Ni@Ir 2:1; tipo liga (c) Ni/Ir 1:1, (d) Ni/Ir 2:1	40
Figura 26: Difratogramas de raios X (a) Ni@Ir 1:1; Ni/Ir 1:1 (b) Ni@Ir 2:1; Ni/Ir 2:1;	41
Figura 27: Espectro de varredura (long scan) de XPS das NPs (a) Ni@Ir 1:1 (b) Ni@Ir 2:1 (c) Ni/Ir 1:1 (d) Ni/Ir 2:1 em LI BMIM.NTf ₂ empregando uma energia de fóton de 1840 eV.	43
Figura 28: Espectros de XPS para as regiões (a) (c) Ni 2p _{3/2} e (b) (d) Ir 4f + Ni 3p, nas energias de fóton incidente de 1840 eV e 3000 eV. Os pontos pretos representam os dados medidos, a linha preta pontilhada o Shirley background e as linhas coloridas os picos associados às componentes.....	45
Figura 29 Comparação das (i) oscilações EXAFS $\chi(k)$ e (ii) as correspondentes transformadas de Fourier (FT) na (a) borda K do níquel e (b) borda L3 do irídio dos catalisadores Ni@Ir (1:1 e 2:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1). Os pontos pretos e as linhas vermelhas representam os dados experimentais e o melhor ajuste encontrados, respectivamente..	47
Figura 30: Possíveis estruturas das NPs bimetálicas obtidas.	49
Figura 31: Curvas de histerese em diferentes temperaturas para as NPs: Ni@Ir 1:1 (a) isoladas (b) Em BMIM.NTf ₂ ; Ni@Ir 2:1 (c) isoladas (d) Em BMIM.NTf ₂ ;	50
Figura 32: Reações de recarga do sistema para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN) pelos catalisadores Ni@Ir (1:1 e 2:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1).....	54
Figura 33: Velocidade inicial versus concentração de 2-ciclohexen-1-ona para as reação de hidrogenação nas temperaturas de 35 °C; 55 °C; 75 °C e 95 °C.	55
Figura 34: Velocidade inicial em função da pressão de H ₂ para a reação de hidrogenação da CHN.	56
Figura 35: Mecanismo simplificado proposto para hidrogenação da CHN utilizando o sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf ₂	57
Figura 36: Velocidade inicial da reação em função da adição de produto ciclohexanona para a hidrogenação da CHN através do sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf ₂	60

Figura 37: Gráfico de Arrhenius para a hidrogenação da CHN através do sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf ₂	61
Figura 38: Gráficos de van't Hoff a) para a constante de equilíbrio da CHN (K ₁) e b) para constante de equilíbrio do H ₂ (K ₂) obtidas a partir da reação de hidrogenação o catalisador Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf ₂	62
Figura 39: Gráfico mostrando a produção de gases resultantes da reação de decomposição de hidrazina monohidratada, utilizando NPs de metais puros e NPs bimetálicas em LI	63
Figura 40: Gráfico mostrando a produção de mols gasosos resultantes da reação de decomposição de hidrazina monohidratada, utilizando NP Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf ₂ , 0,5 mol/L de NaOH, à 35 °C e à 70 °C	64
Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET 120 kV) e histogramas mostrando a distribuição de tamanhos das NP Ni _{0,99} Ir _{0,01} , Ni _{0,98} Ir _{0,02} e Ni _{0,95} Ir _{0,05}	66
Figura 42: Difratogramas de raios X das amostras: Ni _{0,99} Ir _{0,01} , Ni _{0,98} Ir _{0,02} e Ni _{0,95} Ir _{0,05}	67
Figura 43: Espectros de RBS para as amostras Ni _{0,99} Ir _{0,01} , Ni _{0,98} Ir _{0,02} e Ni _{0,95} Ir _{0,05}	68
Figura 44: Variação da seletividade para H ₂ com o tempo de exposição da superfície metálica.....	70

INDICE DE TABELA

Tabela 1: Resultados da literatura para reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona e do cinamaldeído utilizando Pd/BMIM.PF ₆ . ¹⁷⁵	25
Tabela 2: Resultados catalíticos da hidrogenação do Cinamaldeído. ^a	26
Tabela 3: Análise da composição da relação de superfície, com base nas intensidades dos picos de XPS das amostras a 1840 e 3000 eV.	44
Tabela 4: Ajuste dos parâmetros derivados dos dados analisados de EXAFS de todos os catalisadores Ni@Ir (1:1 e 2:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1) na Borda K e L ₃ do níquel e do irídio	48
Tabela 5: Resultados para reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona	51
Tabela 6: Resultados para reações de hidrogenação da 2-metil-2-ciclohexen-1-ona (MCHN).	52
Tabela 7: Resultados para reações do cinamaldeído (CAL).	52
Tabela 8: Reações de reciclagem do sistema para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN) pelos catalisadores Ni@Ir (1:1 e 2:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1).....	53
Tabela 9: Reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN) pelo sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf ₂ empregando diferentes razões substrato/catalisador.....	54
Tabela 10: Modelo de Langmuir–Hinshelwood para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador Ni/Ir 1:1	58
Tabela 11: Parâmetros cinéticos para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona catalisada por Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf ₂ em diferentes temperaturas. ^a	60
Tabela 12: Variação do teor de irídio nas NPs bimetálicas.....	65
Tabela 13: Reações de decomposição da hidrazina monohidratada.....	69
Tabela 14: Variação da seletividade das ligas Ni _x Ir _{x-y} para H ₂ com o tempo.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS

LI – Líquido iônico	NTf ₂ – Bis(trifluormetanossulfonil)imidato
NP - Nanopartícula	BMIM.CH ₃ SO ₃ - Metanossulfonato de n-butila
TOPO - óxido de trioctilfosfina	COD – 1,5-Ciclooctadieno
AgNPs – NPs de prata	BMIM – 1-Butil-3-metilimidazólio
AuNPs – NPs de ouro	ATR-IR – Espectroscopia de Infravermelho com modo de reflexão total atenuada
PVP - Poli(vinilpirrolidona)	CG – Cromatografia gasosa
DRX – Difractometria de Raios X	TCD – Detector de condutividade térmica
MET – Microscopia eletrônica de transmissão	FID – Detector por ionização de chama
HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, do inglês <i>High resolution transmission electronic microscopy</i>	DB – 17 – Coluna cromatográfica composta por (50% fenil)-metilpolisiloxano
EDX – Espectroscopia de raios- X por dispersão de energia	CHN – 2-Ciclohexen-1-ona
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>	CHN _H – Ciclohexanona
XAS – Espectroscopia de absorção de raios – x, do inglês <i>X-ray absorption spectroscopy</i>	CHN _{H-OL} – Ciclohexanol
EXAFS – Espectroscopia de Absorção de Raios X, do inglês <i>Extended X-ray absorption fine structure</i>	CHN _{OL} – 2-Ciclohexen-1-ol
RBS – do inglês, <i>Rutherford backscattering spectroscopy</i>	MCHN - 2-metil-2-ciclohexen-1-ona
P= pressão de H ₂ ;	MCHN _H – 2-metilciclohexanona
k ₁ = constante da adsorção da CHN;	MCHN _{H-OL} – 2-metilciclohexanol
k ₂ = constante da dissociação do H ₂ ;	MCHN _{OL} – 2-metil-2-ciclohexen-1-ol
k ₃ = constante da reação de superfície;	CAL – Cinamaldeído
K ₁ = constante de equilíbrio da adsorção da CHN;	CAL _H – 3-Fenilpropanal
K ₂ = constante de equilíbrio da dissociação do H ₂	CAL _{H-OL} – 3-Fenilpropan-1-ol
R ² = coeficiente de correlação	CAL _{OL} - 3-Fenilprop-2-en-1-ol
ΔH = variação de entalpia	DMSO – Dimetilsulfóxido
E _a = Energia de ativação	THF – Tetrahydrofurano
	RMN ¹ H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
	RMN ¹³ C – Ressonância magnética nuclear de carbono 13
	M _s – Magnetização de saturação
	M _r – Magnetização remanente
	H _c - Coercividade
	ER – Eley – Rideal
	LH – Langmuir – Hinshelwood
	V ₀ – Velocidade inicial

V = Volume

T = Temperatura

K – Constante de anisotropia

K_b – Constante de Boltzmann

rpm – rotação por minuto

TOF – Frequência de rotação, do inglês *turnover frequency*

TH – Transferência de hidrogênio

RESUMO

Nanopartículas (NPs) bimetálicas de níquel/irídio do tipo liga e do tipo caroço@casca foram obtidas a partir da decomposição dos precursores organometálicos, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$, e estabilizadas através do líquido iônico (LI) N trifluorometanosulfonimidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIM.NTf₂). As NPs bimetálicas foram caracterizadas através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), Espectroscopia de Absorção de Raios X, (EXAFS), Espectrometria de Espalhamento Rutherford (RBS) e por análise do ciclo de magnetização. As NPs apresentaram tamanho médio entre 1,5 nm e 2,0 nm e, de acordo com os dados obtidos, mantiveram-se bem distribuídas e estabilizadas quando estavam em solução de LI. As propriedades catalíticas das NPs foram avaliadas através da decomposição da hidrazina monohidratada e na reação de hidrogenação de compostos α , β – insaturados. A formação de estruturas do tipo caroço@casca e liga foi evidenciada por análises de XPS e EXAFS. Verificou-se que o tipo do sistema (liga ou caroço@casca), a composição molar e o excesso de LI são fatores decisivos nas performances catalíticas. Nas reações de decomposição de hidrazina, o excesso de LI e o alto teor de irídio presente nos catalisadores influenciaram tanto a atividade quanto a seletividade da reação. Nas reações de hidrogenação, os maiores teores de irídio foram fundamentais para uma maior atividade. Dentre as NPs sintetizadas, selecionou-se o melhor catalisador para uma completa investigação cinética da reação de hidrogenação seletiva da ligação C=C da 2-ciclohexen-1-ona (CHN) empregando Ni/Ir 1:1. Nesse estudo, observou-se que a reação segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Esse modelo propõe que a hidrogenação ocorre através da adsorção do substrato, dissociação do H₂, seguido da reação de superfície e dessorção do produto. As entalpias obtidas pelos gráficos de van't Hoff mostraram que a adsorção da CHN na superfície do catalisador é um processo exotérmico (-8 kJ.mol⁻¹), enquanto a adsorção do H₂ ocorre por um processo endotérmico (12,37 kJ.mol⁻¹).

ABSTRACT

Alloy-like and core@shell-like bimetallic nanoparticles (NPs) of nickel/iridium were obtained from decomposition of the organometallic precursors $\text{Ni}(\text{COD})_2$ and $[\text{Ir}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$ and stabilized by the ionic liquid (IL) 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMIM.NTf_2). These NPs were characterized by X-Ray Diffractometry (*XRD*), Transmission Electron Microscopy (*TEM*), X-ray Photoelectron Spectroscopy (*XPS*), Extended X-ray Absorption Fine Structure (*EXAFS*), Rutherford Backscattering Spectroscopy (*RBS*) and by magnetization analysis. The NPs were obtained in the size range within 1.5 nm and 2.0 nm, remaining well distributed and stabilized in IL. The catalytic properties of the NPs were evaluated through decomposition of hydrazine monohydrate and in the hydrogenation reaction of α , β -unsaturated compounds. The formation of core-shell like and alloy like nanostructures were confirmed by XPS and EXAFS. The type of structure (alloy or core-shell), the molar composition and the excess of IL were found to play an important role on the catalytic performance. Concerning hydrazine decomposition, the excess of IL and the high content of iridium present in catalysts were found to influence both catalytic activity and selectivity. In hydrogenation reactions, the higher contents of iridium were fundamental for a higher activity. The best catalyst (Ni/Ir 1:1) was chosen to a throughout kinetic investigation of the selective hydrogenation of the C = C bond of 2-cyclohexen-1-one (CHN), revealing a process governed by a Langmuir-Hinshelwood mechanism. This model proposes that hydrogenation occurs through adsorption of the substrate, dissociation of H_2 , followed by surface reaction and desorption of the product. The enthalpies obtained by the van't Hoff graphs showed that adsorption of CHN on the surface of the catalyst is an exothermic process (-8 kJ.mol^{-1}), while the adsorption of H_2 occurs by an endothermic process ($12.37 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

1. INTRODUÇÃO

Em resposta às necessidades da sociedade moderna por produtos como fármacos, agroquímicos e polímeros, e devido à crescente conscientização quanto ao impacto ambiental causado pelo desenvolvimento industrial, há uma busca crescente por novos sistemas de conversão e armazenamento de energia. Essa busca envolve o desenvolvimento de materiais através de novas rotas sintéticas, com reações menos dispendiosas, mais seletivas e ambientalmente amigáveis. Dentro desse contexto, nanopartículas (NPs) metálicas tem sido desenvolvidas com o objetivo de aumentar a gama de catalisadores que possam atuar de forma mais abrangente, rápida e seletiva em condições brandas de temperatura e pressão.¹ As reações químicas catalisadas por NPs se encontram na interface entre as catálises homogênea e heterogênea, apresentando as vantagens de ambas.² Estes catalisadores nanoparticulados apresentam uma alta ativação superficial, tornando-os tão ativos quanto os sistemas homogêneos. Além disso, eles atendem aos requisitos tanto da química verde quanto à minimização de resíduos, por possibilitarem a reciclagem.

Materiais nanoparticulados monometálicos de irídio (Ir) e níquel (Ni) suportados em alumina (Al_2O_3) têm sido amplamente estudados para promover reações de decomposição da hidrazina (N_2H_4) com o intuito de produzir hidrogênio.^{3,4,5,6,7,8} De forma similar, NPs de rutênio (Ru)^{9,6}, irídio (Ir)^{7,10}, ródio (Rh)¹¹, níquel (Ni)¹², dentre outras, suportadas ou não, têm sido utilizadas para os mais diversos tipos de reações de hidrogenação.¹³ No entanto, somente nos últimos anos, os materiais nanoparticulados bimetálicos têm atraído maior atenção dos pesquisadores.^{14,15,16} Devido à sinergia que pode ocorrer entre os dois metais, esses materiais apresentam melhores propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas que a de seus análogos monometálicos.¹⁷ Por exemplo, o catalisador bimetálico de paládio e cobre (Pd_3Cu), sintetizado por Goulas e colaboradores, apresentou a atividade do paládio e a seletividade do cobre na oxidação de álcoois (reação de Guerbert).¹⁸ Ao testar a atividade eletrocatalítica das NPs do tipo liga de Ir/ Pt e as respectivas NPs monometálicas, Chen e colaboradores¹⁹ observaram uma maior oxidação do ácido fórmico nas NPs bimetálicas, tal resultado foi atribuído ao mecanismo de reação bifuncional do eletrocatalisador da liga bimetálica. A estrutura das NPs bimetálicas é definida pela forma como os dois elementos estão distribuídos no sistema, podendo ser classificada como liga (do inglês, *alloy*) ou como uma estrutura do tipo caroço@casca

(do inglês, *core@shell*). A forma e o tamanho das NPs são dependentes do método de preparação e afetam diretamente as propriedades físico-químicas do material.

Dentro do contexto da química verde, os processos catalíticos para produção de hidrogênio têm obtido grande atenção, devido à possibilidade de se converter materiais com pequeno valor agregado em um combustível com alto poder de combustão. Entre os materiais mais estudados está a hidrazina hidratada ($N_2H_4 \cdot xH_2O$), que possui um alto teor de H_2 (8 % em massa) e pode ser facilmente armazenada. Para converter o hidrogênio presente na hidrazina em gás hidrogênio, nanocatalisadores monometálicos e bimetálicos têm sido utilizados, promovendo a decomposição catalítica da hidrazina hidratada através de reação seletiva para o produto de interesse.²⁰ Devido à sua capacidade de promover a seletividade catalítica em algumas reações, os nanocatalisadores também têm sido explorados para promover a hidrogenação seletiva de aldeídos/cetonas α,β -insaturados. A hidrogenação das ligações olefínicas desse tipo de composto carbonílico é muito desafiadora, pois há competição pela hidrogenação da ligação $C=O$, mesmo sendo a ligação $C=C$ favorecida termodinamicamente.²¹ Para esse tipo de reação, os metais do grupo da platina apresentam excelentes atividades catalíticas.^{22, 23} Além das condições reacionais utilizadas, pesquisas apontam que o tamanho e a morfologia das NPs empregadas, assim como a natureza do suporte, também afetam na catálise de hidrogenação.^{24, 25, 26}

Para as mais diversas aplicações, deve se considerar a tendência de aglomeração apresentada por NPs metálicas, portanto faz-se necessário a utilização de surfactantes e/ou agentes estabilizantes para o controle cinético da sua forma e tamanho. Entre os diversos agentes estabilizantes, os líquidos iônicos (LI) derivados do cátion imidazólio tem atraído o interesse do nosso grupo de pesquisa^{27, 31} LIs podem ser considerados como um "molde nanosintético"³², pois estabilizam as NPs devido à sua natureza iônica,³³ elevada polarizabilidade, alta constante dielétrica e apresentam uma rede supramolecular organizada, fazendo com que não haja a necessidade de ligantes de proteção adicionais.^{34, 35, 36} As propriedades superficiais e estruturais desses sistemas têm permitido que NPs metálicas estabilizadas em LIs sejam empregadas como: eletrocatalisadores em células a combustível,³⁷ biossensores,³⁸ na ozonização de efluentes industriais,³⁹ na produção de hidrocarbonetos através de processo Fischer-Tropsch⁴⁰ e na hidrogenação de arenos.⁴¹ Os LIs promovem a estabilidade das NPs e podem modificar a seletividade para determinado produto.⁴²

Então, dentro desse contexto, esse trabalho apresenta a síntese de NPs bimetálicas de níquel e irídio em BMIM.NTf₂, a sua caracterização, a sua aplicação na produção de hidrogênio através da reação de decomposição da hidrazina, a sua aplicação nas hidrogenações da 2-ciclohexen-1-ona, da 2-metil-2-ciclohexen-1-ona e do cinamaldeído, além do estudo cinético da hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona. Com base nos resultados obtidos, serão discutidas as vantagens da utilização do LI como agente estabilizante na síntese das NPs bimetálicas, a influência da proporção entre os metais nas propriedades catalíticas destas NPs e uma comparação entre as estruturas das mesmas.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Investigar o papel do líquido iônico BMIM.NTf₂ como agente estabilizante na síntese de NPs bimetálicas do tipo caroço - casca Ni@Ir e do tipo liga Ni/Ir além de avaliar como as propriedades estruturais destas NPs influenciam sua atividade catalítica em reações de hidrogenação de compostos carbonílicos α,β -insaturados e na geração de hidrogênio através da decomposição da hidrazina.

Objetivos específicos

- i. Preparar as NPs bimetálicas de níquel e irídio, utilizando o líquido iônico BMIM.NTf₂ como agente estabilizante;
- ii. Caracterizar as NPs através de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução, Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS, sigla em inglês), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS, sigla em inglês), Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS, sigla em inglês) e Ciclo de Magnetização;
- iii. Estudar as propriedades catalíticas desses sistemas nas reações de hidrogenação de compostos carbonílicos α,β -insaturados e da decomposição da hidrazina monohidratada.
- iv. Realizar o estudo cinético da reação de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona empregando a NP bimetálica do tipo liga Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanopartículas de Metais de Transição

As nanopartículas (NPs) metálicas são objeto de estudo científico há cerca de 150 anos, quando o inglês Michael Faraday reportou a formação de uma solução vermelha de NPs de ouro (AuNPs) obtida através da redução de tetracloroaurato com fósforo.⁴³ No entanto, métodos de obtenção reprodutíveis e com tamanhos controlados começaram a serem reportados somente nas últimas duas décadas. Além disso, o desenvolvimento de técnicas de microscopia, tais como a microscopia de tunelamento e de força atômica possibilitaram uma investigação mais detalhada das propriedades das NPs.

A primeira compreensão quanto à formação de NPs foi baseado na teoria de LaMer e Dinegar⁴⁴ desenvolvida em 1950. De acordo com esse modelo o processo de formação das NPs envolve uma nucleação inicial rápida, seguida de um processo de crescimento das partículas chamado amadurecimento de Ostwald.⁴⁵ Posteriormente Watzky e Finke propuseram um novo modelo, baseado em uma nucleação lenta e constante, seguida de crescimento autocatalítico. O modelo publicado por Finke e Watzky adaptou-se bem à síntese de NPs metálicas, como irídio, platina, rutênio e ródio.²⁹ No entanto, mesmo depois de mais de 150 anos de pesquisa no campo dos colóides metálicos, os mecanismos de formação das NPs ainda são discutidos de forma controversa. Nenhuma teoria ou modelo teórico existente até o momento foi capaz de descrever ou prever a evolução do tamanho/distribuição de tamanho das partículas de forma abrangente.

De acordo com Polte,⁴⁶ os reagentes escolhidos para a síntese juntamente com a adição do agente estabilizante (discussão na seção 3.1.1) influenciam no crescimento da NP. O autor propôs um mecanismo geral para a formação de NPs metálicas (Figura 1) onde ele mostra que a formação da NP ocorre pela redução do metal, seguido da formação de pequenos aglomerados e de seu crescimento devido à agregação e coalescência, em que o fim desta última etapa é determinado pelo aumento da estabilidade coloidal, ou seja, o aumento no tamanho depende da interação potencial entre as partículas, por isso a importância do meio reacional.

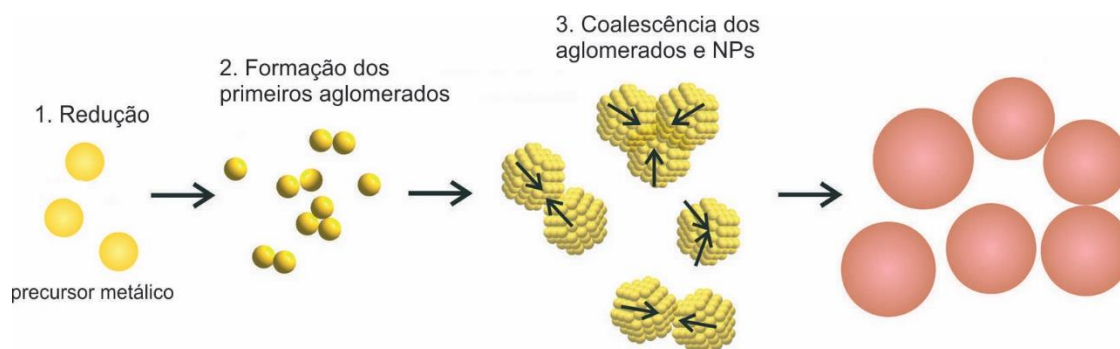


Figura 1: Mecanismo geral de crescimento das NPs devido à coalescência.⁴⁶

As NPs de metais são formadas por aglomerados de dezenas a milhares de átomos, que são estabilizadas por ligantes ou surfactantes.^{47,48} Seu tamanho, portanto pode variar de poucos a dezenas de nanômetros. Contudo, de acordo com a literatura, as NPs mais eficientemente empregadas em processos catalíticos têm tamanho de poucos nanômetros.^{49,50,51} Quando em dimensões reduzidas (1-10 nm), efeitos quânticos de confinamento, controlam a disponibilidade de elétrons para formar ligações e participar de reações redox, por exemplo. Adicionalmente, essas partículas em escala nanométrica apresentam uma elevada razão de átomos superfície/volume, formando um sistema com grande número de átomos superficiais e com poucos átomos vizinhos para estabilizá-los.^{52,53,54} Por serem apenas cineticamente estáveis, as NPs dispersas livremente em solução precisam ser estabilizadas a fim de impedir a aglomeração, que é processo termodinamicamente mais favorável,^{30,51} e para prevenir que a aglomeração ocorra, podem ser utilizados polímeros,⁵⁵ sais de amônio quaternário ou surfactantes⁵⁶ capazes de promover a proteção eletrônica e/ou estérica na superfície.⁵⁷

3.1.1. Nanopartículas de Metais de Transição Estabilizadas por Líquidos Iônicos

Nas últimas décadas LIs têm sido utilizados em um grande número de aplicações, tais como na síntese de NPs,^{13,27} como solvente,⁵⁸ eletrólito,⁵⁹ lubrificante,⁶⁰ na indústria farmacêutica⁶¹ e em células solares.⁶² Adicionalmente, os LI têm sido utilizados como agentes estabilizantes na síntese de catalisadores metálicos nanoparticulados com tamanho e forma controlada.^{1,30,63} Trabalhos descritos na literatura, mostram que NPs de metais de transição preparadas em LI são muito versáteis, podendo ser empregadas como catalisadores coloidais para reações bifásicas líquido-líquido ou como catalisadores suportados em materiais sólidos,⁶⁴ por exemplo. Estes sistemas multifásicos permitem

uma fácil separação do produto e do catalisador, além de permitir a reciclagem das NPs sem qualquer perda significativa de atividade durante a reação.⁶⁵⁻⁶⁹

Existem três modos principais para estabilizar NPs:

- Estabilização eletrostática^{70,71} que ocorre através de ânions adsorvidos na superfície do metal, criando camadas carregadas e resultando na repulsão entre as partículas. Este tipo de estabilização é sugerido por Merk e colaboradores⁷² em seu estudo sobre NPs de Au na presença de soluções aquosas de sais que contenham ânions caotrópicos, como iodeto e brometo (Figura 2a).
- Estabilização estérica,⁷³ é realizada através de moléculas com grupos volumosos ao redor das NPs criando uma barreira que previne o contato entre elas. Este tipo de estabilização é obtida, principalmente, através da utilização de polímeros. Kyrychenko e colaboradores⁷⁴ observaram esse tipo de estabilização em seu estudo sobre a influência do comprimento das cadeias do PVP sobre a estabilidade de NPs de prata (AgNPs) (Figura 2b).
- Estabilização eletroestérica,^{75,76} é a combinação da estabilização estérica e eletrostática e ocorre através do uso de materiais volumosos e que contenham cargas. Tal tipo de estabilização é alcançada pelos líquidos iônicos, conforme mostraram Scholten e colaboradores⁷⁷ em sua revisão sobre NPs em líquidos iônicos (Figura 2c).

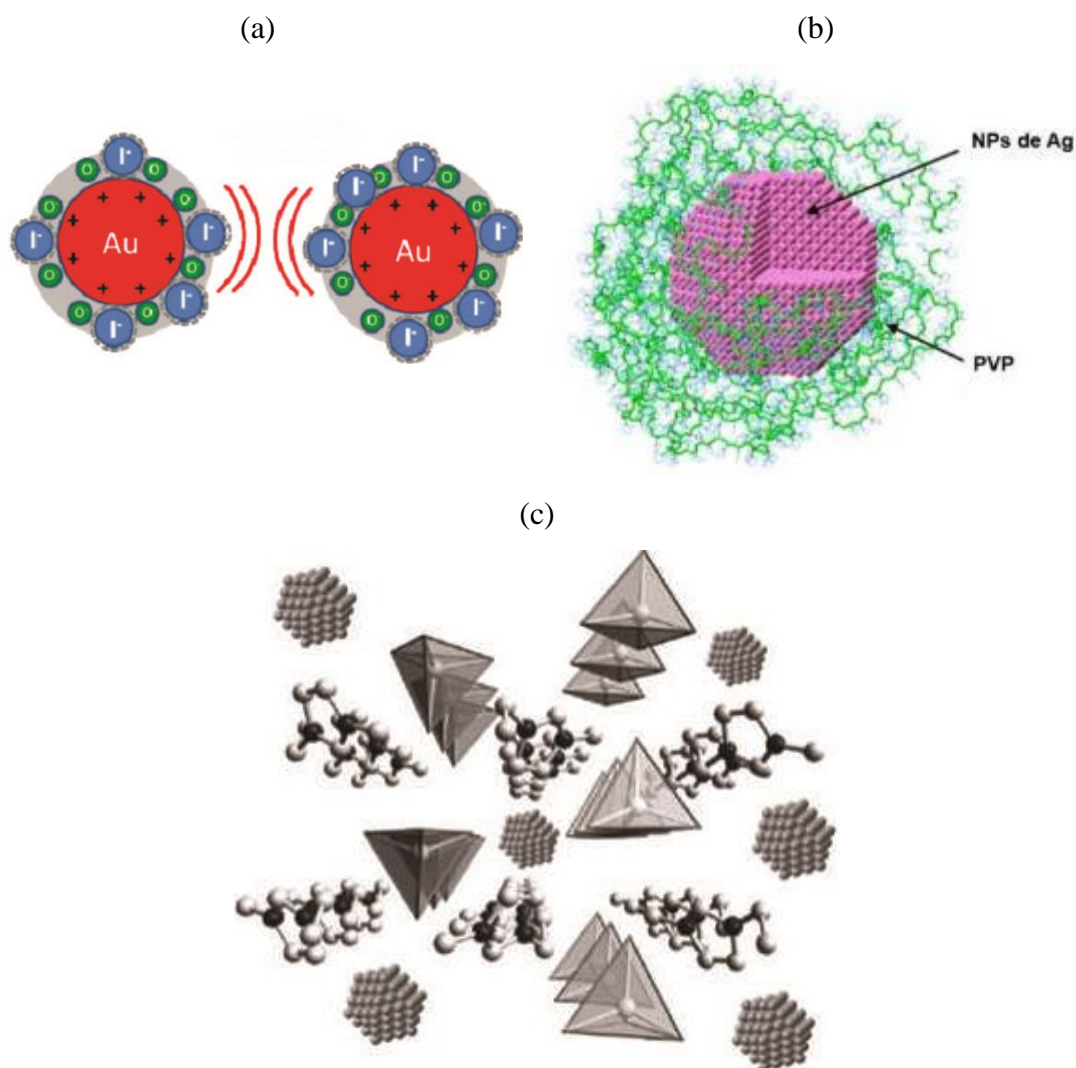


Figura 2: Exemplos encontrados na literatura para a) estabilização eletrostática⁷⁸ b) estérica⁷⁴ e c) eletroestérica.⁷⁷

Em particular, LIs resultantes da associação do cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM^+) com ânions de coordenação relativamente fraca, tal como tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), N-trifluorometanosulfonimidato ($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$) (Figura 3) exibem propriedades físico-químicas únicas: esses líquidos iônicos permanecem no estado líquido em um grande intervalo de temperatura (a partir de $-80\text{ }^\circ\text{C}$), possuem elevada estabilidade térmica e química, ampla janela eletroquímica, íons de alta densidade, viscosidade relativamente baixa e pressão de vapor desprezível.^{79,80,81,82} Enquanto os sais clássicos de amônio apresentam estruturas de ordenamento por cargas,³⁰ os LIs possuem estruturas pré-organizadas devidos às ligações de hidrogênio que induzem a direcionalidade estrutural.²²

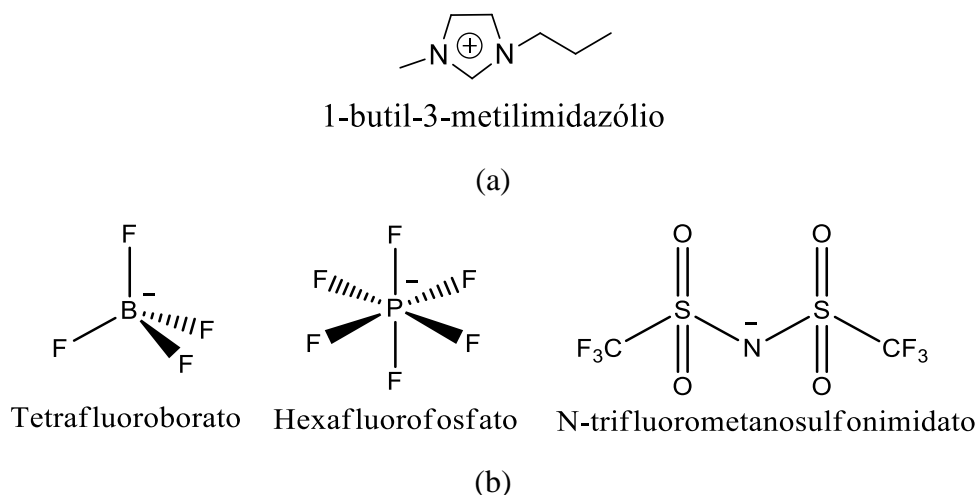


Figura 3: Representação química da (a) espécie catiônica e das (b) espécies aniônicas do LI.

Vários trabalhos descritos na literatura, mostram que esses LIs exibem uma alta auto-organização em escala nanométrica.⁸² Seu arranjo tridimensional é, geralmente, formado por meio de anéis de cadeias imidazólio que geram canais em que os ânions são arranjados também como cadeias (Figura 4).⁸³ A sua estrutura é adaptável para muitas espécies, podendo fornecer tanto regiões hidrofóbicas quanto hidrofílicas,⁸⁴ assim como uma elevada polarizabilidade direcional. Além disso, os LIs, geralmente, possuem baixa tensão superficial, o que resulta em altas taxas de nucleação e, conseqüentemente, partículas pequenas.⁸⁵ Devido à organização estrutural, ele pode ser usado como “condutor entrópico” para o ordenamento espontâneo, bem definido e prolongado das estruturas nanométricas,⁸⁶ evitando assim a aglomeração das NPs metálicas.

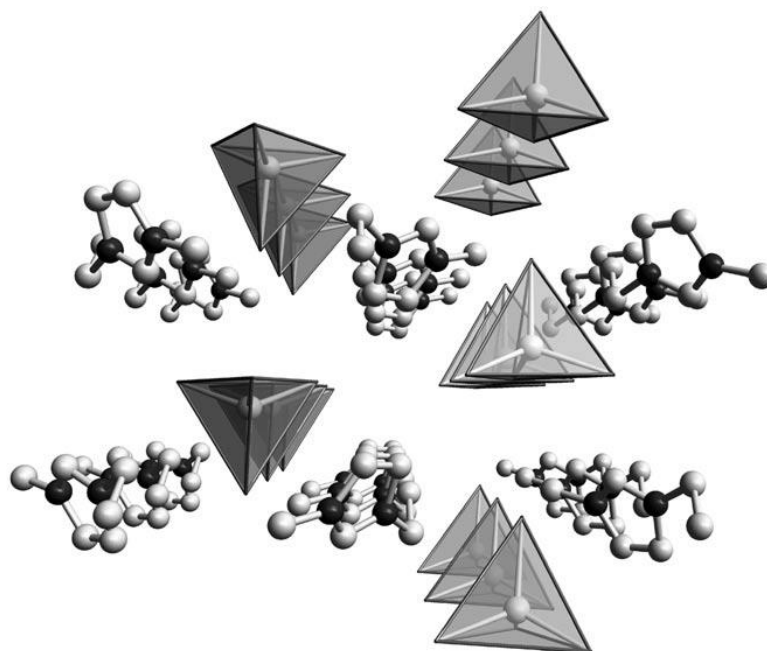


Figura 4: Arranjo tridimensional do cátion 1-etil-3-metilimidazólio associado ao ânion tetraédrico e os canais formados.⁸⁷

3.1.2. Nanopartículas Magnéticas

Uma das vantagens de se utilizar metais magnéticos como catalisadores está na facilidade da sua extração através da separação magnética, permitindo o seu reciclo, como está exemplificado na Figura 5.

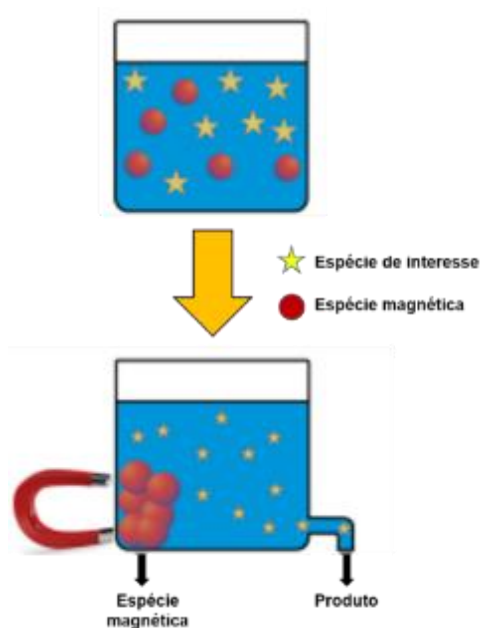


Figura 5: Exemplo de utilização da separação magnética (Adaptado de Rossi e colaboradores).⁸⁸

Alguns trabalhos reportam a utilização de suportes magnéticos para catalisadores, no entanto o método de obtenção desse tipo de sistema requer diversas etapas de síntese e, muitas vezes, de funcionalização do suporte.^{89,90} Nesse sentido, o uso de metais ferromagnéticos como catalisadores é muito interessante, pois não há a necessidade de etapa adicional de síntese do suporte magnético. Então, sendo o níquel um metal ferromagnético, é de suma importância discutirmos alguns conceitos.

Quando partículas de metais magnéticos são reduzidos à escala nanométrica, as suas propriedades magnéticas sofrem algumas mudanças. A redução no tamanho das partículas de materiais ferromagnéticos podem gerar materiais superparamagnéticos. O superparamagnetismo é um fenômeno relacionado à flutuação dos momentos magnéticos dos constituintes da amostra. Essas flutuações são promovidas pela energia térmica presente no sistema, de modo que o somatório de momentos magnéticos não esteja numa direção preferencial, similarmente ao comportamento de elementos classificados como paramagnéticos. Considerando que o momento magnético das NPs é a soma dos momentos magnéticos individuais dos constituintes da amostra, e que esses momentos magnéticos estão distribuídos em um volume, é possível verificar a existência de uma relação entre a flutuação do momento magnético total, a temperatura e o volume do sistema.⁹¹

A flutuação para o momento magnético resultante possui dois prováveis arranjos: o spin UP (+1/2) e o spin DOWN(-1/2) (Figura 6). Para sair de um estado UP para um DOWN (ou vice – versa) é necessário que haja um gasto energético, de forma a minimizar a energia livre do sistema. Logo, podemos dizer que a energia de ativação (E_a), para a flutuação espontânea do momento de Spin UP para o DOWN deverá ser a mínima energia fornecida.

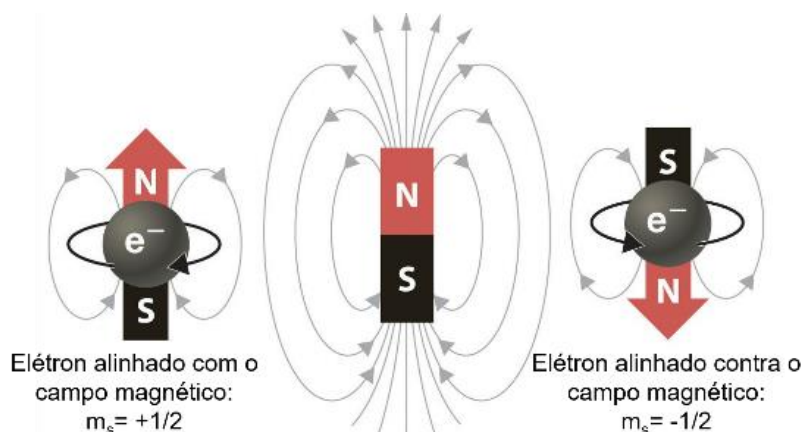


Figura 6: Representação esquemática do Spin Up (+1/2) e Spin Down (-1/2)

Matematicamente, a E_a é produto do volume (concentração de momentos magnéticos individuais) e as relações de anisotropia do sistema (anisotropia é quando uma determinada propriedade física do material varia com a direção).

$$E_a = K.V$$

Onde V é o volume da NP, e K a constante de anisotropia relativa ao formato da célula unitária (magnetocristalinidade), aos efeitos de superfície (magnetoelásticas (vizinhanças) e às interações de troca para diminuição de energia estática (magnetoestáticas).

A anisotropia do sistema compete fortemente com a temperatura do mesmo, de tal forma que se $K.V \gg K_b T$ (onde K_b é a constante de Boltzmann e T a temperatura) a E_a é grande, o que não favorece a flutuação espontânea. Se $K.V \ll K_b T$, o sistema passará de um estado de Spin UP para Spin DOWN espontaneamente. Então, considerando o princípio da minimização de energia, o sistema configura-se em função da E_a , na direção do estado de equilíbrio, ou seja, no estado de menor energia livre.

As NPs que possuem um volume acima do volume crítico (menor número de átomos-partículas muito pequenas) tenderão a sofrer as maiores influências anisotrópicas quando comparadas com NPs de mesma natureza, mas com volume abaixo do crítico. Por exemplo, o limite de tamanho para as partículas de Ni é de 8 nm, ou seja, NPs com mais de 8 nm são ferromagnéticas e NPs menores são superparamagnéticas.⁹²

Entre as influências anisotrópicas que as partículas muito pequenas podem sentir, estão as forças de interação do tipo dipolo – dipolo. Essas forças de interação fazem com que o sistema gere domínios, orientando a concentração de momentos magnéticos em uma mesma direção. A criação desses domínios diminui o esforço necessário para as linhas de campo, provenientes dos momentos magnéticos, fecharem. Caso existam outras configurações de domínios na vizinhança, o encontro das linhas de campo no interior do próprio sistema diminui a anisotropia, aumentando a E_a , e diminuindo a energia livre para alcançar um estado de equilíbrio.

No superparamagnetismo, todos os átomos presentes na NP apresentam o mesmo momento magnético, fazendo com que a NP apresente um estado de magnetização uniforme em qualquer campo. A soma de todos os monodomínios individuais gera um momento magnético total alto. Quando se aplica um campo magnético em materiais superparamagnéticos, os momentos se alinham ao campo, e quando o campo é retirado os momentos magnéticos retornam à posição anterior.⁹¹

Materiais superparamagnéticos podem ser caracterizados através do experimento de verificação do ciclo de magnetização. Conforme mostrado na Figura 7(a), a curva de magnetização inicia com o campo em zero, onde os domínios estão ordenados de forma aleatória. Quando um campo maior é aplicado, esses domínios alinham-se com o campo, até a magnetização de saturação (M_s). Então o campo é invertido, os domínios se alinham na direção inversa e o ciclo continua.

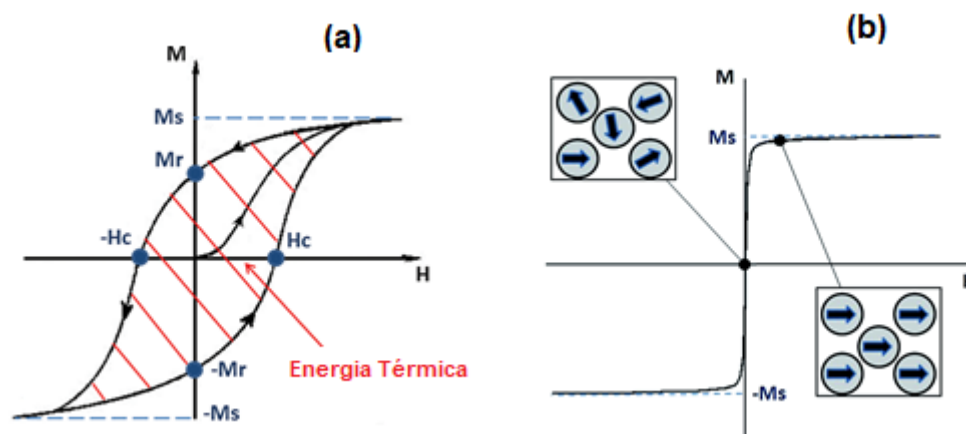


Figura 7: (a) Exemplo da curva de magnetização de um material ferromagnético. (b) Exemplo da curva de magnetização de um material superparamagnético. Onde: M_r = magnetização remanente, H_c = coercividade, M_s = magnetização de saturação.⁹³

Como o ciclo de magnetização dos materiais superparamagnéticos não apresentam remanência e nem coercividade, a curva de magnetização não apresenta histerese (forma de S), como mostra a Figura 7(b).

Os materiais empregados na estabilização das NPs magnéticas também exercem influência nas suas propriedades magnéticas, devido à interação com a superfície do catalisador. Por possuírem camada de valência do tipo 3d, materiais ferromagnéticos como Ni, Fe e Co, apresentam mudanças em suas propriedades magnéticas quando interagem de forma superficial com algum material, mesmo que esta interação seja fraca.⁹⁴

Em seu estudo sobre a influência da quimissorção nas propriedades magnéticas de NPs de Ni, Cordente e colaboradores⁹⁴ mostraram que o monóxido de carbono, o óxido de trioctilfosfina (TOPO) e o metanol podem suprimir/diminuir o momento magnético superficial da NPs de níquel. Por outro lado, Mourdikoudis e colaboradores⁹⁵ mostraram que quando usaram ácidos carboxílicos e aminas como ligantes, as propriedades magnéticas das NP de Ni não se alteraram. Considerando esses dois estudos, é possível

observar que as mudanças nas propriedades magnéticas ocorrem de acordo com a natureza da espécie que está coordenada à superfície metálica. Por exemplo, sabe-se que o CO é um excelente ligante do tipo π - acceptor, logo esta espécie pode mudar o estado eletrônico da superfície da NP e assim alterar as propriedades magnéticas.

3.1.3. Nanopartículas Bimetálicas

Inicialmente, pesquisadores estudaram somente as NPs monometálicas, pois estas apresentavam propriedades muito melhores do que os seus respectivos bulk. Somente no final da década de 1980, descobriu-se que as NPs heterogêneas, como ligas metálicas ou sanduíches coloidais de semi-condutores, eram muito mais eficientes do que as partículas individuais correspondentes e que em alguns casos, elas ainda apresentavam novas propriedades, não observadas pelos monometais que as constituíam.⁹⁶ No início da década de 1990, foram sintetizadas NPs semi-condutoras com multicamadas concêntricas, com o intuito de melhorar as propriedades de tais materiais semicondutores. Consequentemente, a terminologia caroço/casca foi adotada.⁹⁷

As NPs bimetálicas podem ser classificadas de acordo com o seu padrão de mistura.⁹⁸ As ligas separadas por fases incluem estruturas do tipo caroço@casca e estruturas heteronucleares (Figura 8). A diferença estrutural entre elas pode ser simplesmente distinguida pela interface compartilhada. Para uma estrutura caroço@casca, o segundo elemento (casca) cobre toda a superfície do elemento central (caroço), enquanto que para as estruturas heteronucleares, os elementos constituintes compartilham apenas as faces ou sítios específicos. As ligas de soluções sólidas são representadas pela Figura 8 (c).⁹⁸ Essas diferenças estruturais podem ser determinadas por análise de raios X. Para as estruturas do tipo caroço@casca e para as heteroestruturas, os picos de difração característicos dos metais que constituem a amostra podem ser observados em conjunto, enquanto que para as ligas os picos característicos dos metais constituintes desaparecem e novos picos podem ser observados, indicando a formação de um novo composto.⁹⁹

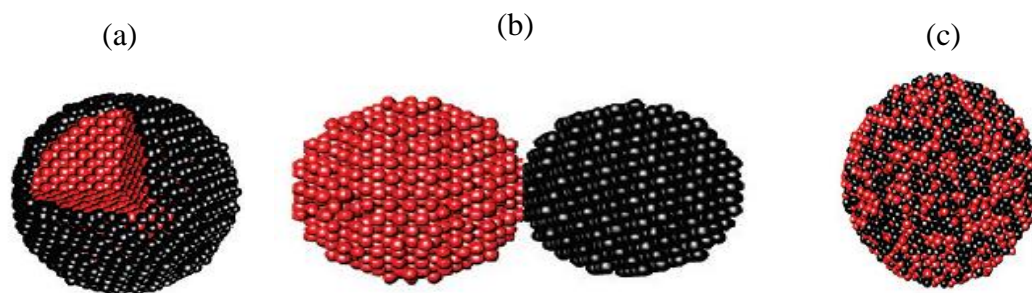


Figura 8: Possível padrão de mistura em um sistema bimetálico: (a) estrutura caroço@casca, (b) heteroestrutura separada por fase, (c) liga.

3.1.3.1. Características

Desde o trabalho pioneiro e sistemático da *Exxon Research and Engineering Company* na década de 1990,¹⁰⁰ o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos aumentou significativamente, principalmente nas décadas subsequentes.¹⁰¹ Entre todos os catalisadores bimetálicos, os metais do grupo da platina são os mais estudados. No entanto, o seu alto custo e a sua baixa disponibilidade limitam as suas aplicações em processos de grande escala.^{102,103} Este fator econômico gerou uma busca por materiais de menor custo, como o níquel, que possui propriedades eletrônicas que podem substituir o paládio e a platina em reações elementares.^{104,105} O níquel é conhecido por sua alta capacidade de formar ligas com metais nobres, bem como com metais de transição, em diferentes relações de massa, tornando simples o desenvolvimento de um sistema bimetálico a base de níquel.

Uma vez que as propriedades eletrônicas e estruturais de superfície estão intimamente relacionadas com as atividades catalíticas, a alteração da superfície do catalisador é de extrema importância para a melhora da sua performance.^{106,107,108} Portanto, é importante considerar que a modificação da morfologia do catalisador ou a introdução de um segundo componente pode afetar seu desempenho. Geralmente, partículas de ligas metálicas apresentam interações distintas com as moléculas em comparação com as partículas de seus metais correspondentes, agindo isoladamente. A formação de ligações heterometálicas com interações fortes metal-metal pode modificar o padrão de ligação na superfície do catalisador com as moléculas dos reagentes, podendo estabilizar mais facilmente os intermediários da reação, levando a uma melhor atividade e seletividade catalítica em comparação aos correspondentes catalisadores monometálicos.^{109,110} Essa

característica marcante da forte interação entre os metais dos catalisadores bimetálicos pode conduzir não apenas uma melhora quantitativa, mas também a um salto qualitativo no desempenho catalítico.

Entender as novas propriedades catalíticas das superfícies bimetálicas é de grande importância e para isso, existem dois fatores que devem ser considerados: A formação de ligações heteroatômicas altera o ambiente eletrônico da superfície do metal, modificando a sua estrutura eletrônica através do efeito do ligante; A geometria da estrutura bimetálica é tipicamente diferente da dos metais originais (por exemplo, os comprimentos médios das ligações metal-metal podem mudar, resultando em um efeito de tensão que pode modificar a estrutura eletrônica desse através de alterações na sobreposição dos orbitais).¹¹¹

Em um sistema bimetálico, a reatividade catalítica depende da combinação do efeito eletrônico dos dois componentes. Sendo assim, a teoria da banda-d pode ser aplicada para compreender o efeito combinado de duas espécies metálicas. O princípio subjacente da teoria da banda-d é que a energia de ligação de um adsorvato na superfície do metal é, em grande parte, dependente da estrutura eletrônica da superfície. A banda d do metal hibridiza com a ligação σ do adsorvato para formar a ligação $(d-\sigma)$ e $(d-\sigma)^*$, conforme mostra a Figura 9. No metal, o novo orbital $(d-\sigma)$ está completo, mas o preenchimento completo do orbital antiligante $(d-\sigma)^*$ depende da estrutura eletrônica da superfície do metal. Um maior preenchimento do orbital antiligante $(d-\sigma)^*$ corresponde a uma desestabilização da interação metal – adsorvato e, conseqüentemente, uma ligação mais fraca, o que induz a uma atividade mais elevada.¹⁰¹

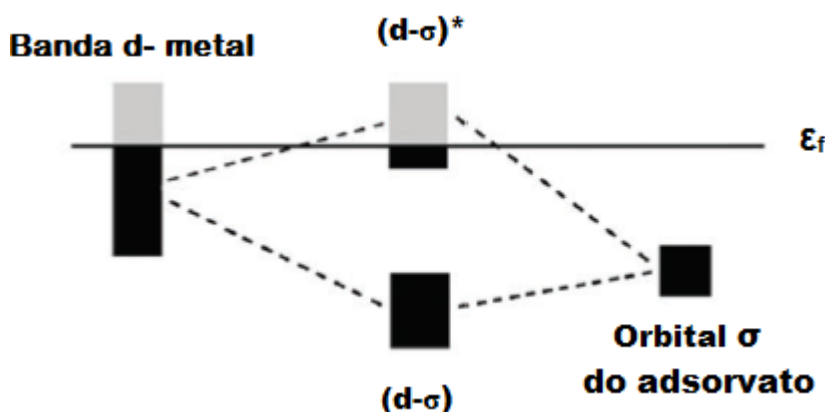


Figura 9: Hibridização da banda d do metal e do orbital σ do adsorvato. ¹⁰¹

3.1.3.2. Métodos de Obtenção de Nanopartículas Bimetálicas

Atualmente, existem vários métodos bem estabelecidos para a preparação de catalisadores bimetálicos,^{112,113} e a escolha do método a ser empregado depende muitas vezes da superfície e da estrutura desejada. Por exemplo, o processo de co-impregnação é utilizado para produzir materiais bimetálicos suportados ou do tipo liga. O método de impregnação sequencial é usado para a obtenção de materiais do tipo caroço@casca, onde o núcleo, de metal menos ativo (geralmente um metal de transição 3d) é primeiramente formado e em seguida, o metal ativo (geralmente um metal nobre) é depositado sobre esse núcleo. O método de “impregnação molhada” (*wet impregnation*) é amplamente utilizado para a síntese de catalisadores bimetálicos com forma e tamanho controlados.^{114,115} Este método pode ser classificado em duas categorias de acordo com os mecanismos de formação: i) crescimento mediado por gérmen e ii) co-redução “*one-pot*”. As duas estratégias têm princípios e fundamentos semelhantes. No processo de crescimento mediado por gérmen, os gérmenes do metal inativo são preparados e em seguida dispersos numa solução de precursores do metal ativo. A redução controlada do segundo metal forma camadas uniformes sobre os gérmenes, formando uma estrutura do tipo caroço@casca. No método de co-redução “*one-pot*”, dois precursores metálicos são adicionados ao mesmo tempo no meio reacional. Nesse caso, os potenciais de redução dos metais desempenham um papel fundamental na determinação da arquitetura final da NP. Duas possibilidades surgem aqui: (1) metais com potencial de redução similares são reduzidos simultaneamente e formam uma estrutura do tipo liga. (2) metais com potenciais de redução diferentes são reduzidos de forma sucessiva e formam uma estrutura do tipo caroço@casca. No entanto, não existe uma relação direta entre a cinética de redução e o potencial de redução. A cinética de redução também depende das condições aplicadas na síntese. Por exemplo, a utilização de agentes tensoativos, agentes redutores fortes (tais como NaBH₄) ou processos solvotérmicos que utilizam alta temperatura pode reduzir simultaneamente os metais com diferentes potenciais de redução, resultando em uma estrutura do tipo liga.¹¹⁶ Apesar dos processos de *wet impregnation* serem os mais empregados, a química coloidal tem recebido atenção dos pesquisadores. Ela pode ser aplicável para sínteses de sistemas bimetálicos de metais nobres e metais de transição, pois tem a capacidade de sintetizar NPs de tamanho e forma bem controlados, não suportados e estáveis.¹¹⁷

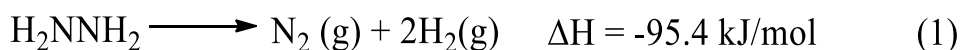
3.2. Decomposição de Hidrazina Através de Nanopartículas Metálicas

Por ser uma fonte de energia renovável, não poluente e inesgotável, o hidrogênio molecular pode ser considerado o combustível do futuro. Ao contrário de outras fontes de energia limpa, tal como a energia eólica, a energia das marés e a energia gerada por células solares, que necessitam de um sistema auxiliar de baterias para armazenar a energia, caso essa não seja consumida imediatamente, a energia contida no hidrogênio pode ser diretamente estocada. Adicionalmente, esta fonte de energia limpa, quando em combustão, gera água como subproduto.^{118,119,120} O hidrogênio pode ser utilizado em células combustível, que são empregadas em dispositivos eletrônicos portáteis ou em carros elétricos.^{121,122} No entanto, alguns desafios ainda precisam ser vencidos, tais como os obstáculos econômicos e de engenharia existentes para armazenar hidrogênio de forma segura e eficiente.²⁰

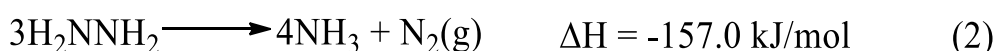
Dentro desse contexto, torna-se necessária a busca por processos de produção de hidrogênio onde um precursor mais estável possa ser estocado e, posteriormente, sob demanda, ser eficientemente convertido em hidrogênio através de reações rápidas e seguras.^{123,124,125} Entre esses processos, podemos citar a fotogeração de gás hidrogênio a partir da decomposição da molécula de água (processo *water splitting*)¹²⁶, o processo de decomposição do ácido fórmico,¹²⁷ a fotorreforma de álcoois,¹²⁸ o processo de desidrogenação- hidrogenação de hidrocarbonetos cíclicos,¹²⁹ a decomposição da amina-borano,¹³⁰ e a decomposição da hidrazina.¹³¹

3.2.1. Decomposição de Hidrazina Anidra

A decomposição catalítica da hidrazina anidra é uma rota muito interessante para produção de hidrogênio. Um resultado muito interessante entre os estudos de decomposição da hidrazina foi obtido através do uso do catalisador Shell405TM (30% em peso de Ir/Al₂O₃),¹³² onde foi possível demonstrar que a decomposição da hidrazina pode ocorrer por dois caminhos: a decomposição completa (1).



e a decomposição incompleta (2)



Segundo a literatura, a superfície do catalisador desempenha um papel significativo na seletividade, controlando a decomposição pela via (1) ou pela via (2).¹³³ Os dois caminhos de reação acima, basicamente, ocorrem por quatro sub-vias: Em primeiro lugar, a ligação N-N rompe para formar espécies de NH₂ na superfície, que irão se decompor em nitrogênio e hidrogênio. Após a ativação térmica, as espécies N e H adsorvidas na superfície do catalisador, se recombinam para dessorver N₂ e H₂. Na segunda sub-via, as espécies NH₂ adsorvidas na superfície reagem com as espécies H para dessorver NH₃. Na terceira sub-via, N₂ é formado intramolecularmente e não através da recombinação das espécies N; nesta via também ocorre a quebra das ligações N-H e a formação das espécies N₂H₃, N₂H₂, N₂H, e N₂. Na quarta sub-via, a hidrazina é diretamente hidrogenada numa reação concertada para formar amônia (Figura 10).

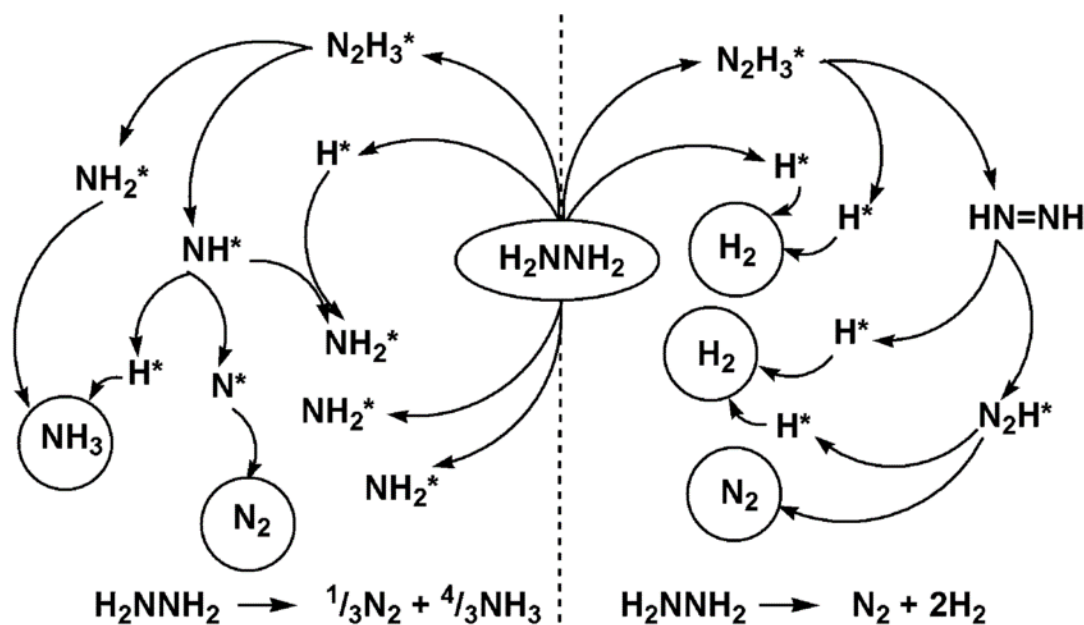


Figura 10: Vias reacionais da decomposição da hidrazina.

3.2.2. Decomposição de Hidrazina Hidratada

Vários estudos realizados com hidrazina anidra mostram que esse material é um excelente meio para o armazenamento de hidrogênio. No entanto, sua natureza explosiva, quando exposta a um catalisador metálico, faz com que seja muito difícil sua aplicabilidade com segurança. Porém, a hidrazina hidratada, tal como o monohidrato de hidrazina, é muito mais segura e ainda contém uma grande quantidade de hidrogênio (8,0% em peso), sendo considerado um material promissor para o armazenamento e transporte de hidrogênio.¹³⁴⁻¹³⁶

A produção de hidrogênio através da decomposição do hidrato de hidrazina ($N_2H_4 \cdot xH_2O$) tem recebido grande atenção dos pesquisadores,^{137,144} pois sua simples decomposição produz hidrogênio gasoso (H_2), nitrogênio gasoso (N_2) e amônia (NH_3) como subproduto,¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ conforme mostra a Figura 11.

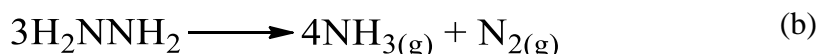
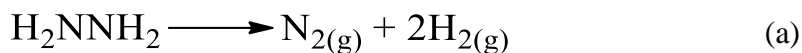


Figura 11: Reações de decomposição da hidrazina

A reação completa de decomposição da hidrazina resulta na produção de N_2 e H_2 , no entanto, a sua decomposição incompleta pode gerar amônia gasosa (NH_3) (Figura 11) a qual deve ser evitada.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ É importante ressaltar que as moléculas de água podem diminuir a atividade dos catalisadores e portanto a reatividade da hidrazina. Portanto é de grande importância melhorar a seletividade do catalisador para o processo de decomposição, com o intuito de se obter somente o produto desejado e, preferencialmente, a temperatura ambiente. Essas características são o foco dos esforços para geração de hidrogênio a partir da hidrazina hidratada utilizando nanocatalisadores metálicos. Dentro desse contexto, numerosas ligas de metais nobres têm sido exploradas para catalisar a geração de H_2 a partir $N_2H_4 \cdot xH_2O$. Dentre essas ligas, nanocatalisadores com a composição Ni-M (M = Ir, Pt, Pd, Rh, Fe, Mo) foram as mais estudadas devido às suas elevadas atividades na produção de H_2 em condições brandas.¹⁵¹⁻¹⁵⁷

3.3. Reação de Hidrogenação

A hidrogenação catalítica é uma das reações químicas mais versáteis existentes. Ela é de importância fundamental na catálise organometálica, onde a sua aplicação se estende desde a síntese de fármacos, cosméticos, perfumes até aos processos da química de alimentos.¹⁵⁸ A reação foi descoberta no início do século 19, pelo químico francês Paul Sabatier,¹⁵⁹ revelando que vestígios de níquel catalisavam a adição de hidrogênio em hidrocarbonetos gasosos. Assim, ficou conhecido como Processo Sabatier e sua revelação fez com que o pesquisador ganhasse o Prêmio Nobel de Química de 1912. Balandin, Horiuti e Polanyi, em 1934, propuseram um mecanismo que envolve a adsorção de espécies em superfícies metálicas, através de estudos realizados com eteno.¹⁶⁰ Esse mecanismo envolve a quimissorção dos reagentes na superfície do catalisador.¹⁶⁰

Nas reações de hidrogenação catalítica, os metais de transição são usados como catalisadores de acordo com a seguinte ordem de reatividade: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt > Fe, Co, Ni > Ta, W, Cr ~ Cu.¹⁶⁰ A reatividade desses metais é dependente de diversos fatores, tais como: energia, tipo da quimissorção, fatores eletrônicos e fatores estéricos. Com relação aos fatores eletrônicos, os metais de transição são mais reativos, pois possuem a subcamada *d* parcialmente preenchida, podendo formar ligações covalentes com gases. Com relação aos fatores estéricos, a molécula do reagente deve se adsorver na superfície do catalisador de tal forma que haja um encaixe perfeito em seus átomos, e assim a reação pode ocorrer.¹⁶⁰

Para as reações de hidrogenação catalisadas por NPs, os mecanismos podem ser ainda mais complexos, pois além dos fatores já citados anteriormente, a competição dos sítios ativos de adsorção entre as espécies reagente e ligante, torna a compreensão do mecanismo cinético muito difícil. No entanto, os modelos clássicos de Eley–Rideal (ER) e Langmuir-Hinshelwood (LH) que descrevem o mecanismo de reações da catálise heterogênea, também podem ser empregados nos estudos das NPs metálicas.^{161,162,163} O modelo de ER considera que o reagente A é adsorvido na superfície do catalisador e em seguida B reage com A para fornecer o produto, como esquematizado na Figura 12 (a). A cinética pelo modelo de ER envolve duas moléculas, onde uma é adsorvida enquanto a outra apresenta pouca ou nenhuma afinidade pela superfície metálica. Nesse mecanismo o grau de cobertura da superfície de apenas uma espécie é decisivo na velocidade da reação.^{160,164} O modelo de LH considera que ambos os reagentes (A e B) devem estar adsorvidos na superfície do catalisador antes da reação ocorrer, como mostrado na Figura 12 (b). A reação ocorre no sítio ativo e o produto C é então dessorvido da superfície do catalisador e retorna ao meio reacional. Em teoria, o mecanismo de LH é usado para explicar as reações em catálise heterogênea.¹⁶⁰

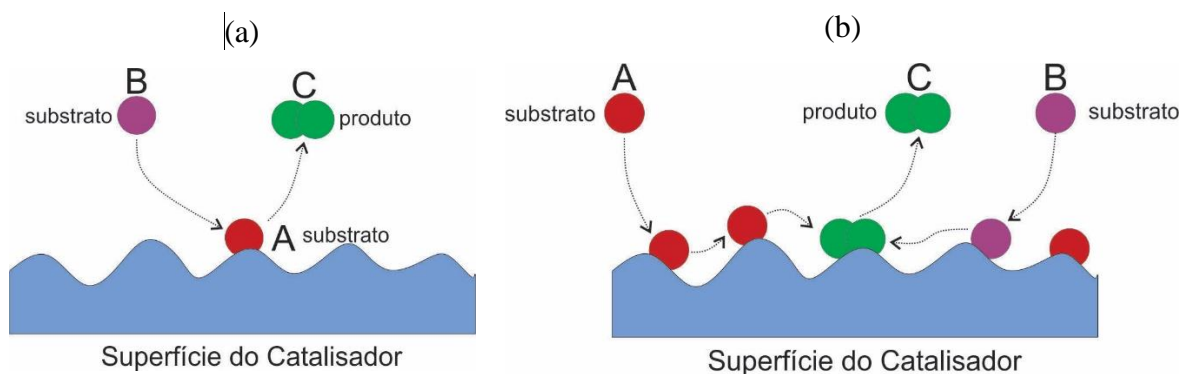


Figura 12: Mecanismos de Eley-Rideal (a) e Langmuir-Hinshelwood (b) para catálise heterogênea.

3.3.1. Reação de Hidrogenação de Compostos Carbonílicos α,β -Insaturados

Muitos processos da indústria da química fina, particularmente na indústria farmacêutica¹⁶⁵ e alimentícia¹⁶⁶, têm como etapa crítica a hidrogenação seletiva de intermediários carbonílicos não saturados. A hidrogenação de carbonetos insaturados em carbonetos saturados é fácil de alcançar, pois a termodinâmica favorece a hidrogenação das ligações C=C. Quando um substituinte está presente no átomo de carbono do grupo carbonila (isto é, com cetonas), não há possibilidade de hidrogenar seletivamente a ligação C=O e as cetonas saturadas são obtidas com um alto rendimento.¹⁶⁷

Nos últimos 20 anos, muitas investigações foram realizadas sobre a hidrogenação de aldeídos e cetonas não saturadas, pois esse tipo de reação pode ser usada como modelo para estabelecer relações entre seletividade e estrutura do catalisador.¹⁶⁷ A redução seletiva por hidrogênio molecular de cetonas α,β -insaturadas para álcoois α,β -insaturados tem sido estudada há algum tempo. No entanto, como mencionadi anteriormente, a redução de substratos que tenham o grupo C=O sem impedimento estérico se torna muito difícil, pois a ligação C=C é preferencialmente hidrogenada.¹⁶⁸ A seletividade na hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados depende de vários fatores, tais como a natureza e tamanho das partículas do metal, assim como a presença ou não de um segundo metal.¹⁶⁹ Tanto alguns metais nobres (Pt, Pd, Ir, Ru, Rh e Os), alguns metais não nobres (Fe, Co, Ni, Cu), bem como catalisadores bimetálicos (de metais nobres e de outros metais) em diferentes suportes (carbono, alumina, sílica e titânia etc.) são conhecidos por serem eficazes nesse tipo de reação.^{170,171,172} Em geral, Os, Ir, Ru, Pt, Co e Cu são seletivos para a formação do respectivo álcool, enquanto Rh, Pd e Ni podem hidrogenar ambas as duplas ligações.¹⁷³

A utilização de NP bimetálicas como catalisador na reação de hidrogenação do cinamaldeído conduziu a resultados catalíticos muito interessantes, bem como informações complementares sobre a estrutura caroço@casca das NPs.¹⁷⁴ Serp e colaboradores,¹⁷⁵ em seu estudo empregando NPs de Ru/Pt na hidrogenação seletiva do cinamaldeído, observaram que a combinação dos metais levou a um efeito sinérgico sobre a seletividade da reação. Além disso, a estrutura e a composição também afetaram a seletividade da mesma.

Em um estudo sobre a hidrogenação da 2-ciclohexe-1-ona (CHN) empregando NPs monometálicas de platina suportadas, Musselwhite e colaboradores investigaram a relação entre o tamanho das NPs e a atividade e seletividade obtidas na hidrogenação da cetona insaturada.¹⁷⁶ A maior seletividade para o 2-ciclohexen-1-ol (CHN_{OL}) foi obtida pelas NPs de 1,7 nm, enquanto a seletividade para ciclohexanona (CHN_H) foi maior quando NPs de 7,1 nm foram testadas. Os autores verificaram por ATR-IR que a adsorção do tipo η_1 -(C=O) na superfície do metal é predominante nas NPs pequenas, mas os modos η_2 -(C=C) e η_4 -(C=O, C=C) são preferidos nos nanocatalisadores de tamanhos maiores (Figura 13).

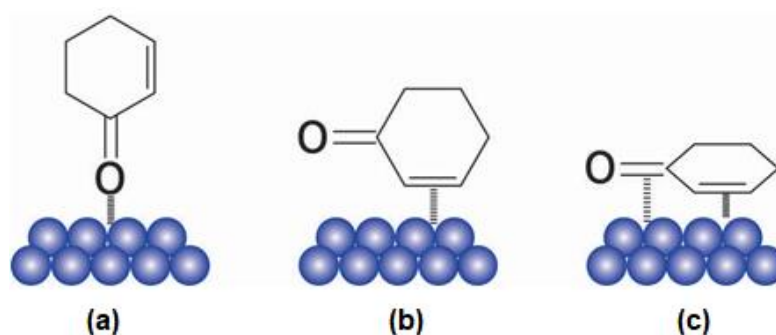


Figura 13: Modos de adsorção da CHN em superfícies metálicas, onde a) η_1 , b) η_2 e c) η_4 .¹⁵⁷

Hu e colaboradores mostraram que a hidrogenação da CHN também ocorre em sistemas compostos por NPs e LIs.¹⁷⁷ Nesse trabalho, foram sintetizadas NP de paládio em BMIM.PF₆ com tamanho médio de 5~6 nm e as mesmas foram empregadas na hidrogenação de diversos compostos α,β -insaturados, tal como a CHN. Para esse caso, a conversão e seletividade foi de 100% para a ciclohexanona (CHN_H) após 3 h de reação e empregando uma razão de substrato/catalisador de 1000. Os autores investigaram também a reciclabilidade das NPs em LI, utilizando a 2-ciclo-hexen-1-ona como composto modelo. Verificou-se que o rendimento da ciclohexanona permaneceu acima

de 95 %, mesmo após 7 vezes de uso. Esse resultado indicou que esse sistema catalítico pode estabilizar as NPs metálicas de forma muito eficiente. Os possíveis produtos da hidrogenação da 2-ciclo-hexen-1-ona estão mostrados Figura 14.

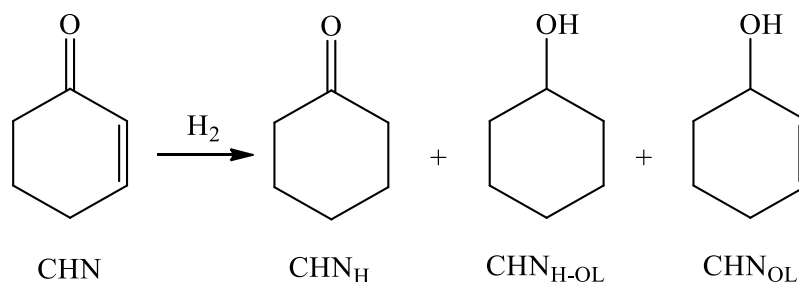


Figura 14: Esquema reacional da hidrogenação da 2-ciclo-hexen-1-ona.

Em outro estudo utilizando NP em LI, Fonseca e colaboradores¹⁷⁸ sintetizaram NP de irídio em BMIM.PF₆ e empregaram na hidrogenação de diversas cetonas, inclusive cetonas α,β -insaturadas. O sistema catalítico foi seletivo para a redução da ligação C = C da CHN e da isoforona, apresentando uma conversão de 90 % e 75 % respectivamente, com seletividades para a cetona saturada de 83 % e 91 % respectivamente. Em ambos os casos, isto é, na redução da CHN e da isoforona, os autores não observaram a formação de álcoois insaturados mesmo em conversões muito baixas, indicando que a hidrogenação da ligação C = C é mais rápida do que a redução do grupo carbonila. Por conseguinte, o ciclohexanol (CHNH-OL) formado origina-se preferencialmente a partir da redução da CHNH formada durante a reação.

Reações de hidrogenação do cinamaldeído (CAL) (Figura 15) são mais comuns na literatura.^{179,,181} No entanto, são necessárias condições mais austeras para se obter os resultados semelhantes aos da hidrogenação do CHN.

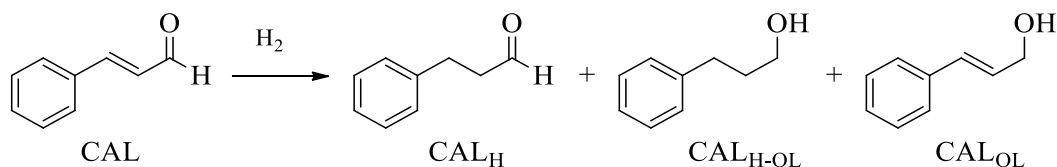


Figura 15: Esquema reacional da hidrogenação do cinamaldeído

A Tabela 1 mostra que a reação com CAL exigiu uma menor razão substrato/catalisador e uma pressão muito maior do que a razão e a pressão empregada na

reação com CHN, indicando que o desempenho das reações de hidrogenação estão ligados a fatores intrínsecos ao substrato.

Tabela 1: Resultados da literatura para reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona e do cinamaldeído utilizando Pd/BMIM.PF₆.¹⁷⁷

Ent.	Subst.	Razão [S]/[C]	Pressão H ₂	TOF (min ⁻¹)	Conv. (%)	Seletividade (%) CHN _H : CHN _{H-OL} : CHN _{OL}	Seletividade (%) CAL _H : CAL _{H-OL} : CAL _{OL}
1 ^{a, b, d, e}	CHN	1000	4 bar	- ^g	100	100 : 0 : 0	-
2 ^{a, b, d, f}	CAL	250	15 bar	36	- ^f	-	100 : 0 : 0
3 ^{a, c, d, f}	CAL	250	15 bar	75	- ^f	-	85 : 15 : 0

Condições: ^aCatalisador Pd/BMIM.PF₆. ^bNPs em 1 mL de LI. ^cNPs isoladas ^d35 °C, ^e3 h. ^f2 h. ^gNão reportado.

Hu e colaboradores constataram que a substituição do grupo H do CAL por um grupo CH₃ (substrato 4-fenil-3-buten-2-ona) resultava em uma hidrogenação mais rápida e totalmente seletiva para a ligação C=C utilizando o sistema Pd/BMIM·PF₆. Outro resultado interessante desse grupo mostra a influência que o método de preparo das NPs exerce na conversão do CAL NPs preparadas em LI e posteriormente isoladas apresentaram maiores conversões do que aquelas que as não isoladas. Os pesquisadores sugeriram que o excesso de LI possa ter bloqueado e desativado seus sítios ativos.¹⁷⁷

3.3.2. Reações de Hidrogenação de Compostos α,β -Insaturados Catalisadas por Níquel e Irídio

Catalisadores a base de níquel e catalisadores a base de irídio são muito utilizados em reações de hidrogenação de α -olefinas e de compostos α,β -insaturados, apresentando altas taxas de conversão e seletividade.^{182,183,184} O interesse na hidrogenação dos compostos carbonílicos é enorme devido à importância industrial que os produtos dessa hidrogenação possuem. Reações de hidrogenação por transferência de hidrogênio (TH), onde NaBH₄, N₂H₄ ou álcoois podem ser usados como fonte de H₂ estão entre as metodologias mais empregadas para esse tipo de reação. No entanto, a aplicação direta de pressão de H₂ é a metodologia mais limpa, pois ocorre em condições neutras e a remoção dos produtos é mais simples. Lin e colaboradores¹⁸⁵ mostraram que a adição de Ir ao sistema Ni/TiO₂ melhora a conversão e a seletividade da reação de hidrogenação do cinamaldeído. (Tabela 2).

Tabela 2: Resultados catalíticos da hidrogenação do Cinamaldeído.^a

Catalisador	Tempo	Conversão (%)	Seletividade (%)			TOF (h ⁻¹) ^b
			CAL _H	CAL _{H-OL}	CAL _{OL}	
Ni/TiO ₂	1 h	66,2	98,2	- ^c	1,8	21,2
Ni-Ir/TiO ₂ .	20 min	97,8	95,4	- ^c	4,6	93,4
Ir/TiO ₂	6 h	16,9	90,6	4,1	5,3	16,2

Condições: ^a catalisador 50 mg, CAL 3 mmol, 2-propanol 10 mL, H₂ 2 bar, 80 °C. ^b TOF foi calculado pelo número de mols de CAL convertidos por mols de Ni e Ir por hora.

^c não detectado.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Considerações Gerais

As manipulações dos precursores metálicos utilizados, Bis(1,5-ciclooctadieno)níquel (0) e Dímero (1,5-ciclooctadieno)(metoxi) irídio (I), ambos comercialmente adquiridos pela *Sigma – Aldrich*, foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio, em câmara de luvas. O benzeno foi destilado na presença de sódio e benzofenona, sob argônio antes do uso conforme procedimento padrão.¹⁸⁶ Todas as demais manipulações foram realizadas utilizando técnicas de Schlenk. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio ¹H e carbono ¹³C dos LIs sintetizados foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance 400.

4.2. Síntese do Líquido Iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio

O LI Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.NTf₂) foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura.⁸⁷

4.2.1. Síntese de metanosulfonato de n-butila

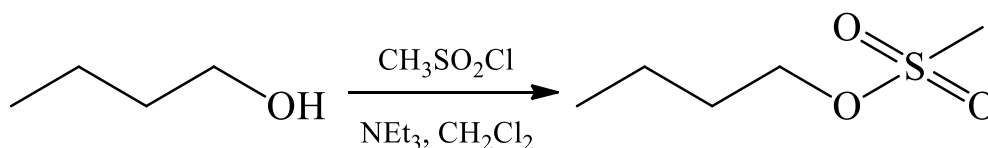


Figura 16: Esquema reacional da síntese do metanosulfonato de n-butila

Em um balão de 2 L foram misturados 131,1 mL de butanol (111,0 g, 1,5 mol), 209,1 mL de trietilamina (151,8 g, 1,5 mol) e 1 L de diclorometano. A mistura foi mantida em banho de gelo e, com o auxílio do funil de adição, adicionou-se lentamente 116,1 mL de cloreto de metanossulfonila (171,8 g, 1,5 mol) sob agitação. Ao final da adição, a reação foi mantida em temperatura ambiente e sob agitação por 18 h. Posteriormente a mistura foi lavada três vezes com porções de 100 mL de água destilada e deionizada. Após separar a fase aquosa, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e filtrada. Obteve-se um líquido incolor com rendimento de 93 %.

4.2.2. Síntese do Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM.CH₃SO₃)

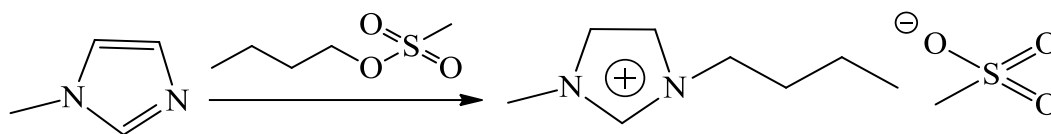


Figura 17: Esquema reacional da síntese do BMIM.CH₃SO₃

Metanosulfonato de n-butila (206,1 g, 1,36 mol) foi misturado com 110 mL de 1-metilimidazol (111,4 g, 1,36 mol). A mistura reacional foi mantida em repouso à temperatura ambiente, obtendo-se um sólido cristalino após 72 horas. Os cristais formados foram dissolvidos em acetona à quente (400 mL) e ao chegar à temperatura ambiente, foi adicionado um cristal de metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio, com o intuito de induzir a cristalização do produto. A solução foi colocada no freezer por aproximadamente 12 h. Da solução amarelada sobrenadante foram decantados os cristais quase incolores e o processo de cristalização foi repetido novamente. Após secagem sob vácuo, obtiveram-se cristais incolores e higroscópicos de metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio com rendimento de 96 %.

¹H RMN (400 MHz, DMSO) δ ppm 0.91 (t, 3H, J = 7.1 Hz). 1.28 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 4.21 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 7.8 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 9.28 (2, 1H).

4.2.3. Síntese do bis(trifluorometanosulfonyl)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM.N(CF₃SO₂)₂)

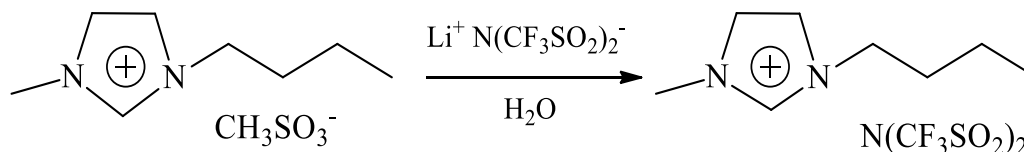


Figura 18: Esquema reacional da síntese do BMIM.N(CF₃SO₂)₂

Em um erlenmeyer, 300 g (1282 mmol) de metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio foram dissolvidos em 460 mL de água destilada. A essa solução, foram

adicionados 387 g de N-trifluorometanosulfonimidato de lítio (1283 mmol) dissolvidos em 180 mL de água destilada. A mistura foi agitada vigorosamente por 45 minutos, à temperatura ambiente. Após esse tempo, o LI foi extraído com diclorometano (4 x 100 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e filtrada. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório e removido totalmente sob vácuo a 50 °C, obtendo-se um líquido viscoso e incolor com rendimento de 98 %.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.64 (s, 1H), 7.39 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.36 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 4.17 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 3.93 (s, 3H), 1.85 (qui, 2H), 1.37 (sex, *J* = 7.6 Hz, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H).

¹³C RMN (400 MHz, CDCl₃): δppm 135.64, 123.68, 122.37, 119.70 (q, *J*_{C-F} = 320 Hz, CF₃), 49.76, 36.06, 31.78, 19.16, 13.00.

4.3. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas

Foram sintetizadas NPs do tipo caroço@casca e liga nas proporções molares 2:1 e 1:1 de níquel: irídio e foram sintetizadas NPs do tipo liga nas proporções molares 0,99: 0,01; 0,98: 0,02; 0,95, 0,05 de níquel: irídio. Em uma reação padrão para a síntese das NPs do tipo caroço@casca, foram adicionados ao reator Fisher–Porter, sob atmosfera de argônio, 2 mL de benzeno seco para dissolver 68,7 mg (0,25 mmol) / 34,3 mg (0,125 mmol) do complexo metálico Ni(COD)₂ e 2 mL do LI BMIM.NTf₂. Após a completa dissolução do complexo, o benzeno foi removido sob vácuo, à temperatura ambiente. O sistema foi submetido a pressão de 4 bar de hidrogênio, à 75 °C, por 30 min, seguindo procedimento previamente descrito na literatura.²⁰ Ao final da reação, os voláteis foram retirados sob vácuo, por 1 hora. Em um Schlenk, 82,8 mg (0,125 mmol) do complexo metálico [Ir(COD)OMe]₂ foram dissolvidos em benzeno seco, sob atmosfera de argônio e agitação. Após completa dissolução do complexo, a solução foi transferida para o reator Fisher–Porter contendo as NPs de níquel sintetizadas anteriormente e mantido sob agitação por 20 min. Ao final desse período, o benzeno foi removido sob vácuo e o sistema foi submetido novamente a pressão de 4 bar de hidrogênio, à 75 °C, por 30 min. As condições reacionais para a segunda etapa da reação são descritas na literatura.²⁸ Ao final da reação os voláteis foram retirados sob vácuo por 1 hora.

Para a síntese padrão das NPs do tipo liga, a diferença está na ordem de adição do complexo metálico. Nesse caso, primeiro adiciona-se o complexo de irídio e, posteriormente, o complexo de níquel. As condições de temperatura, pressão de

hidrogênio e tempo de reação são as mesmas empregadas na síntese da NP do tipo caroço@casca

4.3.1. Isolamento das Nanopartículas

Para serem analisadas por *DRX*, *RBS*, *TEM*, *HRTEM*, *XPS*, *XAS*, as NPs foram isoladas do LI por meio de sucessivas lavagens com uma mistura de solventes desaerados. Foram utilizados tetrahidrofurano (THF) e diclorometano (DCM), na proporção de 1:3. Foi utilizado uma centrífuga Excelsa II, modelo 206BL, a 3500 rpm, por 20 min (procedimento repetido 6 vezes). Após esse processo, as NPs foram transferidas para um eppendorf e colocadas sob vácuo, pelo período de 6 horas e, então, armazenadas sob argônio até o momento das análises.

4.4. Caracterização Morfológica

A morfologia das NPs foi avaliada através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, utilizando os equipamentos JEOL JEM2010 e JEOL JEM1200 EXII, operando a uma voltagem de aceleração de 200 e 120 kV, respectivamente. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução (*HRTEM*, sigla em inglês) foram obtidas no *Laboratório de Microscopia do INMETRO* (Rio de Janeiro – RJ) em um microscópio XFEG Cs-corrected FEI Titan 80/300, operando com tensão de 300 kV. As imagens de alto contraste foram adquiridas através de um detector de campo escuro de alto ângulo anular (HAADF). A resolução lateral típica foi maior do que 0,1 nm. As amostras foram preparadas a partir das NPs isoladas (sem excesso de LI), que foram então dispersas em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom por 30 minutos. Uma gota desta solução foi depositada sobre um grid de cobre (200 mesh) revestido por um filme de carbono. Através das imagens de TEM 120 keV foi possível obter o histograma de distribuição de tamanho das NPs. Com o auxílio do software *Image J* foi possível calcular o diâmetro médio e a distribuição de tamanho de, aproximadamente, 400 partículas. A calibração das medidas foi realizada através da barra de escala fornecida pela micrografia. Todas as dimensões das NPs foram determinadas a partir dessa calibração.

4.5. Caracterização Estrutural

O perfil estrutural das amostras foi obtido através de difratometria de raios X obtidas no difratômetro SIEMENS D500, com geometria Bragg-Bretano localizado no Instituto de Física da UFRGS. O equipamento foi operado utilizando radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e uma corrente de 25 mA em uma faixa de 20° a 90° (2θ).

As análises XPS foram realizados 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° . As NPs isoladas foram depositadas em fita carbono condutora. Os dados foram adquiridos utilizando o software SpecsLab2 e tratados usando o software XPSPeak 4.1.

Análises de RBS foram realizadas no *Laboratório de Implantação Iônica*, no Instituto de Física da UFRGS, utilizando um feixe incidente de He^+ com energia de 2 MeV proveniente do acelerador de partículas Tandetron de 3 MV. As partículas retroespalhadas foram detectadas por um detector do estado sólido posicionado em um ângulo de espalhamento de 165° . A resolução do detector foi de cerca de 13 keV. A conversão de energia para profundidade foi realizada usando valores fornecidos pelo código SRIM (2013.00 versão).

4.6. Caracterização Magnética

As análises de magnetização foram realizadas na Faculdade de Ciências da Universidad de Cantabria (Espanha), utilizando um magnetômetro QD PPMS, com variação de temperatura, empregando um campo magnético (H) $-85 \leq H/\text{kOe} \leq 85$ e sem campo magnético, em frequências variadas de 1 a 1000 Hz com $hac = 3.13 \text{ Oe}$.

4.7. Testes Catalíticos

4.7.1. Decomposição da Hidrazina Hidratada

As reações foram realizadas com razão substrato/catalisador de 10/1 a 35°C e a 70°C , empregando 4 mL de uma solução de NaOH 0,5 mol/L, utilizando um reator Fisher-Porter conectado a uma bureta, conforme mostra a Figura 19. A reação foi iniciada quando, sob agitação magnética, hidrazina monohidratada ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) foi introduzida ao reator com o auxílio de uma micropipeta, juntamente com a mistura de LI e NPs. Os gases produzidos através da reação de decomposição da hidrazina foram passados através de um recipiente contendo uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol/L,

para assegurar a absorção da amônia. A produção de hidrogênio e nitrogênio foi monitorada com o auxílio de um cromatógrafo gasoso (CG).



Figura 19: Sistema empregado para monitorar a evolução de gases produzidos na decomposição da hidrazina.

4.7.2. Hidrogenação de Compostos Carbonílicos α,β -Insaturados

Em uma reação padrão, utilizando um reator Fisher–Porter, foram adicionados 5 mmol do substrato, 2-ciclo-hexen-1-ona, 2 μ L da solução de NPs em LI e 10 mL de etanol. O sistema foi submetido a uma pressão de 5 bar de hidrogênio, a 35 °C. As reações de hidrogenação foram realizadas utilizando-se razões de substrato/catalisador de 5000 à 25000. Ao longo da reação, foram retiradas alíquotas para serem analisadas por cromatografia gasosa (Figura 20).



Figura 20: Sistema empregado para a hidrogenação de compostos carbonílicos α,β -insaturados, utilizando um Reator Fisher–Porter

4.7.3. Reações de Reciclo dos Catalisadores

Por apresentar características magnéticas, os catalisadores bimetálicos de níquel puderam ser facilmente reciclados. Após o fim da reação de hidrogenação, o reator foi resfriado e despressurizado. Então, sob vácuo e com o auxílio de um agitador magnético, a solução contendo o produto foi retirada e uma nova solução de substrato/etanol foi adicionada ao reator para a realização de um novo ciclo catalítico. Este procedimento foi feito 4 vezes para os catalisadores do tipo caroço@casca e liga, nas proporções de Ni:Ir de 1:1 e 2:1 empregados nas reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona.

4.7.4. Análise por Cromatografia Gasosa

Os valores de conversão do substrato hidrazina foram determinados por Cromatografia Gasosa (CG) em um equipamento Agilent Technologies GC System 6820 com detector de condutibilidade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID), utilizando Ar (99,999%) como gás de arraste. Uma coluna empacotada (1,75 m) recheada com peneira molecular de 5 Å foi utilizada para separar os produtos. Os produtos gerados na reação foram coletados com uma seringa de gás estanque Hamilton com volume gasoso máximo de 100 μL para quantificar os gases produzidos na reação, realizando medidas em intervalos de 5 minutos.

Os valores de conversão do substrato 2-ciclo-hexen-1-ona, 2-metil-2-ciclohexen-1-ona e cinamaldeído foram determinados por Cromatografia Gasosa (CG) em um

equipamento Agilent Technologies GC System 6820 com detector de chama (*FID*, na sigla em inglês) e coluna capilar contendo 50%-fenil-metilpolisiloxano (DB – 17). Os tempos de retenção dos produtos da reação de hidrogenação foram comparados através da injeção de padrões dos produtos de reação adquiridos comercialmente a fim de identificar as espécies obtidas após reação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas Ni-Ir

A síntese e a caracterização de NP bimetálicas do tipo caroço@casca é um processo desafiador.^{187,188} Rotas sintéticas conduzidas por co-redução e/ou co-decomposição dos precursores metálicos tendem a formar uma mistura de produtos monometálicos e/ou ligas metálicas. Já a co-redução / decomposição de precursores metálicos em LI formam ligas, tais como Pt/Pd^{187, 189} e Ni/Ga.^{188, 190} No entanto, em alguns casos relatados na literatura, o uso do LI como agente estabilizante permitiu a preparação de NPs caroço@casca bimetálicas de Co@Pt³¹ e Ru@Cu¹⁹⁰, que foram obtidas por co-redução / decomposição dos precursores. A rota sintética mais utilizada para a geração de NP bimetálicas caroço@casca, é através da redução de um segundo metal sobre núcleos pré-formados do primeiro metal, resultando geralmente em NPs maiores que 10 nm.¹⁹¹

No presente trabalho, nanopartículas bimetálicas de níquel e irídio formando estruturas do tipo liga e do tipo caroço@casca foram preparados em LI por decomposição de precursores organometálicos. Como descrito na literatura, alguns LIs exibem alta auto-organização em escala molecular,⁸² podendo ser utilizado como condutor entrópico para o ordenamento espontâneo, bem definido e prolongado das estruturas nanométricas. Portanto, a inclusão de líquidos iônicos nos processos de síntese pode fornecer o molde sintético adequado para a geração de Ni@Ir e ligas Ni/Ir e por esse motivo, nesse trabalho empregamos o BMIM.NTf₂ para preparar facilmente e de forma reprodutível as NP bimetálicas de Ni e Ir.

Durante o processo de síntese, a decomposição do Ni(COD)₂ no BMIM.NTf₂ a 75 °C, resultou na formação de NPs de Ni (0). A adição do [Ir(COD)OCH₃]₂ às NP Ni (0) em LI, resultou na formação de uma solução preta contendo as NPs bimetálicas. Com o objetivo de utilizar uma nomenclatura para descrever estas amostras e considerando trabalhos prévios na literatura, vamos nomeá-las como sendo do tipo Ni@Ir. As análises que serão apresentadas poderão confirmar a formação de uma estrutura do tipo caroço@casca. Ao realizar a redução do [Ir(COD)OCH₃]₂ seguido da decomposição do Ni(COD)₂ em BMIM.NTf₂, nas mesmas condições reacionais empregadas na preparação da NP do tipo Ni@Ir, acredita-se que ocorra a formação de NP do tipo liga, portanto estas amostras serão nomeadas como Ni/Ir. O mesmo comportamento, isto é, a migração do metal nobre do núcleo para a superfície, também foi observada por Weillhard e

colaboradores em seu trabalho sobre NP bimetálicas de Ru@Pt em BMIM.PF₆ e o autor atribuiu esse efeito a energia superficial das espécies em questão.¹⁹²

Na Figura 21 estão representadas as possíveis estruturas bimetálicas obtidas, caso estas sejam estruturas perfeitas do tipo caroço@casca e do tipo liga. Os resultados das caracterizações que iremos mostrar poderão confirmar de forma mais precisa qual o tipo de estrutura obtivemos através das rotas sintéticas utilizadas para a síntese dessas NPs.

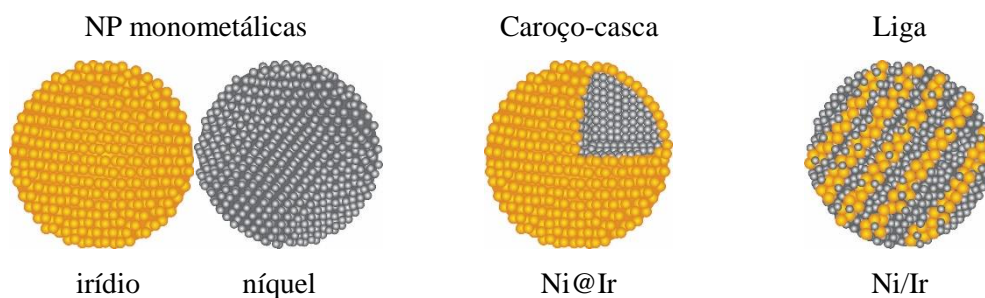


Figura 21: Representação das NPs obtidas pela co-redução/decomposição dos precursores organometálicos de Ir e Ni.

5.2. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 22 mostra imagens obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e os histogramas com as distribuições de tamanho das NPs, calculados com o auxílio do software *Image J*. Os diâmetros médios encontrados para as NPs estabilizadas em LI são $1,81 \pm 0,60$ nm (Ni@Ir 1:1), $1,50 \pm 1,50$ nm (Ni@Ir 2:1), $1,97 \pm 0,70$ nm (Ni/Ir 1:1) e $1,82 \pm 1,66$ nm (Ni/Ir 2:1).

Através das imagens obtidas por *HRTEM* é possível observar a distância interatômica entre os planos. Nas Figuras 23 (a) e (b) que mostram as imagens de Ni@Ir 1:1 e Ni@Ir 2:1 respectivamente e nas Figuras 23 (c) e (d) que mostram as imagens de Ni/Ir 1:1 e Ni/Ir 2:1 respectivamente, foi possível encontrar a distância interplanar referente ao plano (111) do irídio ($\sim 0,22$ nm). A componente relativa ao Ni não foi observada nas imagens de *HRTEM* devido a maior probabilidade de espalhamento (difração) no irídio do que no níquel. Essa maior probabilidade está relacionada ao número atômico do Ir ser 77 enquanto o do Ni é 28, indicando uma menor seção de choque de espalhamento. Portanto, a existência de Ni nas estruturas somente seria observada se não houvesse outro metal com número atômico maior.

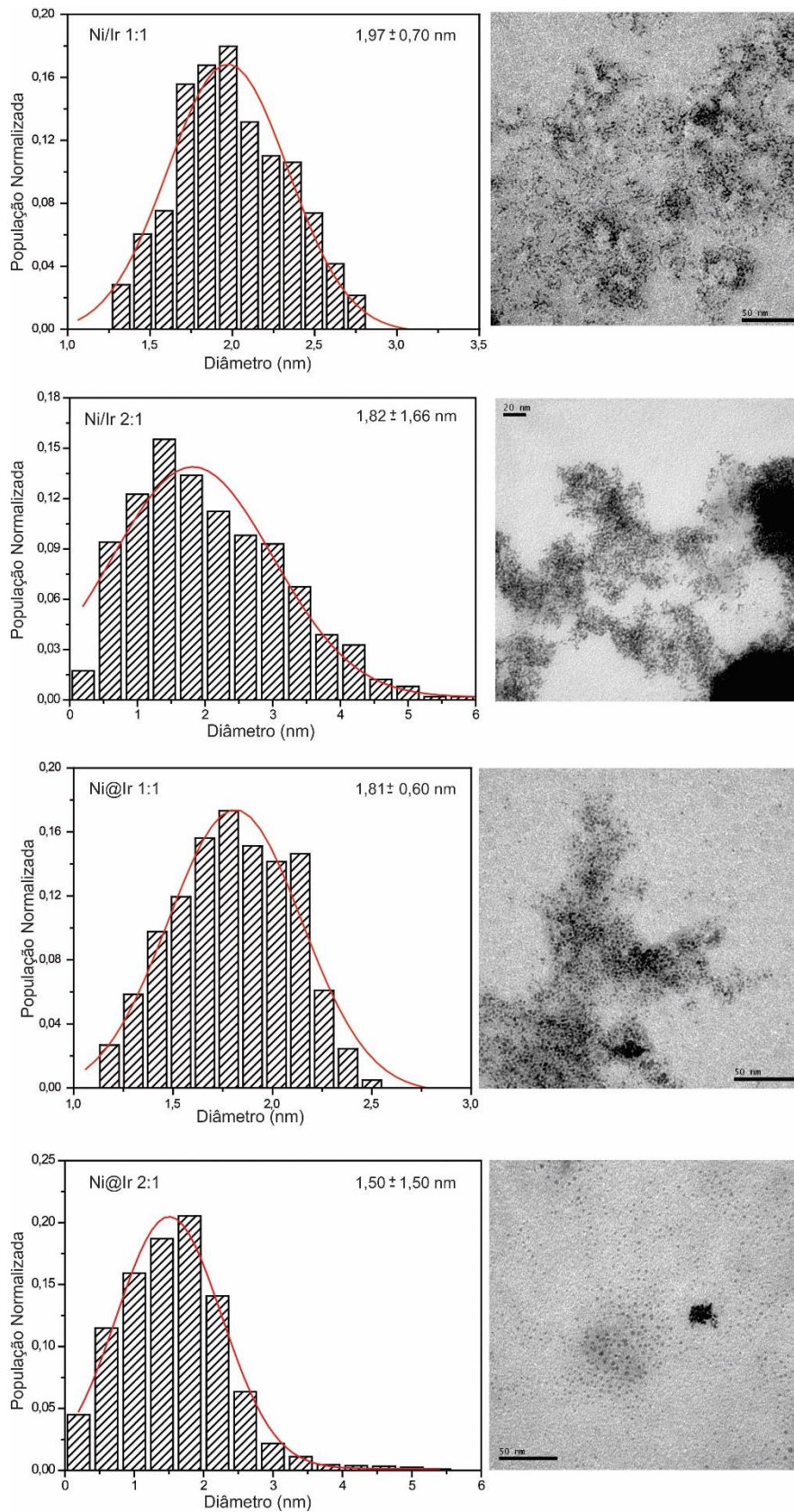


Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (120 keV) e histogramas mostrando a distribuição de tamanhos das diferentes NPs de Ni/ Ir.

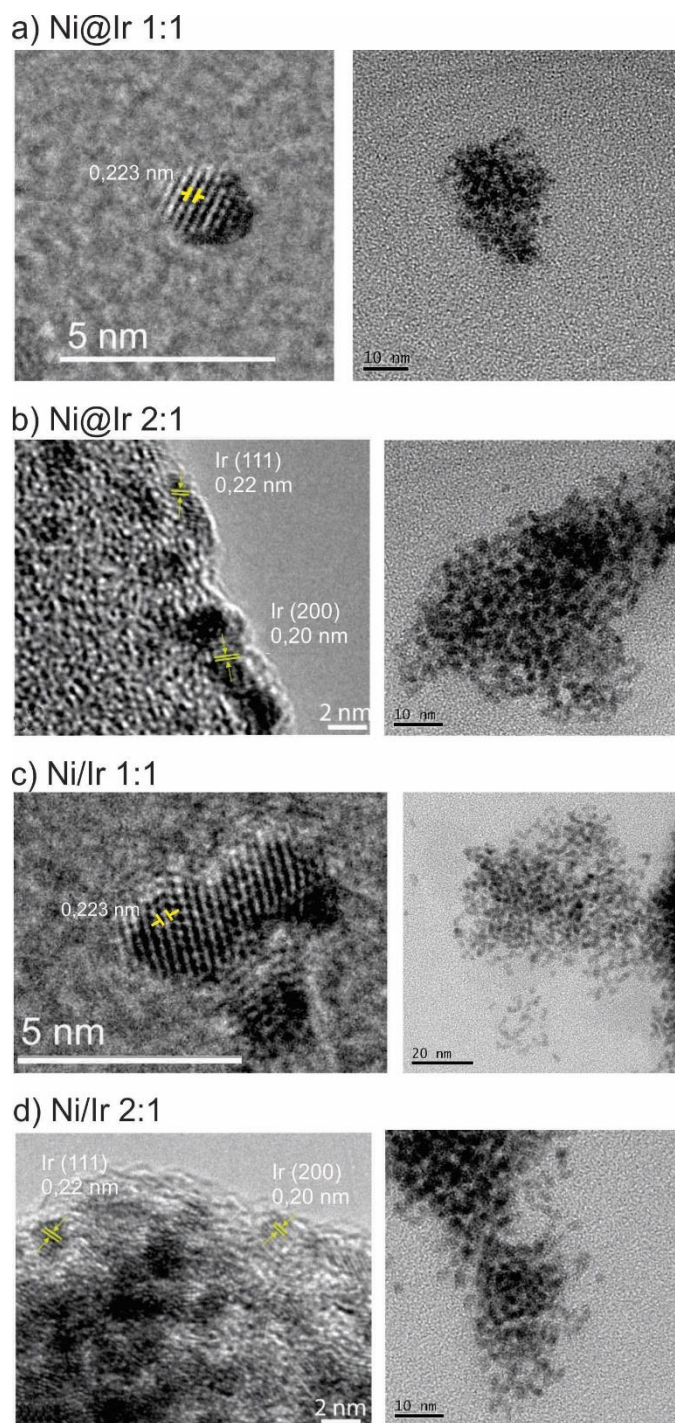


Figura 23: Imagens de microscopia de alta resolução (HRTEM) e do MET 200 keV das amostras: Ni@Ir (a) 1:1 (b) 2:1 e Ni/Ir (c) 1:1 (d) 2:1.

Nas amostras com razão 1:1 (Ni:Ir) as distâncias predominantes encontradas, de aproximadamente 0,22 nm, estão mais próximas do plano (111) do Ir. Isto pode ser explicado pelo fato de que a variação dos parâmetros de rede do Ir puro para as NPs bimetálicas Ni/Ir resulta em mudanças muito pequenas ($<0,01$ nm), que não são devidamente detectadas pela técnica. Também é importante ressaltar que o contraste de

fase na imagem do HRTEM é dominado pelas ondas de elétrons espalhadas pelos átomos de Ir, já que ele tem número atômico muito maior do que o Ni. Para melhor avaliar a composição das amostras também foram realizadas medidas de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX) e de RBS.

O espectro obtido através da análise de EDX está sendo apresentado na Figura 24. Esta técnica foi empregada para determinar o perfil populacional de níquel e irídio nas NPs. As porcentagens atômicas de Ni:Ir encontradas foram: Ni@Ir 1:1, (1: 1,1); Ni@Ir 2:1 (3,1:1); Ni/Ir 1:1 (1,3: 1,1); Ni/Ir 2:1 (1:2,2).

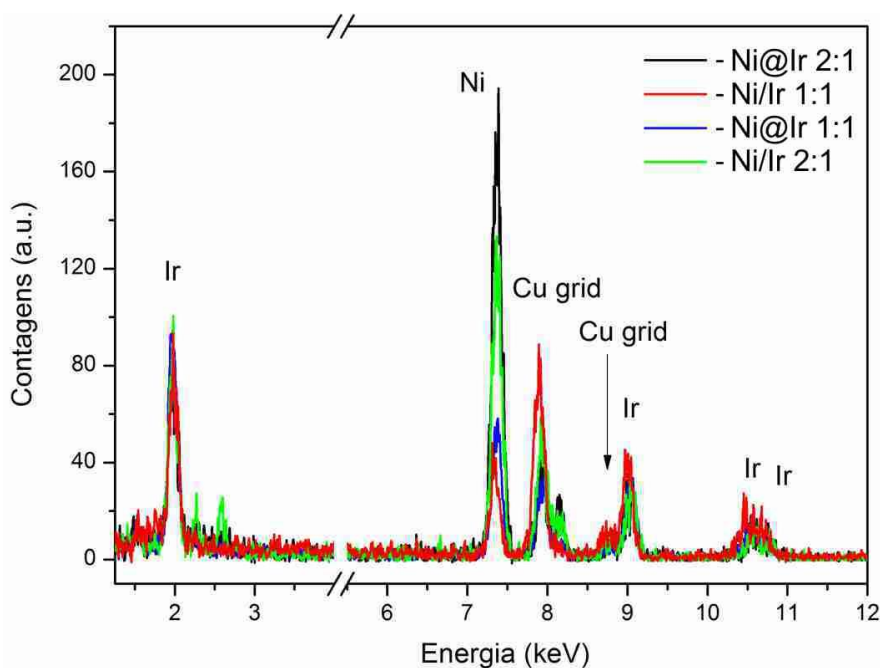


Figura 24: Espectro de EDX das amostras Ni@Ir e Ni/Ir.

5.3. Análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Foram realizadas medidas de RBS para quantificar a razão de átomos de Ni e Ir por unidade de área (N_{Ni}/N_{Ir}). A Figura 25 apresenta os espectros de RBS das amostras do tipo caroço@casca Ni@Ir 1:1 e Ni@Ir 2:1 e das amostras do tipo liga Ni/Ir 1:1 e Ni/Ir 2:1. As NPs do tipo caroço@casca Ni@Ir 2:1 e Ni@Ir 1:1 apresentaram razões de Ni/Ir de 1,7 e 0,94 respectivamente. Contudo, embora as NPs do tipo liga Ni/Ir 1:1 tenham apresentado razão de de Ni/Ir de 0,92 as NPs de Ni/Ir 2:1 apresentam razão de 1,14, que é um valor inferior ao esperado.

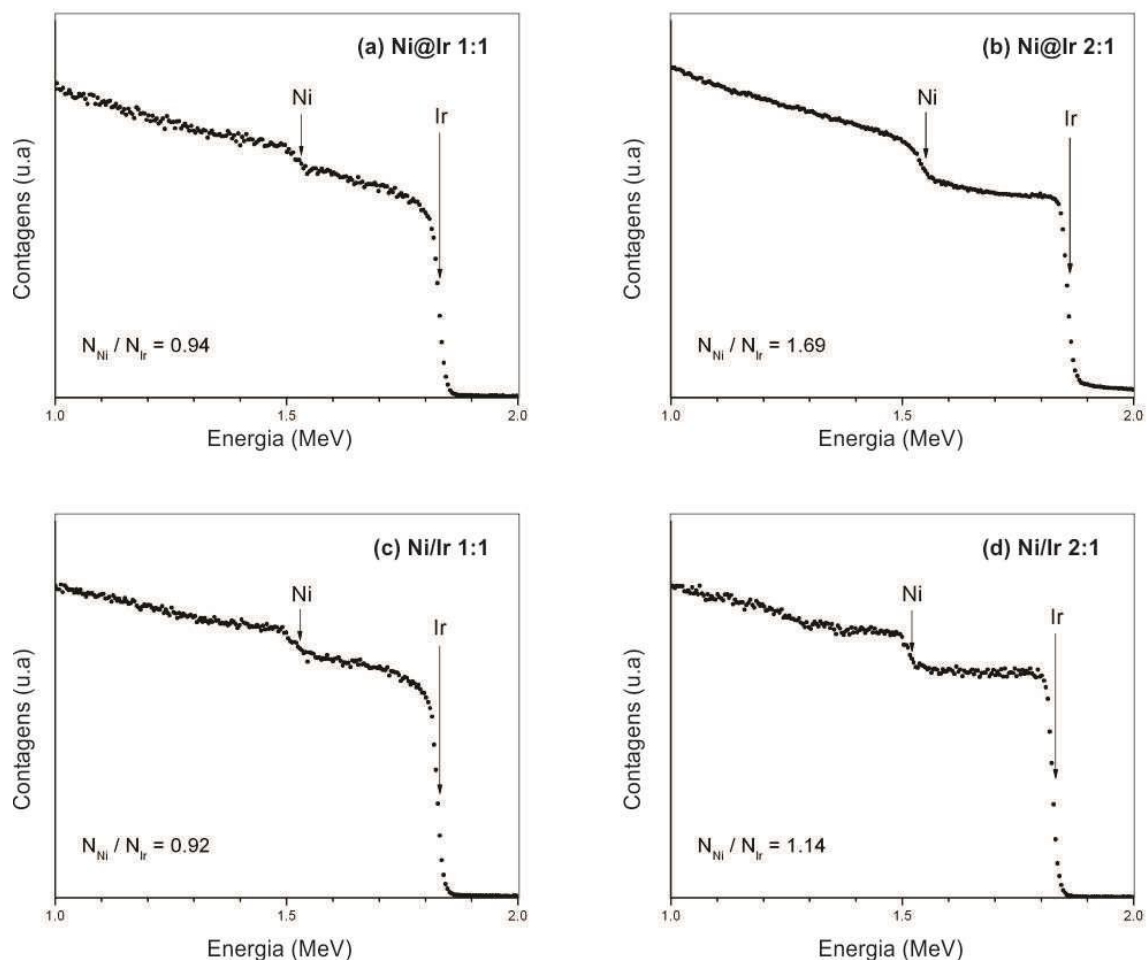


Figura 25: Espectros de RBS para as amostras do (a) Ni@Ir 1:1, (b) Ni@Ir 2:1; (c) Ni/Ir 1:1, (d) Ni/Ir 2:1

É possível observar que para as NPs com razão teórica de 1:1, os valores encontrados através da técnica de RBS e da técnica de EDX são muito próximos. No entanto, os valores encontradas através dessas duas técnicas para as NPs com razão teórica de 2:1 foram bem diferentes dos valores esperados. A justificativa para esta diferença encontrada está no fato de que a técnica de RBS é muito mais representativa, pois ela faz a média das razões atômicas de várias NPs, enquanto que a técnica de EDX é local, ou seja, ela mede a razão atômica de uma única NP.

5.4. Análise por Difração de Raios X

A Figura 26 mostra os difratogramas de raios X das amostras: (a) Ni@Ir 1:1 e Ni/Ir 1:1; (b) Ni@Ir 2:1 e Ni/Ir 2:1. É possível observar a natureza cristalina dos nanocatalisadores de Ni-Ir, onde os principais picos de difração estão em 2θ entre 40° - 50° , indexados ao plano (111) do níquel e do irídio. As cartas cristalográficas utilizadas para comparação foram: Ir_{fcc} (ICSD 41524), Ni_{fcc} (ICSD 41508) e liga IrNi_{fcc} (ICSD

104522). Como esperado, os picos de difração de todos os nanocatalisadores de Ni-Ir mudaram para ângulos menores em comparação com os observados para Ni metálico, indicando uma expansão de rede devido à presença de átomos de Ni (menores) por átomos de Ir (maiores).¹⁵ É interessante observar que os picos de difração para todas as amostras estão centrados próximos a difração da família de planos {111} do irídio. Esses planos foram medidos através da HRTEM.

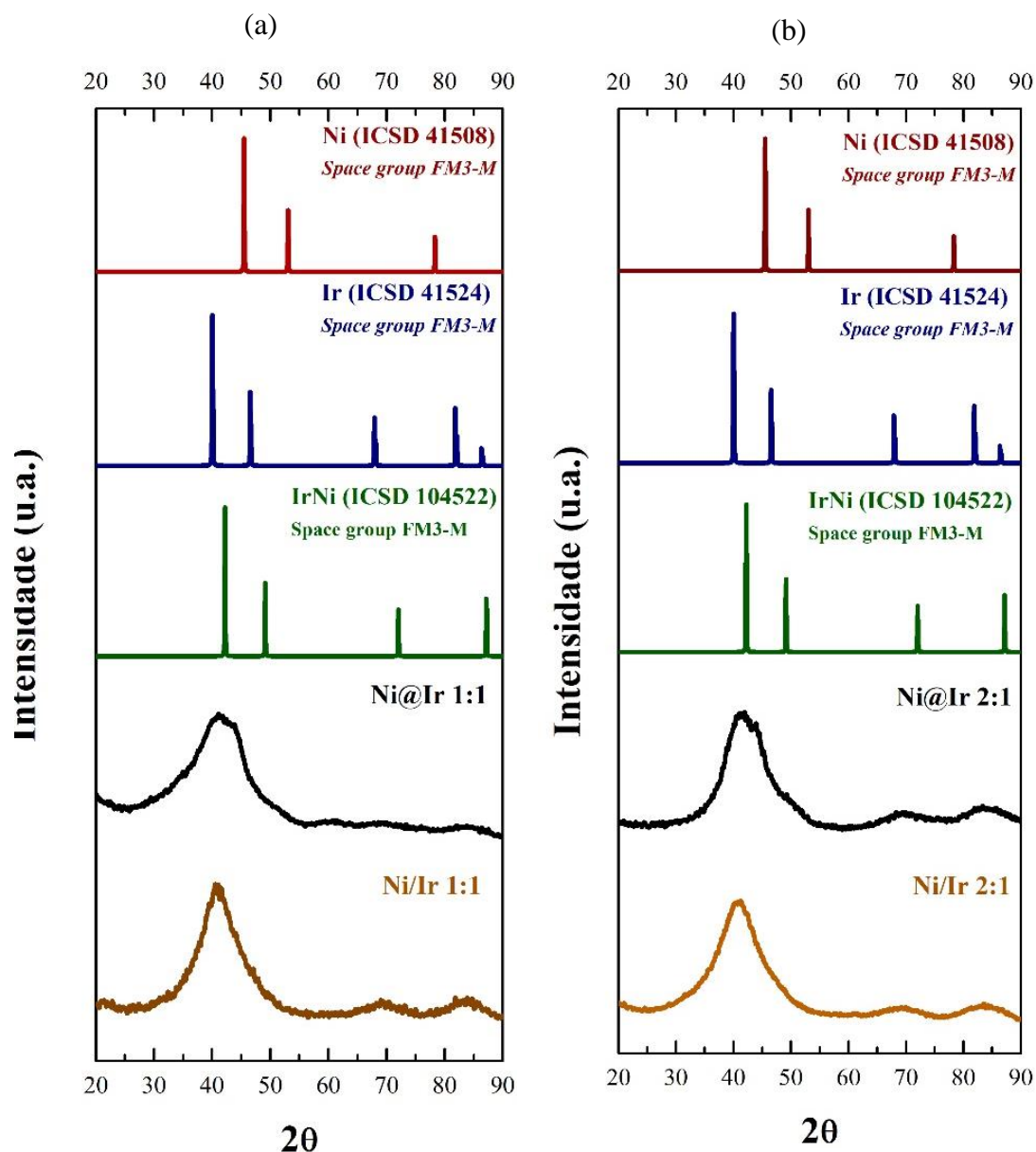


Figura 26: Difratoogramas de raios X (a) Ni@Ir 1:1; Ni/Ir 1:1 (b) Ni@Ir 2:1; Ni/Ir 2:1;

Adicionalmente, é possível observar que os difratogramas das amostras Ni@Ir, apresentam um largo modo de difração centrado em cerca de $2\theta \sim 41^\circ$ o que sugere uma

sobreposição das difrações dos modos (111) do níquel e do irídio. Este comportamento é um forte indicativo da formação de uma estrutura do tipo caroço@casca. Trabalhos similares na literatura mostram que NPs bimetálicas do tipo caroço@casca apresentam perfil de difração que se assemelham a sobreposição de picos de difração de cada metal que a constitui.^{193,99,14} Contudo, NPs do tipo liga apresentam picos mais estreitos quando comparados as NPs do tipo caroço@casca, devido à difração gerada por planos formados pela alternância de átomos dos dois metais. É importante considerar que o tamanho reduzido das partículas (Figuras 22 e 23) resulta em uma grande razão de átomos na superfície/átomos no bulk, logo a quebra de simetria é fator determinante no perfil de difração, resultando em picos alargados similares a comportamento de materiais amorfos, uma vez que não há cristalinidade na superfície.^{194, 195}

5.5. Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A fim de obter informação sobre a composição química e os estados de oxidação dos metais que constituem a NP bimetálica, foram realizadas análises por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) usando radiação sincrotron.

Com o objetivo de estimar a distribuição atômica das NPs, os espectros foram coletados em duas energias de fótons fixas de 1840 eV e 3000 eV. A mudança na energia nos permite determinar a distribuição atômica dentro das NPs.¹⁹²

Na Figura 27 são apresentados os espectros de XPS de *long scan* na energia de 1840 eV das amostras Ni@Ir (2:1 e 1:1), Ni/Ir (2:1 e 1:1) nos quais é possível identificar a presença dos sinais relativos aos elementos Ni ($2p_{3/2}$) e Ir (4f) em todos os espectros apresentados, confirmando a formação de NPs bimetálicas desses elementos. Os valores encontrados estão de acordo com a literatura.^{29, 196}

Adicionalmente, foram encontrados sinais relativos aos elementos: C (1s, 284,5 eV), N (1s, 399,8 eV), S (2p, 232,5 eV), F (1s, 688,5 eV) e O 1s (~531 eV), corroborando com a presença do LI utilizado como agente estabilizante. Considerou-se o sinal do carbono 1s (284,5 eV) como referência para verificar possíveis efeitos de carregamento.

Além disso, a presença dos sinais relativos ao oxigênio O 1s (~531 eV) também indica a formação de espécies oxidadas, que pode ser explicado devido à exposição das NPs ao ar no momento da preparação da amostra para a análise de XPS. Essa exposição faz com que uma camada passivada de óxido se forme na superfície da NP e por consequência, faz com que os sinais referentes ao oxigênio sejam observados.

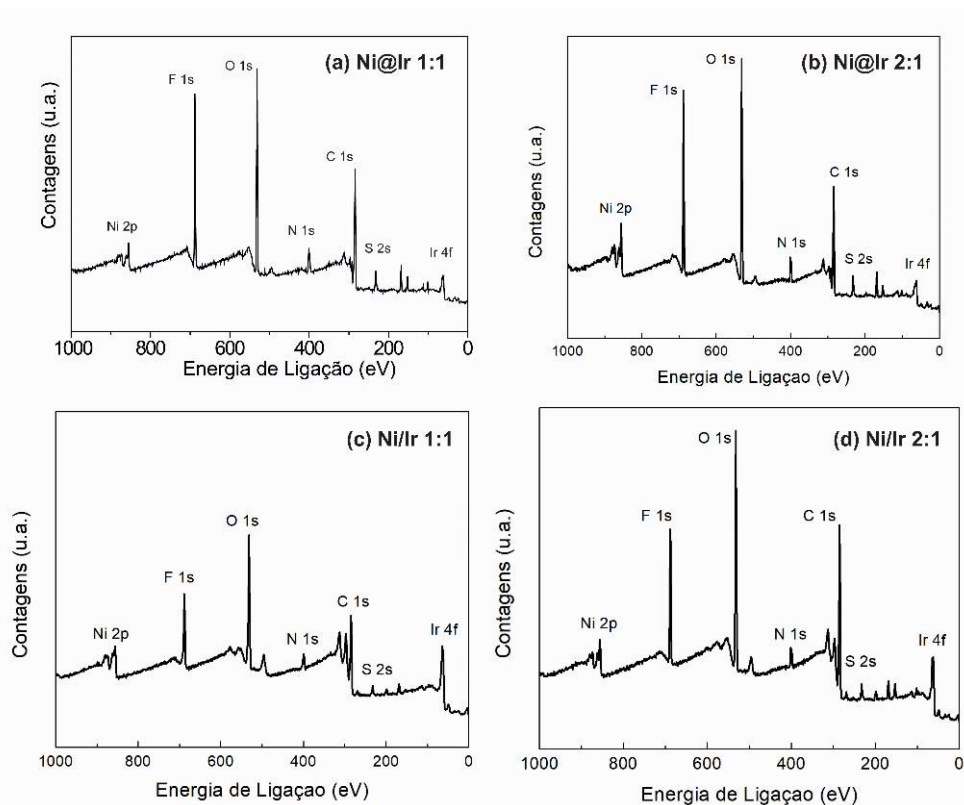


Figura 27: Espectro de varredura (*long scan*) de XPS das NPs (a) Ni@Ir 1:1 (b) Ni@Ir 2:1 (c) Ni/Ir 1:1 (d) Ni/Ir 2:1 em LI BMIM.NTf₂ empregando uma energia de fóton de 1840 eV.

A Figura 28 mostra os espectros de XPS das regiões Ni 2p_{3/2} e Ir 4f + Ni 3p. As amostras foram medidas com energia de fóton incidente de 1840 eV. O espectro de XPS do Ni 2p mostra o componente principal do pico Ni 2p_{3/2} em 855,8 eV. Essa posição em energia é característica dos átomos de Ni no estado oxidado Ni⁺². Existe apenas uma fração muito pequena das componentes do Ni⁰ (852,3 eV) e do Ni⁺³ (858,5 eV), como mostram as Tabelas A1 e A2 (ver informações nos anexos). No entanto, o aumento da energia do fóton incidente de 1840 eV para 3000 eV mostra um aumento na fração Ni⁰ para todas as amostras, exceto a amostra Ni/Ir (1:1). Os espectros de XPS da região do Ir 4f mostram a presença de duas componentes químicas localizadas em 61,1 eV e 62,3 eV, associadas aos estados químicos do Ir⁰ e Ir⁺², respectivamente. Além disso, também é possível observar a componente associada ao Ni 3p (67,4 eV), que por estar muito próxima à região relativa ao Ir 4f acaba ocorrendo uma sobreposição entre eles.

Após normalizar as intensidades das regiões do Ir 4f e do Ni 3p pela seção transversal diferencial correspondente ao fluxo incidente foi possível comparar as

intensidades das duas regiões (Ni 3p e Ir 4f) para as duas energias de fóton incidente empregadas.¹⁹⁷

Na Tabela 3 são apresentadas as análises da composição da relação de superfície, com base nas intensidades dos picos de XPS das amostras a 1840 e 3000 eV.

Tabela 3: Análise da composição da relação de superfície, com base nas intensidades dos picos de XPS das amostras a 1840 e 3000 eV.

NP	1840 eV	3000 eV
	(Ni 3p/Ir 4f)	(Ni 3p/Ir 4f)
Ni@Ir 1:1	0,8	1,4
Ni@Ir 2:1	1,6	3,4
Ni/Ir 1:1	0,4	0,2
Ni/Ir 2:1	0,5	0,6

A análise da composição da relação de superfície, com base nas intensidades dos picos XPS das amostras indica qual metal apresenta maior concentração no centro (3000 eV) e na superfície (1840 eV) da NP. Então, pelos dados apresentados na Tabela 3 é possível dizer que as amostras Ni@Ir (1:1 e 2:1) possuem uma maior concentração de níquel no caroço; a amostra Ni/Ir 1:1 possui uma maior concentração de irídio na casca e que a amostra Ni/Ir 2:1 apresenta uma maior concentração de irídio no caroço da NP.

Para as amostras Ni/Ir, os resultados são compatíveis com a estrutura de uma liga metálica, pois se considerarmos que ambos os elementos pertencem ao mesmo grupo espacial (Fm-3m) e apresentam a mesma estrutura (fcc), as chances de se obter uma “solução metálica” são grandes. Portanto, considerando as energias de segregação superficial de Ni (hospedeiro) e Ir, é possível obter um catalisador sem segregação, o que poderia favorecer a formação de uma estrutura do tipo liga. Por outro lado, Ni@Ir mostrou um aumento na concentração de Ni. Esse resultado sugere que o núcleo da NP possui uma maior concentração de níquel, onde as NPs de irídio poderiam se segregar na superfície. No entanto, considerando apenas a análise XPS não é possível afirmar a existência de uma estrutura caroço@casca.

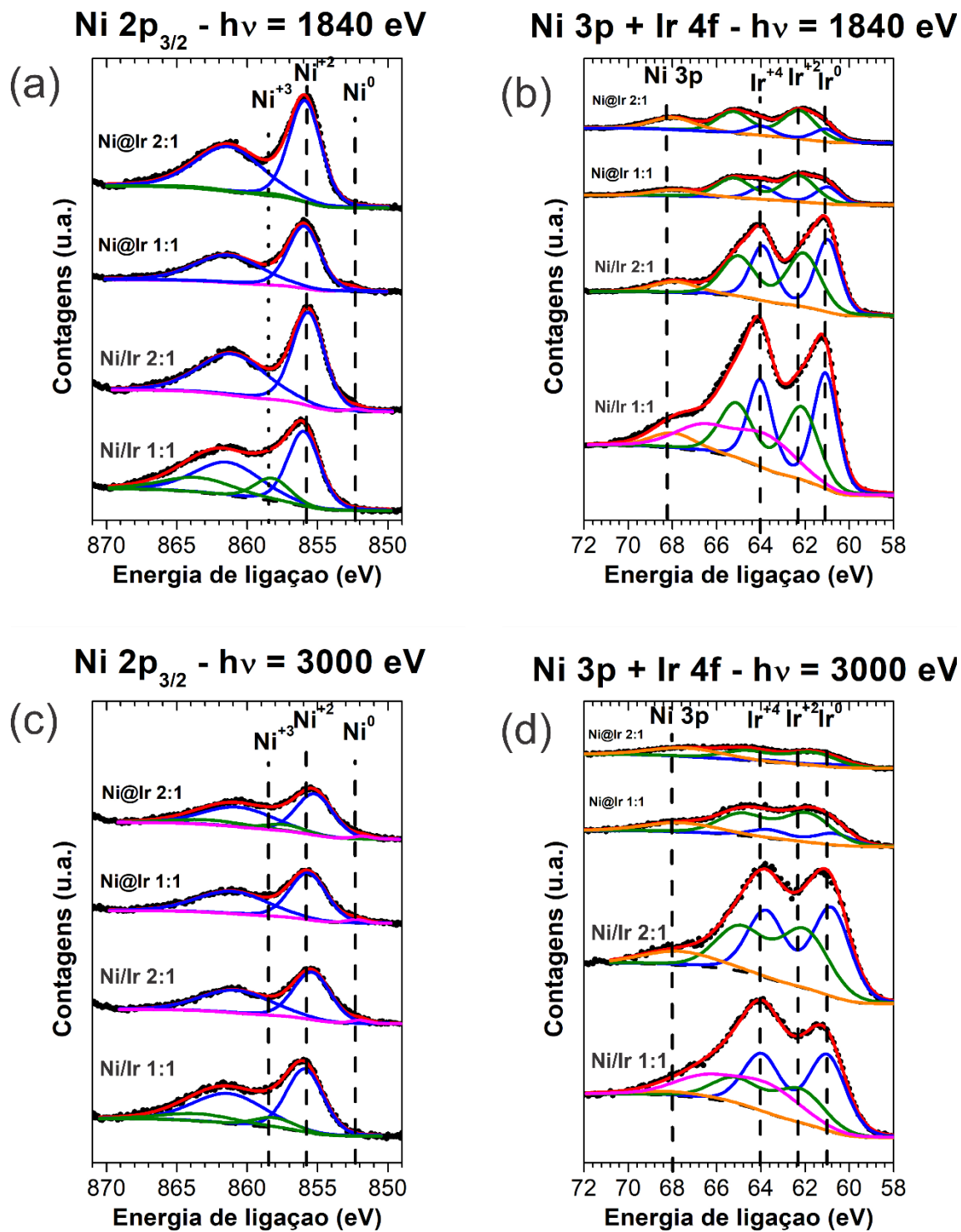


Figura 28: Espectros de XPS para as regiões (a) (c) Ni 2p_{3/2} e (b) (d) Ir 4f + Ni 3p, nas energias de fóton incidente de 1840 eV e 3000 eV. Os pontos pretos representam os dados medidos, a linha preta pontilhada o Shirley background e as linhas coloridas os picos associados às componentes.

5.6. Análise por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Medidas de XAS na borda K do Ni (8333 eV) e na borda L₃ do Ir (11215 eV) foram realizadas a fim de investigar a ordem atômica em torno dos átomos de Ni e Ir das NPs Ni@Ir e Ni/Ir com composições molares de 1:1 e 2:1 (Ni:Ir). No anexo 7, são mostrados os espectros de XANES das amostras à temperatura ambiente e os padrões Ni, NiO e IrO₂ para fins comparativos, onde é possível observar algumas semelhanças entre os espectros dos padrões de óxido e as duas NPs em questão.

Na Figura 29 é observada grande diferença nas oscilações do EXAFS ao comparar o sinal das NPs com o sinal do padrão metálico (a comparação não é mostrada aqui para uma melhor visualização dos dados). Esse comportamento está relacionado às dimensões reduzidas das NPs. É possível observar contribuições provenientes das ligações Ni-X, Ni-Ni e Ni-Ir, onde X representa um elemento leve, como oxigênio. No FT das oscilações de EXAFS na borda L₃ do Ir, são observadas contribuições provenientes das ligações Ir-X, Ir-Ir e Ir-Ni. No procedimento de ajuste, a dispersão com átomos leves foi simulada usando átomos de O (dispersão de Ni-O e Ir-O), uma vez que a formação desses óxidos é consistente com os dados de XANES e de XPS.

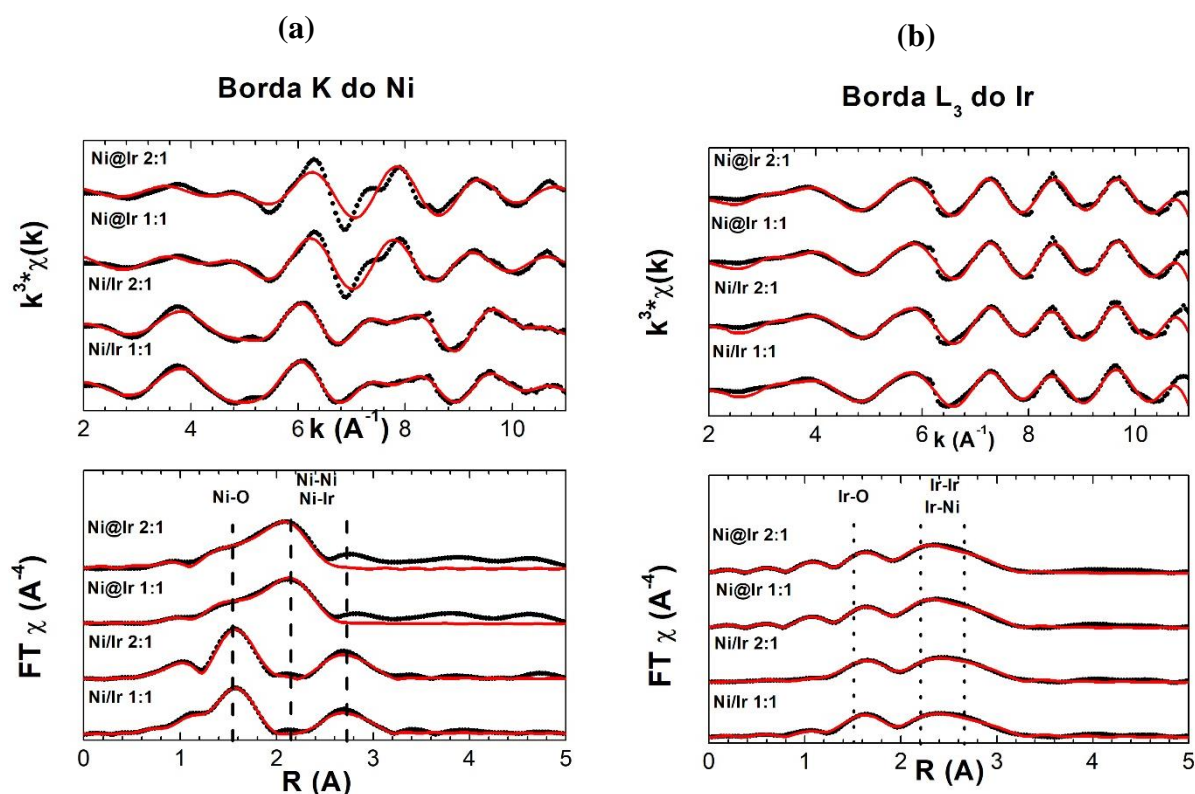


Figura 29: Comparação das (i) oscilações EXAFS $\chi(k)$ e (ii) as correspondentes transformadas de Fourier (FT) na (a) borda K do níquel e (b) borda L₃ do irídio dos catalisadores Ni@Ir (1:1 e 2:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1). Os pontos pretos e as linhas vermelhas representam os dados experimentais e o melhor ajuste encontrados, respectivamente.

A Figura 29(a) mostra os dados obtidos na borda K do níquel para as amostras Ni/Ir (1:1 e 2:1), sendo observada uma diminuição na intensidade do principal pico atribuído à ligação Ni-Ni ($\sim 2 \text{ \AA}$) e um aumento na intensidade do pico referente à ligação Ni-Ir e Ni-O, consistente com a formação de uma nanoestrutura metálica com uma camada de óxido.¹⁵³ Para todas as amostras é possível observar uma forte contribuição da dispersão de Ni-O e Ir-O, corroborando com os dados de XPS mostrados. Os dados apresentados na Tabela 4 contribuem significativamente para elucidação das nanoestruturas obtidas nesse trabalho. Como pode ser observado, em todas as amostras o número de coordenação do níquel nos espalhamentos Ni-Ni e do irídio nos espalhamentos Ir-Ir são muito maiores que os números de coordenação do níquel nos espalhamentos Ni-Ir e do irídio nos espalhamentos Ir-Ni, sugerindo fortemente que estruturas do tipo caroço@casca foram obtidas através das duas rotas de síntese. Adicionalmente, pode ser observado que em todas as amostras a distância de espalhamento entre Ni-Ir e Ir-Ni é a mesma. Comparando esses dados com os dados de XPS que mostram uma evolução na razão de Ni/Ir de 0,5 em 1840 eV para 0,6 em 3000 eV, ou seja um aumento de 20 % na

concentração de Ni em direção ao núcleo enquanto se observa um aumento da razão Ni/Ir de 1,6 em 1840 eV para 3,4 em 3000 eV, ou seja a concentração de Ni em direção ao núcleo dobra, podemos então concluir a existência de duas estruturas, cada uma apresentando um gradiente diferente na concentração de Ni: uma semelhante a uma liga e outra semelhante a uma estrutura caroço@casca.

O fato de não observarmos um aumento significativo no número de coordenação do Ni e do Ir na ligação Ni-Ir das amostras com alto gradiente de concentração de Ni na superfície é devido à maior coordenação do Ni com oxigênio nestas estruturas.

Tabela 4: Ajuste dos parâmetros derivados dos dados analisados de EXAFS de todos os catalisadores Ni@Ir (1:1 e 2:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1) na Borda K e L₃ do níquel e do irídio

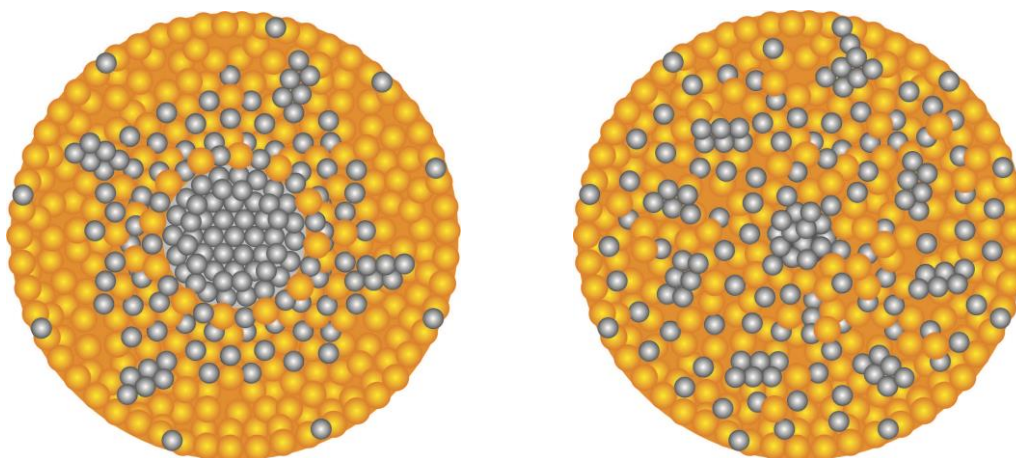
Amostra	Ni-O		Ni-Ni		Ni-Ir	
	N ^a	R ^b (Å)	N ^a	R ^b (Å)	N ^a	R ^b (Å)
Ni@Ir 1:1	4,8 ± 0,4	2,04 ± 0,01	6,6 ± 0,3	2,492 ± 0,002	0,6 ± 0,3	2,50 ± 0,03
Ni@Ir 2:1	3,5 ± 0,5	2,04 ± 0,02	5,0 ± 1,0	2,47 ± 0,01	0,5 ± 0,5	2,50 ± 0,01
Ni/Ir 1:1	6,9 ± 0,6	2,044 ± 0,01	3,0 ± 1,0	3,071 ± 0,005	0,7 ± 0,3	2,53 ± 0,03
Ni/Ir 2:1	4,3 ± 0,3	2,045 ± 0,008	4,0 ± 1,0	3,081 ± 0,004	0,9 ± 0,4	2,50 ± 0,03

Amostra	Ir-O		Ir-Ir		Ir-Ni	
	N ^a	R ^b (Å)	N ^a	R ^b (Å)	N ^a	R ^b (Å)
Ni@Ir 1:1	4,1 ± 0,9	1,96 ± 0,03	7,2 ± 0,5	2,68 ± 0,01	0,6 ± 0,3	2,50 ± 0,03
Ni@Ir 2:1	4,1 ± 0,5	2,0 ± 0,1	6,6 ± 0,5	2,68 ± 0,05	0,5 ± 0,5	2,50 ± 0,01
Ni/Ir 1:1	2,9 ± 0,2	1,979 ± 0,007	5,0 ± 0,3	2,698 ± 0,003	0,7 ± 0,3	2,53 ± 0,03
Ni/Ir 2:1	2,6 ± 0,3	1,970 ± 0,009	5,6 ± 0,4	2,696 ± 0,004	0,9 ± 0,4	2,50 ± 0,03

N: número de átomos coordenados; R: Distância entre os átomos coordenados; dados sobre o fator de Debye-Waller (σ^2) estão nos anexos.

Na Figura 30 são mostrados os modelos de distribuição atômica que constituem os sistemas bimetálicos sintetizados nesse trabalho. As esferas alaranjadas representam os átomos de irídio, as esferas cinza os átomos de níquel (os átomos de oxigênio não foram representados, para melhor visualização das estruturas). Como pode ser observado,

os sistemas não são perfeitos e apresentam um gradiente de concentração com um núcleo mais concentrado em níquel evoluindo para uma liga metálica até uma casca de irídio.



Tipo caroço@casca

Tipo liga

Figura 30: Possíveis estruturas das NPs bimetálicas obtidas.

5.7. Magnetização

Foram realizadas análises de magnetização das amostras Ni@Ir e Ni/Ir com composição molar 1:1 e 2:1 (Ni:Ir). Na Figuras 31 são apresentadas as medidas de magnetização em diferentes temperaturas das NPs de Ni@Ir isoladas e em LI. Para as amostras Ni/Ir, os resultados são apresentadas na seção 8 (Anexos). Os dados se referem a curva de magnetização M (magnetização) versus H (campo externo aplicado).

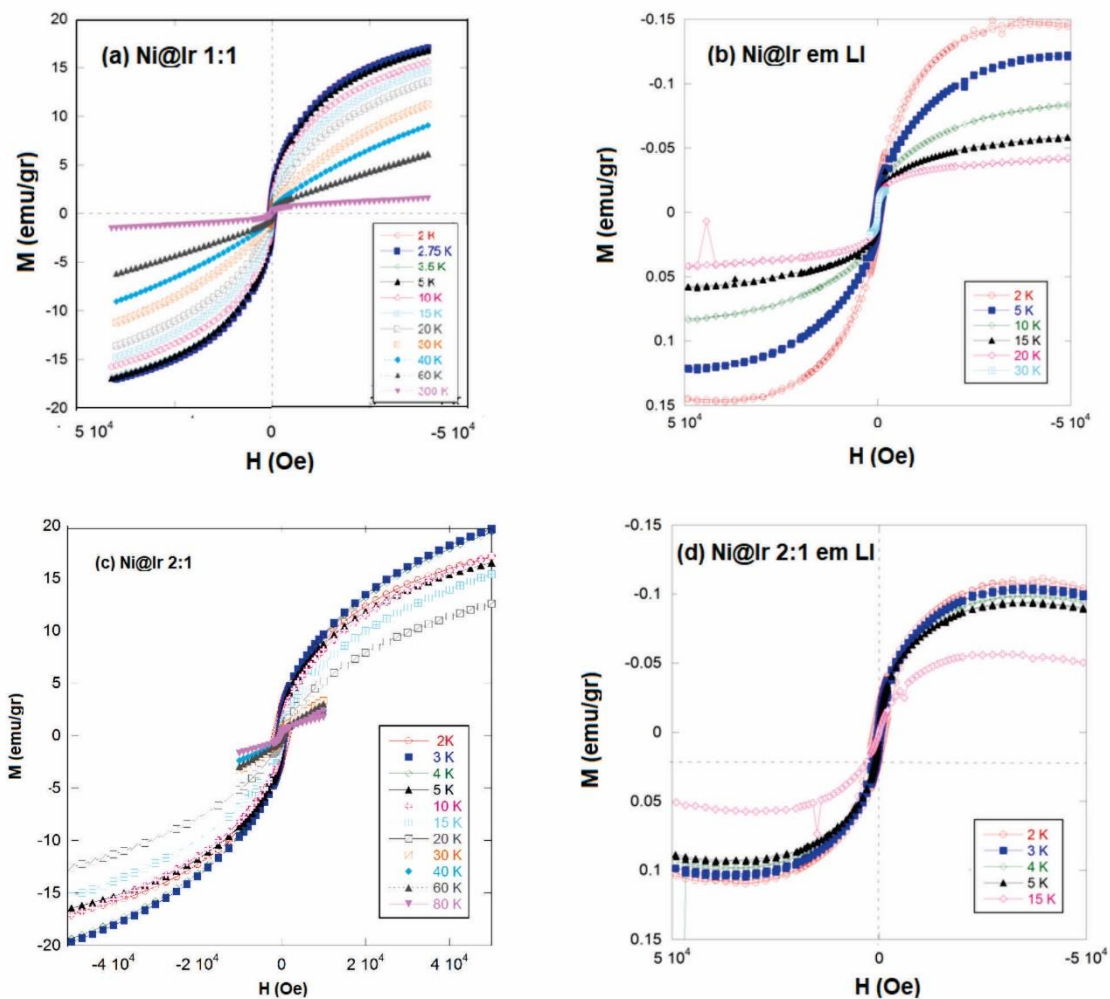


Figura 31: Curvas de histerese em diferentes temperaturas para as NPs: Ni@Ir 1:1 (a) isoladas (b) Em BMIM.NTf₂; Ni@Ir 2:1 (c) isoladas (d) Em BMIM.NTf₂.

As NPs bimetálicas de Ni/Ir, (sendo o níquel o material magnético) respondem de diferentes formas, nas diferentes temperaturas analisadas. É possível observar um acréscimo nos valores de magnetização das amostras que é característico dos sistemas superparamagnéticos.¹⁹⁸ Também é possível observar que quando a temperatura é extremamente baixa, < 5 K, existe uma forte resposta na orientação em relação ao campo magnético externo aplicado (H). Este comportamento está relacionado ao fato de que nessas temperaturas (cerca de poucos Kelvin) o sistema de monodomínios apresenta $K.V \gg K_b T$, fazendo com que a orientação do sistema apresente um valor líquido de magnetização não nulo. Essa resposta não é tão pronunciada quando há excesso de BMIM.NTf₂ no sistema e esse fato pode estar relacionado com a interação existente entre a NP e o LI.

Para as amostras Ni@Ir 2:1 e 1:1 isoladas do excesso de LI é possível observar uma maior variação do campo coercivo em função da temperatura ($H_c(T)$), enquanto que para as mesmas amostras em BMIM.NTf₂ os ciclos de histerese já se mostram irreversíveis em temperaturas <10 K. Já as NPs do tipo liga mostram valores não-saturados de magnetização. Este comportamento pode estar relacionado às contribuições paramagnéticas dos óxidos de irídio e do próprio irídio metálico presente nas amostras e detectado na espectroscopia de XPS. O fato do sistema Ni/Ir ser constituído por dois elementos de naturezas distintas promove distorções nas propriedades magnéticas desses materiais, quando comparadas a um sistema de mesma natureza, como o níquel puro, por exemplo. No caso de sistemas bimetálicos, as propriedades magnéticas são fortemente dependentes das interações entre as partículas e as interações entre os metais constituintes da mesma e elas podem ser controladas pelo seu tipo de metal, proporção, distribuição e sua geometria, o que justifica a diferença de comportamento entre as NPs do tipo liga e do tipo caroço@casca.

5.8. Reações de Hidrogenação de Compostos α,β -Insaturados

Com o objetivo de avaliar qual seria o melhor sistema (catalisador + LI) para o estudo cinético, realizaram-se reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN), da 2-metil-2-ciclohexen-1-ona (MCHN) e do cinamaldeído (CAL) utilizando-se as NPs Ni@Ir (2:1 e 1:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1). As reações foram realizadas empregando-se uma razão substrato/catalisador de 5000, 5 bar de H₂, 75 °C, 10 mmol de substrato em 10 mL de etanol. Foram coletadas alíquotas após 5 min e 60 min de reação. Os valores de conversão e seletividade para cada substrato após 5 min de reação são mostrados nas Tabelas 5, 6 e 7 para 2-ciclohexen-1-ona, 2-metil-2-ciclohexen-1-ona e cinamaldeído respectivamente.

Tabela 5: Resultados para reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona

Entrada	Catalisador	TOF ^a (s ⁻¹)	Conversão ^b (%)	Seletividade (%) ^b		
				CHN _H	CHN _{H-OL}	CHN _{OL}
1	Ni@Ir 1:1	13,7	82,3	70:	30:	0
2	Ni@Ir 2:1	9,7	58,3	75:	25:	0-
3	Ni/Ir 1:1	13,3	80,0	76:	24:	0-
4	Ni/Ir 2:1	9,5	57,2	72:	29:	0

^a TOF = mol substrato convertido/(mol catalisador × tempo de reação). ^b Em 5 min de reação.

Tabela 6: Resultados para reações de hidrogenação da 2-metil-2-ciclohexen-1-ona (MCHN).

Entrada	Catalisador	TOF^a (s⁻¹)	Conversão^b (%)	Seletividade (%)^b MCHN_H: MCHN_{H-OL}: MCHN_{OL}
1	Ni@Ir 1:1	2,6	15,4	78: 22: 0
2	Ni@Ir 2:1	2,1	12,7	96: 4: 0
3	Ni/Ir 1:1	2,2	13,0	100: 0: 0-
4	Ni/Ir 2:1	3,3	19,7	99: 1: 0

^a TOF = mol substrato convertido/(mol catalisador × tempo de reação). ^b Em 5 min de reação.

Tabela 7: Resultados para reações do cinamaldeído (CAL).

Entrada	Catalisador	TOF^a (s⁻¹)	Conversão^b (%)	Seletividade (%)^b CAL_H: CAL_{H-OL}: CAL_{OL}
1	Ni@Ir 1:1	0,8	5	96:4:0
2	Ni@Ir 2:1	0,3	2	81: 19:0-
3	Ni/Ir 1:1	16,1	96,6	42: 50: 8-
4	Ni/Ir 2:1	13,1	78,5	71: 18: 11

^a TOF = mol substrato convertido/(mol catalisador × tempo de reação). ^b Em 5 min de reação.

Analisando os dados da Tabela 5, ao compararmos as entradas 1 e 3 com as entradas 2 e 4, é possível observar uma influência do teor de níquel na taxa de conversão. No entanto, não é possível observar esse mesmo efeito na seletividade para os produtos desta reação. A taxa de conversão do MCHN (Tabela 6) foi baixa para todas as NPs estudadas. Na Tabela 7 observa-se uma forte influência do tipo de NP na taxa de conversão do CAL. O mesmo efeito não é observado de forma tão pronunciada para os demais substratos.

Considerando que todas as reações foram realizadas sob as mesmas condições e comparando os resultados obtidos para os 4 catalisadores utilizados nas hidrogenações da CHN, MCHN e do CAL, optou-se por fazer o estudo cinético da reação de hidrogenação da CHN, pois a mesma apresentou maiores conversões em tempos menores. Além disso, o número de publicações utilizando a CHN como substrato é muito pequeno em comparação aos estudos utilizando CAL. Devido às baixas conversões do MCHN, a possibilidade de se realizar um estudo cinético desse substrato foi descartada.

Também foram feitas reações de recarga do sistema NP/BMIM.NTf₂ com o intuito de investigar a reciclagem dos catalisadores (Tabela 8 e Figura 32) e, então, poder escolher o melhor sistema para o estudo cinético. Os catalisadores com maior teor de níquel em suas estruturas convertem apenas 37,6 % (Ni@Ir 2:1) e 40,1 % (Ni/Ir 2:1) do substrato logo na segunda recarga. Os catalisadores com menor teor de níquel são mais eficientes, evidenciando a maior atividade catalítica do irídio em relação ao níquel nas NPs bimetálicas. A NP Ni/Ir 1:1 apresenta o melhor desempenho em relação à reciclagem, no entanto, a drástica queda nas taxas de conversão mostram que o sistema ainda precisa ser melhorado a fim de possuir um rendimento muito mais satisfatório quanto à reciclagem dos catalisadores. Acreditamos que a queda nas taxas de conversão pode estar relacionada com a possível aglomeração das NPs.

Em todas as reações, as seletividades exibiram valores superiores a 70 % para a produção da ciclohexanona (CHN_H).

Tabela 8: Reações de reciclagem do sistema para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN) pelos catalisadores Ni@Ir (1:1 e 2:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1)

Entrada ^a	Catalisador	Recargas (Conv/ %) ^{b,c}			
		1	2	3	4
1	Ni@Ir 1:1	82,3	67,0	46,1	23,5
2	Ni@Ir 2:1	58,3	37,6	12,5	0
3	Ni/Ir 1:1	80,0	72,1	50,4	41,4
4	Ni/Ir 2:1	57,2	40,1	18,3	2

^[a] Condições reacionais: 2-ciclohexen-1-ona /catalisador = 5000, 5 bar de H₂, 75 °C, 10 mmol de substrato em 10 mL de etanol. ^[b] Conversão determinada por GC. ^[c] Em 5 min. de reação.

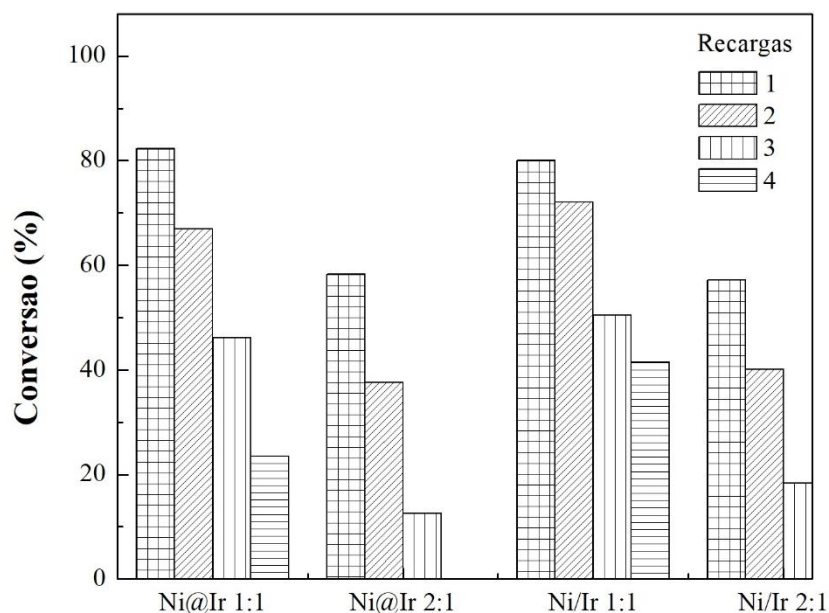


Figura 32: Reações de recarga do sistema para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN) pelos catalisadores Ni@Ir (1:1 e 2:1) e Ni/Ir (1:1 e 2:1).

5.9. Estudo Cinético da Hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN)

Considerando o estudo mostrado no item 5.8, a reação de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona foi escolhida para o estudo cinético a fim de se tentar elucidar o mecanismo de reação. O catalisador mais ativo (Ni/Ir 1:1) foi usado nesta investigação. Considerando que para diminuir o desvio nas taxas catalíticas, os níveis de conversão de CHN devem ser limitados a <20 %, foi necessário determinar inicialmente uma melhor razão substrato/catalisador. Para isto, nesta etapa, a concentração do substrato (10 mmol/10 mL), a pressão de H₂ (5 bar) e a temperatura (75 °C) da reação foram mantidas constantes. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN) pelo sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂ empregando diferentes razões substrato/catalisador

[S]/[C] ^a	Conversão (%) ^{b,c}
1.000	100
2.500	93
5.000	80
7.500	42
10.000	20

^[a] Condições reacionais: 5 bar de H₂, 75 °C, 10 mmol de 2-ciclohexen-1-ona em 10 mL de etanol. ^[b] Conversão determinada por GC. ^[c] Em 5 min. de reação.

Devido às altas taxas de conversão para razões $[S]/[C] < 10.000$, a razão mínima escolhida para dar continuidade ao estudo cinético foi de $[S]/[C] = 10.000$. Inicialmente, avaliou-se o comportamento do sistema em relação à variação da concentração do substrato em diferentes temperaturas. Observou-se que a velocidade inicial (V_0) das reações apresenta uma dependência não linear com aumento da concentração do substrato, apresentando um perfil de saturação (Figura 33 - pontos experimentais representados por estrelas). Essa tendência está de acordo com os resultados encontrados na literatura para NP metálicas.^{199, 200}

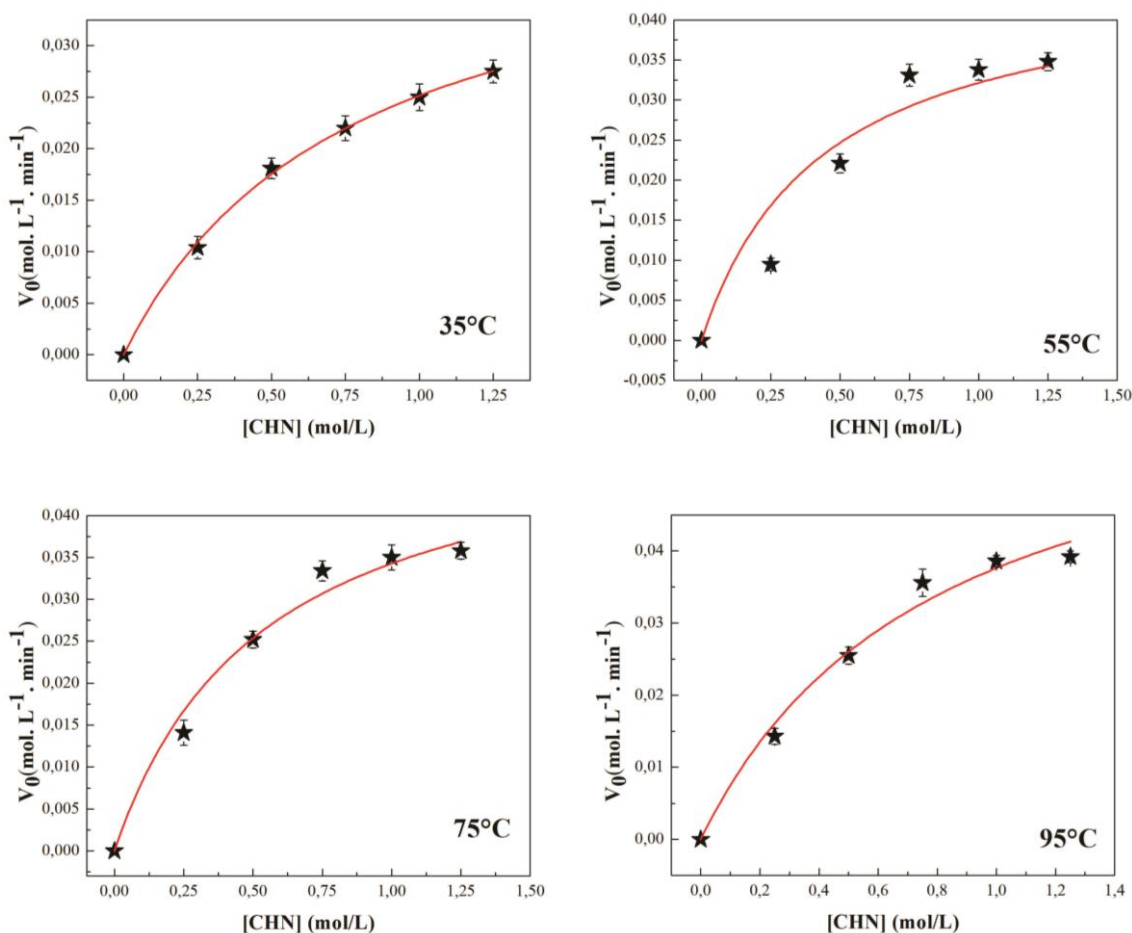


Figura 33: Velocidade inicial versus concentração de 2-ciclohexen-1-ona para as reação de hidrogenação nas temperaturas de 35 °C; 55 °C; 75 °C e 95 °C.

A quimiosseletividade na hidrogenação de aldeídos/cetonas α,β -insaturados depende significativamente da temperatura de reação e da pressão de H_2 .^{201,202} Portanto, avaliou-se também a velocidade inicial (V_0) em relação às diferentes pressões de H_2 . Para limitar os níveis de conversão a $< 20\%$ o tempo de reação foi ajustado quando necessário. A concentração do substrato (0,5 mol/L) e a temperatura (35 °C) da reação foram

mantidas constantes. Os resultados obtidos mostraram um aumento nos valores de V_0 com o aumento das pressões de H_2 (Figura 34), indicando que a adsorção do substrato na superfície metálica é dependente da pressão de H_2 . Este resultado está de acordo com resultados encontrados na literatura para a hidrogenação de CHN empregando NPs metálicas.²⁰³

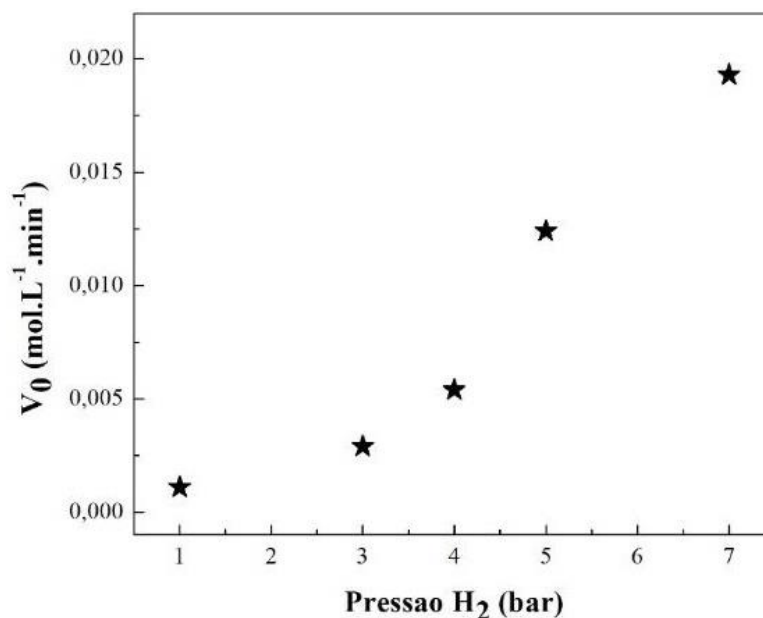


Figura 34: Velocidade inicial em função da pressão de H_2 para a reação de hidrogenação da CHN.

Fonseca e colaboradores,²⁰⁴ encontraram a mesma dependência com a pressão do sistema na hidrogenação do 1-deceno empregando NP de Ir em BMIM.PF₆. Este comportamento mostrou que para pressões menores que 4 bar, a velocidade da reação é controlada por transferência de massa e que para pressões maiores, o sistema já está saturado. As constantes cinéticas (k_c) e de adsorção (K) mostraram-se independentes da concentração de H_2 , indicando uma ordem zero em relação à pressão do sistema revelando que a reação depende somente da concentração do alceno no LI.

Os resultados observados nos experimentos acima vão de encontro ao modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood.^{26, 200, 201, 205} Esse modelo propõe, para reações de hidrogenação em geral, algumas etapas elementares que incluem a ativação/adsorção do substrato (I), dissociação/adsorção do H_2 (II), reação na superfície do catalisador entre os reagentes adsorvidos (III) e dessorção do produto (IV). Sendo assim, é possível sugerir o

seguinte mecanismo simplificado para a hidrogenação da CHN (Figura 35). A formação da CHN_H foi utilizada como representativa por ser o composto dominante nos produtos.

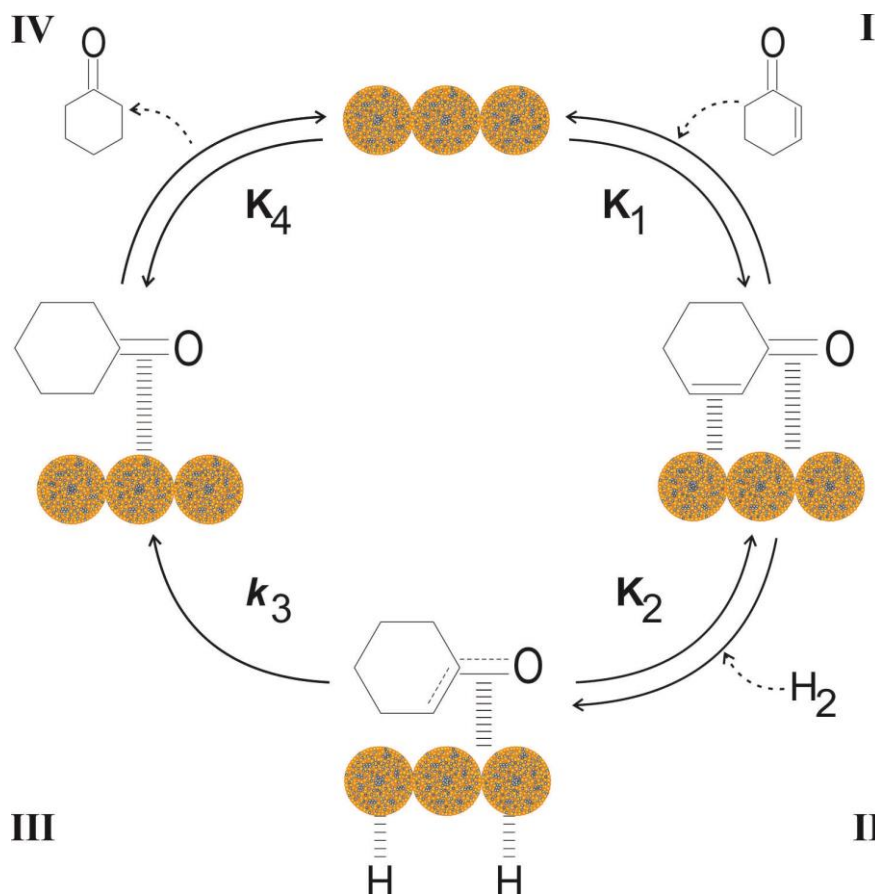


Figura 35: Mecanismo simplificado proposto para hidrogenação da CHN utilizando o sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂.

O modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood também possibilita meios para investigar a etapa limitante da reação, ao associar uma determinada equação a cada etapa elementar da hidrogenação. Para isso, é necessário aplicar os dados do estudo de variação de pressão nas formas lineares das equações propostas e em seguida avaliar os coeficientes de correlação (R^2) obtidos. A etapa lenta deve ser aquela na qual os dados apresentam o melhor ajuste, ou seja, aquela na qual o R^2 é mais próximo de 1. Para aplicarmos esse modelo cinético à hidrogenação da CHN, algumas pequenas adaptações tiveram de ser feitas, como Sun e colaboradores²⁶ sugeriram. Entre elas está a subdivisão da etapa III, de forma que possa abranger duas situações frequentemente citadas na literatura: (a) adsorção competitiva^{199,206} e (b) adsorção não-competitiva^{26,200,207} entre o substrato e o H_2 nos sítios ativos da superfície do catalisador. Além disso, a possibilidade da adsorção de qualquer produto na superfície do catalisador ser a etapa determinante da

reação foi descartada, pois as taxas cinéticas do experimento foram obtidas com proporções de reagente / produto muito altas (a conversão de CHN foi < 20 %;) e por isso a dessorção do produto (IV) não deve ser considerada candidata para a etapa determinante da reação. Isso é plausível, pois uma vez que o produto de hidrogenação é formado, não existe mais elétrons π para manter o composto adsorvido na superfície do catalisador, assim o produto é espontaneamente dessorvido da superfície da NP. A Tabela 10 detalha as etapas que foram levadas em conta na presente investigação, as equações correspondentes e os R^2 obtidos. As equações linearizadas estão mostradas no anexo 9

Tabela 10: Modelo de Langmuir–Hinshelwood para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador Ni/Ir 1:1

Entr.	Etapa determinante da reação	Equações do modelo ^a	Equações linearizadas ^b	R^{2c}
1	Adsorção da CHN	$r = \frac{k_1 \cdot C}{1 + K_2^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\frac{1}{2}}}$	$r^{-1} = a \cdot P^{\frac{1}{2}} + b$	0,9127
2	Dissociação do H ₂	$r = \frac{k_2 \cdot P}{(1 + K_1 \cdot C)^2}$	$r = a \cdot P$	0,9043
3	Reação na superfície com adsorção competitiva	$r = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot P}{\left(1 + K_1 \cdot C + K_2^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\frac{1}{2}}\right)^3}$	$\left(\frac{P}{r}\right)^{\frac{1}{3}} = a \cdot P^{\frac{1}{2}} + b$	0,6760
4	Reação na superfície com adsorção independente	$r = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot P}{(1 + K_1 \cdot C) \cdot \left(1 + K_2^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\frac{1}{2}}\right)^2}$	$r^{-\frac{1}{2}} = a \cdot P^{-\frac{1}{2}} + b$	0,9557

^aC= concentração de 2-ciclohexen-1-ona (CHN); P= pressão de H₂; k₁= constante da adsorção da CHN; k₂= constante da dissociação do H₂; k₃= constante da reação de superfície; K₁= constante de equilíbrio da adsorção da CHN; K₂= constante de equilíbrio da dissociação do H₂. ^b A mudança em C não é significativa para conversões menores do que 20 %, por isso a e b são consideradas constantes. ^c O coeficiente de correlação foi obtido por regressão linear.

Os dois reagentes em questão (CHN e H₂) podem adsorver de duas maneiras: de forma competitiva (no mesmo sítio ativo da superfície metálica) ou de forma

independente (em dois tipos diferentes de sítios ativos). As entradas 3 e 4 da Tabela 10 correspondem a estas duas possibilidades. No entanto, devido aos valores de correlação linear encontrados, o último modelo cinético mostrou ser o mais adequado para a reação em questão ($R^2 = 0,9557$). Portanto, acredita-se que a etapa determinante do sistema é a reação entre CHN e H₂, adsorvidos de maneira independente na superfície do catalisador Ni/Ir 1:1. Para confirmar essa indicação, foram realizados outros experimentos. Primeiramente, verificou-se um possível efeito isotópico cinético através de uma reação com comportamento conhecido, mas empregando a pressão de deutério ao invés de hidrogênio (condições reacionais nas notas da Tabela 10). A razão H₂/D₂ dos TOF foi calculada em 1,5 (efeito isotópico secundário²⁰⁸). Esse comportamento sugere que a ativação de H₂ ou D₂ não é a etapa determinante da reação, o que vai de encontro com o modelo cinético proposto por Langmuir–Hinshelwood.

Embora a etapa de dessorção do produto não tenha sido levada em conta no modelo cinético modificado, testes experimentais relacionados a esta etapa foram realizados para descartar esta possibilidade. O teste consistiu na adição de excesso de produto ao meio reacional, a fim de verificar a variação da velocidade inicial em função desta adição. Como mostra a Figura 36, o excesso de ciclohexanona não tem influência na velocidade da reação, indicando que a etapa de dessorção não é a etapa lenta da reação. Este resultado sugere que o produto formado não compete pelo sítio ativo do catalisador.

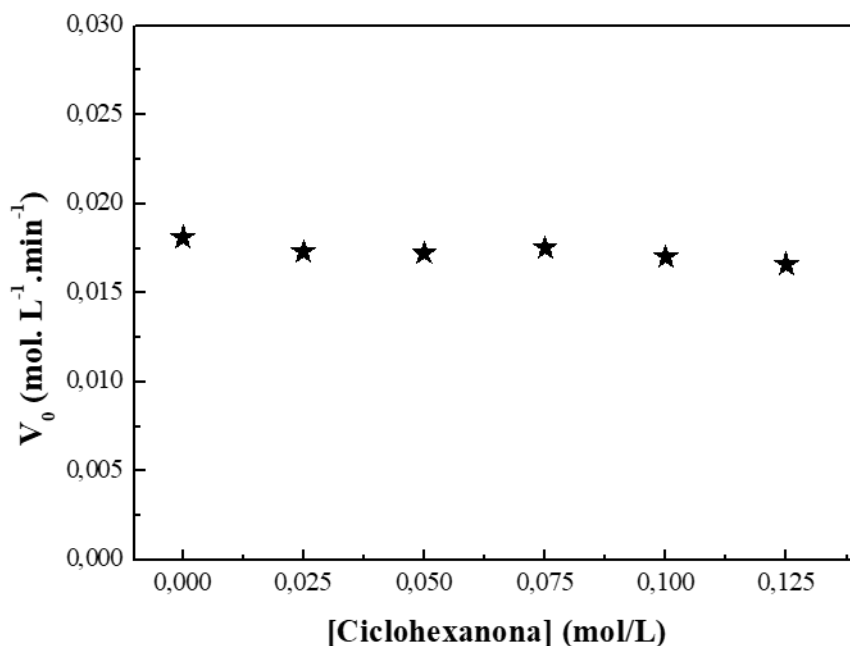


Figura 36: Velocidade inicial da reação em função da adição de produto ciclohexanona para a hidrogenação da CHN através do sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂.

A possibilidade da adsorção do substrato ser a etapa lenta da reação estudada também pode ser refutada por outro meio, diferente da avaliação de R² do ajuste linear de dados de variação de pressão. Uma análise mais cuidadosa das informações disponíveis permite verificar que os dados experimentais mostrados na Figura 33 indicam um perfil de saturação para a adsorção do substrato no catalisador, enquanto a equação proposta por Langmuir–Hinshelwood para essa etapa reacional tem forma linear (Entrada 1, Tabela 10). Sendo assim, a etapa II também não pode ser aquela que determina a velocidade da reação.

Com relação à reação de superfície, a forma de avaliação utilizada foi pela diferença entre os coeficientes de correlação (R² = 0,6760). A diferença significativa entre os valores apontam para um comportamento não competitivo entre o H₂ e a CHN. Após a realização de todos os testes, a equação utilizada para a determinação das constantes de reação de superfície (k₃), de equilíbrio de adsorção da CHN (K₁) e de equilíbrio de dissociação do H₂ (K₂) foi a Entrada 4 da Tabela 10. O ajuste não linear dos gráficos da Figura 33 ([CHN] *versus* V₀) (linha sólida) forneceu as constantes investigadas (Tabela 11).

Tabela 11: Parâmetros cinéticos para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona catalisada por Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂ em diferentes temperaturas.^a

Entrada ^a	Temperatura (°C)	k ₃ × 10 ⁻³ b,c (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	K ₁ ^{b,d}	K ₂ ^{b,e}
1	35	0,0604	2,80	4,7
2	55	0,0688	2,30	5,1
3	75	0,0765	1,85	6,0
4	95	0,0968	1,24	6,7

^a Condições: 0,5 μmol de Ni/Ir, 10 mL de etanol, 5 bar de H₂. ^b Determinada por ajuste matemático não linear com *software* MATLAB R2015a, utilizando a equação do modelo de Langmuir–Hinshelwood correspondente a etapa III a (Entrada 4, Tabela 10). ^c Constante da reação de superfície; ^d Constante de equilíbrio da adsorção da CHN; ^e Constante de equilíbrio da dissociação do H₂.

Pode-se observar que k_3 e K_2 aumentam e que K_1 diminui com o aumento da temperatura (Tabela 11). Estes valores de constantes obtidos foram usados para calcular a energia de ativação, através do plote de $\ln k_3$ vs $1/T$, utilizando equação de Arrhenius (Figura 37), e a entalpia para a adsorção do substrato, através do plote de $\ln K_1$ vs $1/T$, e a entalpia de adsorção do H_2 , através do plote de $\ln K_2$ vs $1/T$, plote de van't Hoff (Figura 38). A energia de ativação obtida para a hidrogenação seletiva da CHN foi de $E_a = 7,2$ kJ/mol. Este valor está abaixo dos valores encontrados na literatura para reações de hidrogenação de compostos carbonílicos α , β -insaturados^{206, 209, 210} Este baixo valor de energia de ativação pode significar que os processos de difusão ou de transporte de massa são limitados na reação.²¹⁰

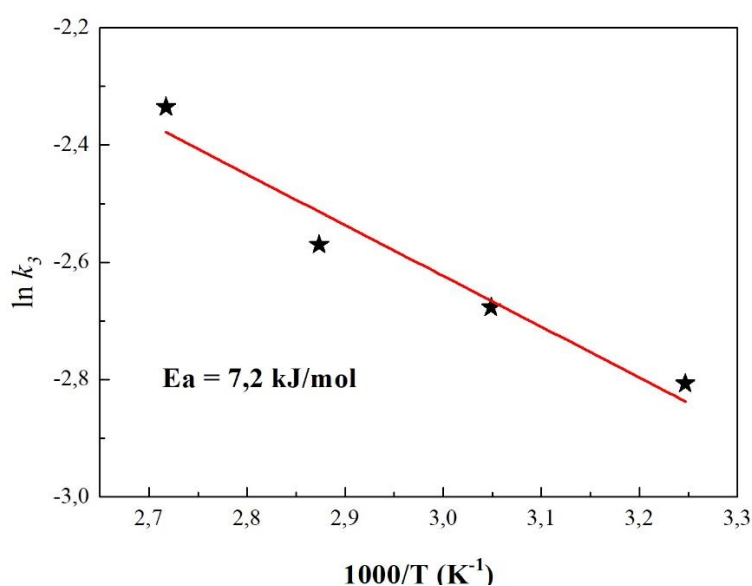


Figura 37: Gráfico de Arrhenius para a hidrogenação da CHN através do sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂.

O plot de van't Hoff forneceu o valor de $\Delta H_1 = -12,37$ kJ.mol⁻¹, mostrando que a adsorção do substrato na superfície do catalisador Ni/Ir 1:1 é um processo de natureza exotérmica (Figura 38a). O baixo valor entálpico é típico de fisissorção, e também foi observado por outros autores que estudaram sistemas empregando NP metálicas, como Zaramello ($\Delta H = -6,1$ kJ.mol⁻¹ para adsorção de chalcona em NPs de Ni),²⁰⁶ e Luza ($\Delta H = -14$ kJ.mol⁻¹ para adsorção de 1,3-ciclohexadieno em NPs de Pd).²¹¹ Já o valor fornecido para ΔH_2 foi de 5,7 kJ.mol⁻¹, concordando com a fisissorção, mas indicando a ocorrência de um processo endotérmico. Esse comportamento distinto entre adsorção de CHN e de H_2 é condizente com o mecanismo independente proposto para a reação.

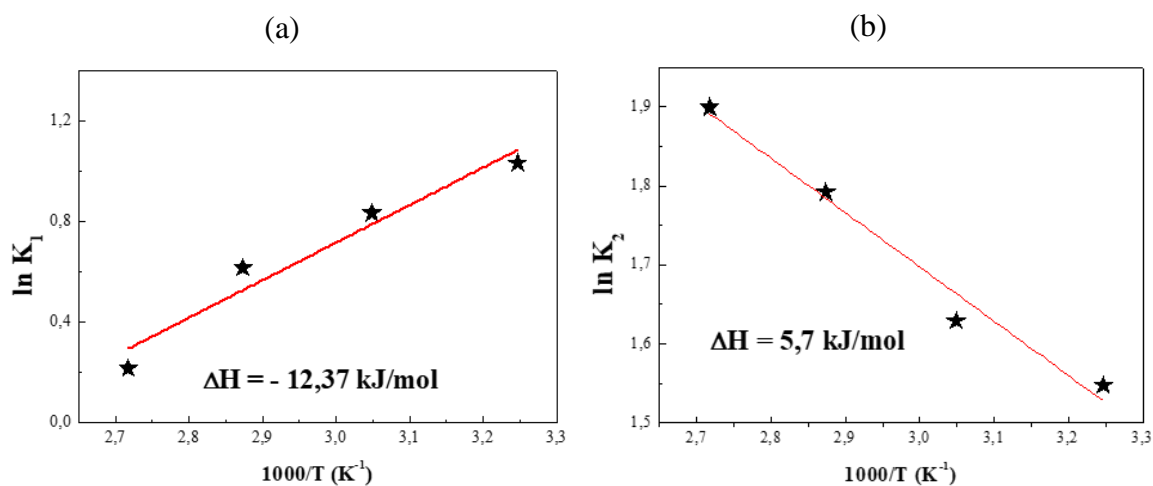


Figura 38: Gráficos de van't Hoff a) para a constante de equilíbrio da CHN (K_1) e b) para constante de equilíbrio do H_2 (K_2) obtidas a partir da reação de hidrogenação o catalisador Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂

5.10. Decomposição da Hidrazina

Inicialmente, tentou-se encontrar qual o melhor tipo de NP, caroço@casca ou liga, nas composições de Ni_{0,66}Ir_{0,33} (2:1) e Ni_{0,50}Ir_{0,50} (1:1), para a decomposição da hidrazina monohidratada. Como mostrado na Figura 39 as NPs do tipo liga produziram um maior número de mols gasosos quando comparadas às NPs do tipo caroço@casca e com as NPs monometálicas de níquel e irídio. As reações foram realizadas à 35° C, com as NPs em LI e utilizando a razão de substrato/catalisador de 10/1. No entanto, os dados de cromatografia mostraram que a produção de H₂ é muito baixa e que a maior parte do gás produzido é composto de N₂ e NH₃, o que é característico de um processo de decomposição incompleta.

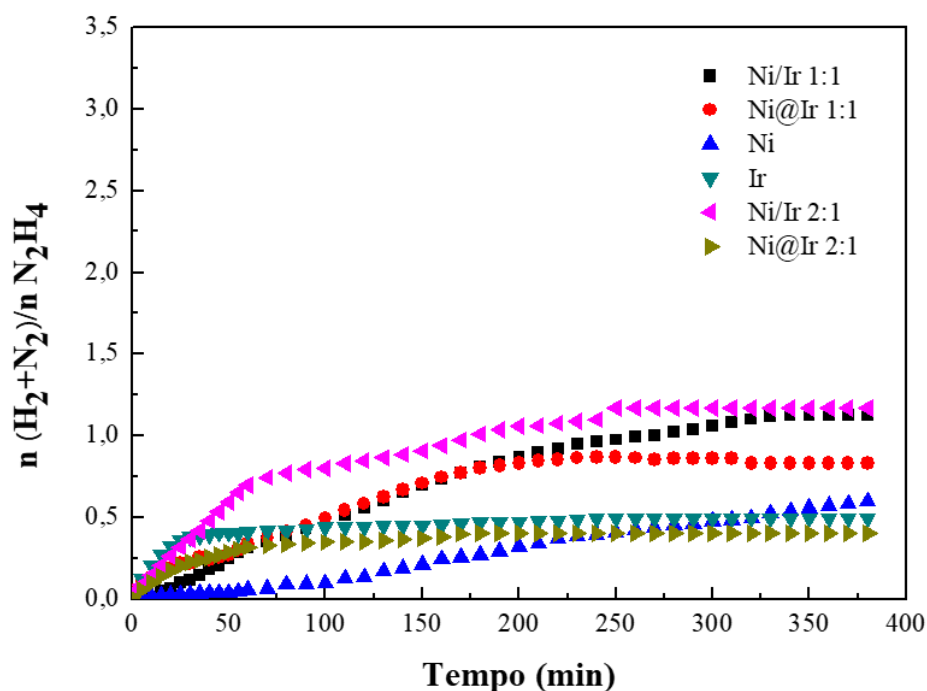
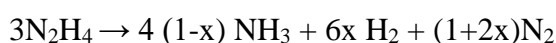


Figura 39: Gráfico mostrando a produção de gases resultantes da reação de decomposição de hidrazina monohidratada, utilizando NPs de metais puros e NPs bimetalicas em LI

De acordo com a literatura²¹² o desempenho catalítico do níquel e de outros nanocatalisadores usados para a decomposição de hidrazina hidratada pode ser melhorado significativamente com o aumento da temperatura de reação de 25 °C para temperaturas maiores que 70 °C. Adicionalmente, em um estudo realizado com NPs do tipo liga de níquel/ferro¹⁵², observou-se que a adição de uma solução alcalina de NaOH de 0,5 mol/L, juntamente com a elevação da temperatura de reação para 70 °C, resultavam em um aumento de seletividade de H₂ de 81 % para 100 %. Dentro desse contexto, verificou-se se a adição de solução aquosa de NaOH (0,5 mol/L) e se a elevação da temperatura de reação de 35 °C para 70 °C alteraria a performance catalítica das NPs do tipo liga em BMIM.NTf₂. A atividade catalítica foi expressa pelo número de mols gasosos produzidos ao longo da reação de decomposição de acordo com a seguinte expressão:^{16, 153}



Quando o volume de gás medido no final da reação contém somente N₂ e H₂, a razão molar $n(\text{N}_2 + \text{H}_2) / n(\text{N}_2\text{H}_4)$ (λ) pode ser obtida e então pode-se calcular a seletividade conforme a equação abaixo:

$$x = \frac{3\lambda - 1}{8} \quad \left[\lambda = \frac{n(N_2 + H_2)}{n(N_2H_4)} \right] \left(\frac{1}{3} \leq \lambda \leq 3 \right)$$

Como observado na Figura 40, a adição de NaOH e a elevação da temperatura de decomposição de 35 °C para 70 °C resultaram em aumento na atividade catalítica para a produção de mols gasosos em cerca de 13% (de 0,98 eq. para 1,1 eq.). No entanto, a produção de H₂ ainda mostrou-se muito pequena.

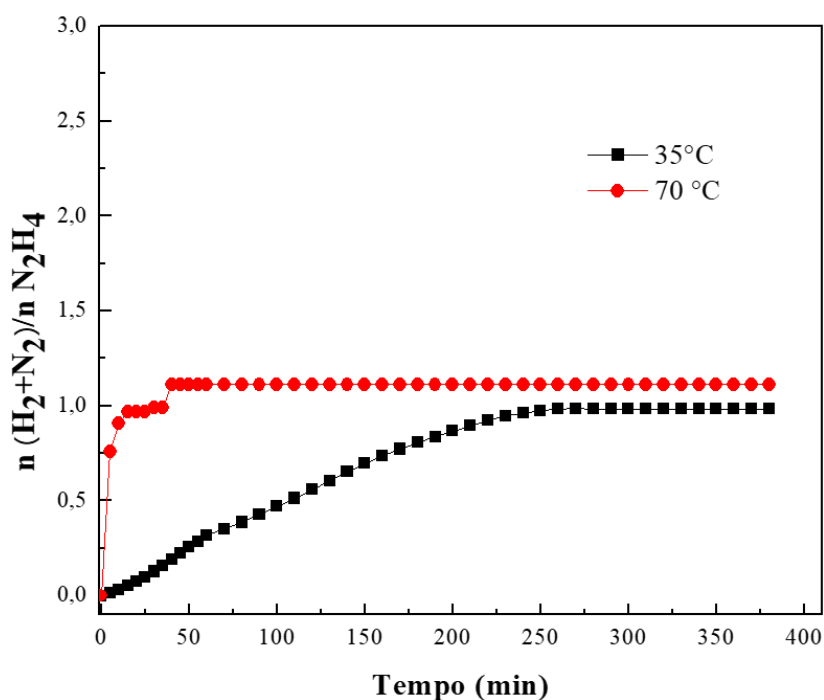


Figura 40: Gráfico mostrando a produção de mols gasosos resultantes da reação de decomposição de hidrazina monohidratada, utilizando NP Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂, 0,5 mol/L de NaOH, à 35 °C e à 70 °C

Estudos realizados por Singh e colaboradores¹⁵ mostraram que a seletividade para H₂ é fortemente dependente da variação no teor de irídio (1-75 mol%) na composição das NPs de níquel/irídio. Entre os sistemas estudados pelos autores, nanocatalisadores de Ni/Ir com 5 a 10 mol% de irídio apresentaram a maior seletividade para H₂ (100 %). Adicionalmente o aumento do teor de irídio para maior que 25 mol% ou uma diminuição 1 mol% resultou em uma redução na seletividade para H₂ em 85,5 % e 76,0 %, respectivamente. Para avaliar se as NPs obtidas nesse trabalho apresentavam dependência similar com a concentração de irídio, foram obtidas e avaliadas amostras com proporção de irídio de 1, 2 e 5 mol % (Tabela 12). Essas novas NPs foram caracterizadas por TEM 120 keV, DRX e RBS.

Tabela 12: Variação do teor de irídio nas NPs bimetálicas.

Entrada	Tipo de NP
1	Ni _{0,95} Ir _{0,05}
2	Ni _{0,98} Ir _{0,02}
3	Ni _{0,99} Ir _{0,01}

A Figura 41 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão das novas NPs de Ni-Ir e os histogramas com as distribuições de tamanho. O diâmetro médio foi estipulado através das imagens de microscopia com o auxílio do software *Image J*. Os diâmetros médios das NPs estabilizadas em LI são de Ni_{0,99}Ir_{0,01} (liga) = $5,09 \pm 1,5$ nm, Ni_{0,98}Ir_{0,02} (liga) = $4,19 \pm 2,35$ nm, e Ni_{0,95}Ir_{0,05} (liga) = $4,30 \pm 2,2$ nm. As NPs do tipo liga com teores de Ir menores que 5 mol % apresentam tamanho médio muito semelhante ao encontrado na literatura para NPs monometálicas de Ni.^{213, 214}

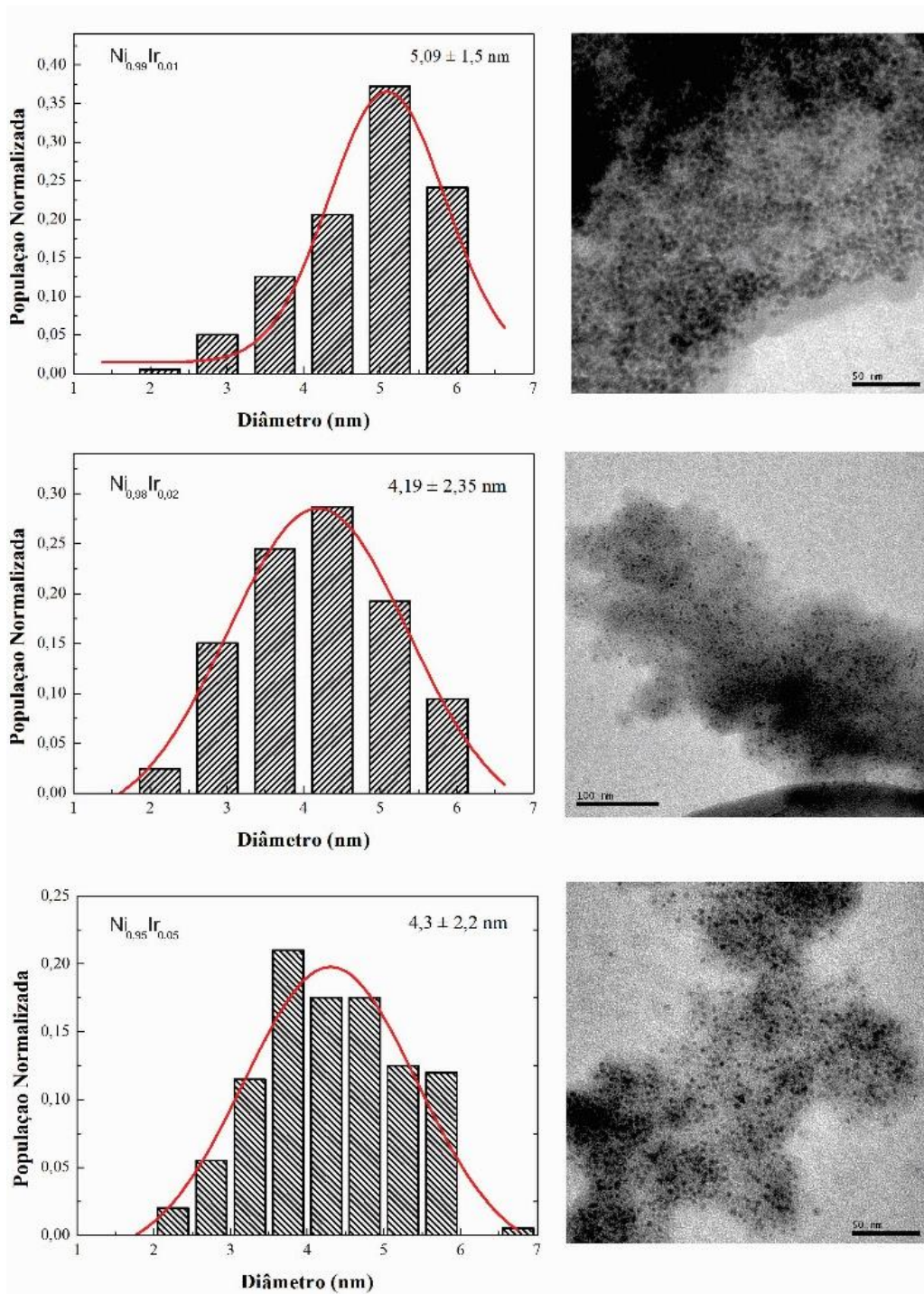


Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET 120 kV) e histogramas mostrando a distribuição de tamanhos das NP $\text{Ni}_{0.99}\text{Ir}_{0.01}$, $\text{Ni}_{0.98}\text{Ir}_{0.02}$ e $\text{Ni}_{0.95}\text{Ir}_{0.05}$

Os difratogramas de raios X das amostras $\text{Ni}_{0.95}\text{Ir}_{0.05}$, $\text{Ni}_{0.98}\text{Ir}_{0.02}$ e $\text{Ni}_{0.99}\text{Ir}_{0.01}$ são mostrados na Figura 42. De forma similar as NPs com alto teor de irídio, que foram caracterizadas anteriormente, os principais picos de difração estão em 2θ entre 40° - 50° , indexados ao plano (111). As cartas cristalográficas utilizadas para comparação foram:

Ir_{fcc} (ICSD 41524), Ni_{fcc} (ICSD 41508) e liga IrNi_{fcc} (ICSD 104522). Os perfis de difração destas amostras são mais próximo a dos perfis do níquel do que do irídio, ou mesmo com o da liga IrNi . Este efeito fica ainda mais pronunciado quanto maior for o teor de Ni. Como discutido anteriormente, o grande alargamento dos picos de difração está relacionado ao tamanho reduzido das NPs.^{215, 216}

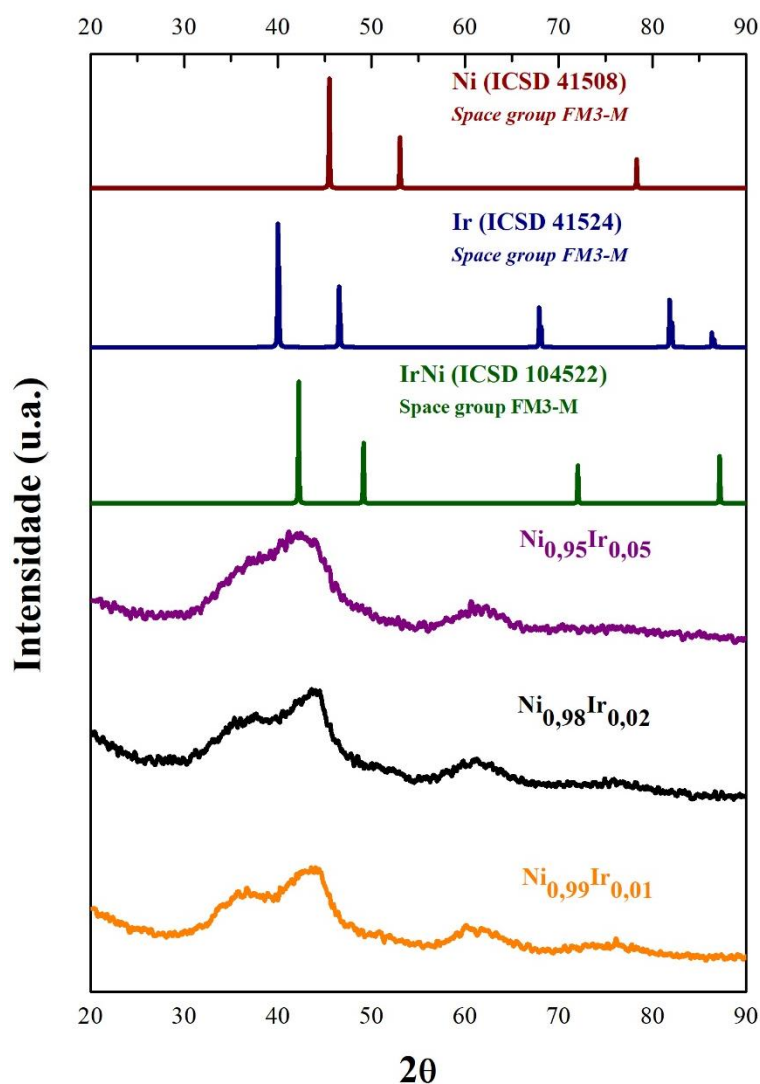


Figura 42: Difratomogramas de raios X das amostras: $\text{Ni}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}$, $\text{Ni}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}$ e $\text{Ni}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}$

Foram realizadas medidas de RBS para quantificar a razão de átomos de Ir e Ni por unidade de área (Figura 43). A proporção de $N_{\text{Ni}}/N_{\text{Ir}}$ por unidade de área se manteve próxima ao valor esperado para a amostra $\text{Ni}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}$ foi encontrada uma proporção de 13,5 indicando uma composição real de $\text{Ni}_{0,93}\text{Ir}_{0,07}$. Para a amostra $\text{Ni}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}$ foi encontrada uma proporção de 33, indicando uma composição real de $\text{Ni}_{0,97}\text{Ir}_{0,03}$ e para a amostra $\text{Ni}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}$ foi encontrada proporção de 73, indicando uma composição real de

$\text{Ni}_{0,987}\text{Ir}_{0,013}$. Todas as amostras apresentaram composições muito próximas aos valores teóricos esperados.

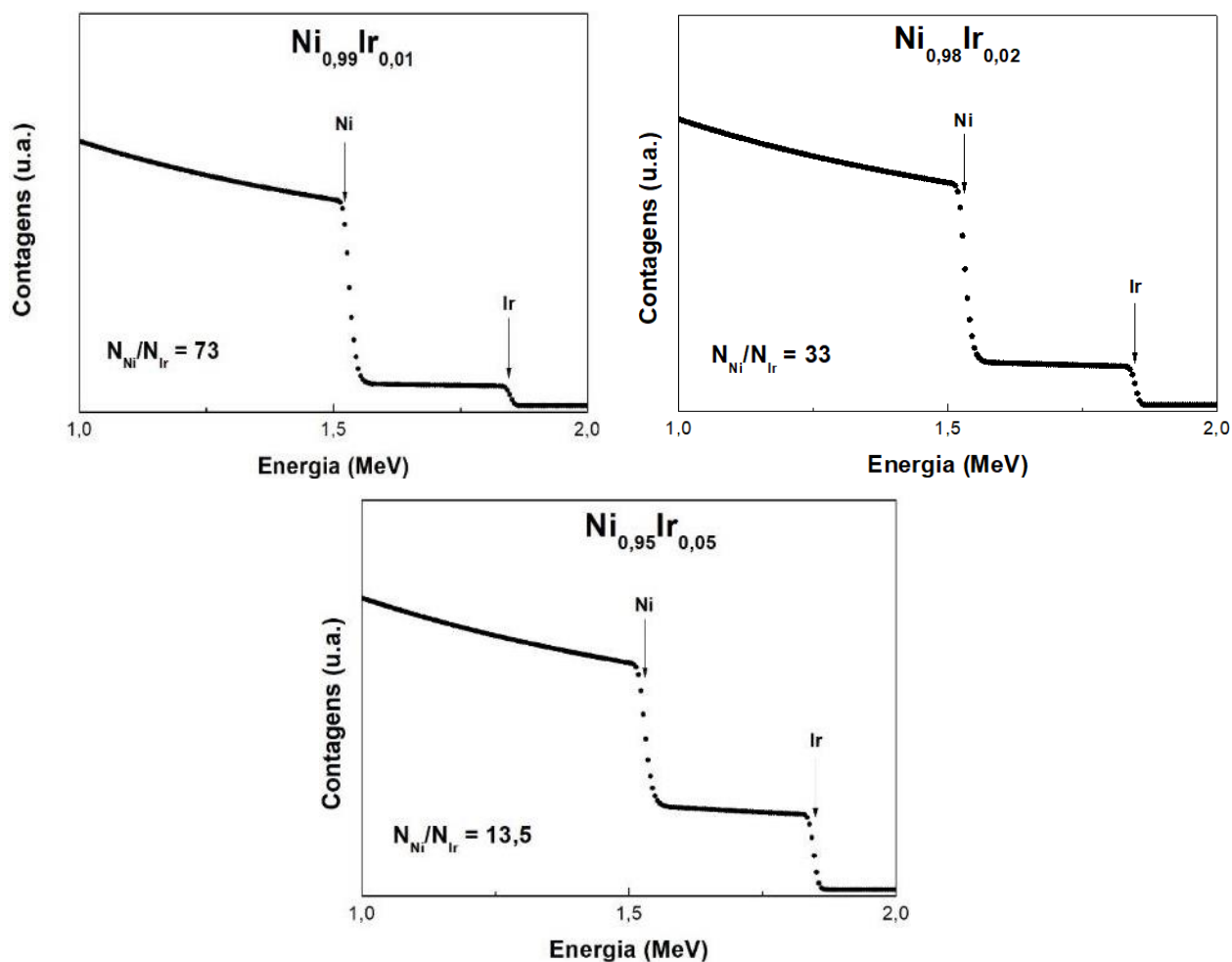


Figura 43: Espectros de RBS para as amostras $\text{Ni}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}$, $\text{Ni}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}$ e $\text{Ni}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}$

As amostras descritas na Tabela 12 e caracterizadas nas Figuras 41, 42 e 43 foram empregadas em reações de decomposição de hidrazina à 70 °C, com e sem solução aquosa de NaOH (0,5 mol/L), utilizando as NPs em LI e isoladas (Tabela 13).

Tabela 13: Reações de decomposição da hidrazina monohidratada

Entrada^a	NP	Meio Reacional	Seletividade para H₂ (%)
1	Ni _{0,95} Ir _{0,05}	NP em BMIM.NTf ₂ + NaOH (0,5 mol/L) + hidrazina	10,0
2	Ni _{0,95} Ir _{0,05}	NP em BMIM.NTf ₂ + hidrazina	<1
3	Ni _{0,95} Ir _{0,05}	NP isolada + NaOH (0,5 mol/L) + hidrazina	85,0
4	Ni _{0,98} Ir _{0,02}	NP em BMIM.NTf ₂ + NaOH (0,5 mol/L) + hidrazina	10,4
5	Ni _{0,98} Ir _{0,02}	NP em BMIM.NTf ₂ + hidrazina	4,3
6	Ni _{0,98} Ir _{0,02}	NP isolada + NaOH (0,5 mol/L) + hidrazina	95,7
7	Ni _{0,99} Ir _{0,01}	NP em BMIM.NTf ₂ + NaOH (0,5 mol/L) + hidrazina	7,3
8	Ni _{0,99} Ir _{0,01}	NP em BMIM.NTf ₂ + hidrazina	2,9
9	Ni _{0,99} Ir _{0,01}	NP isolada + NaOH (0,5 mol/L) + hidrazina	100

^a Condição Reacional: 70 °C, substrato/catalisador =10/1, sob agitação constante.

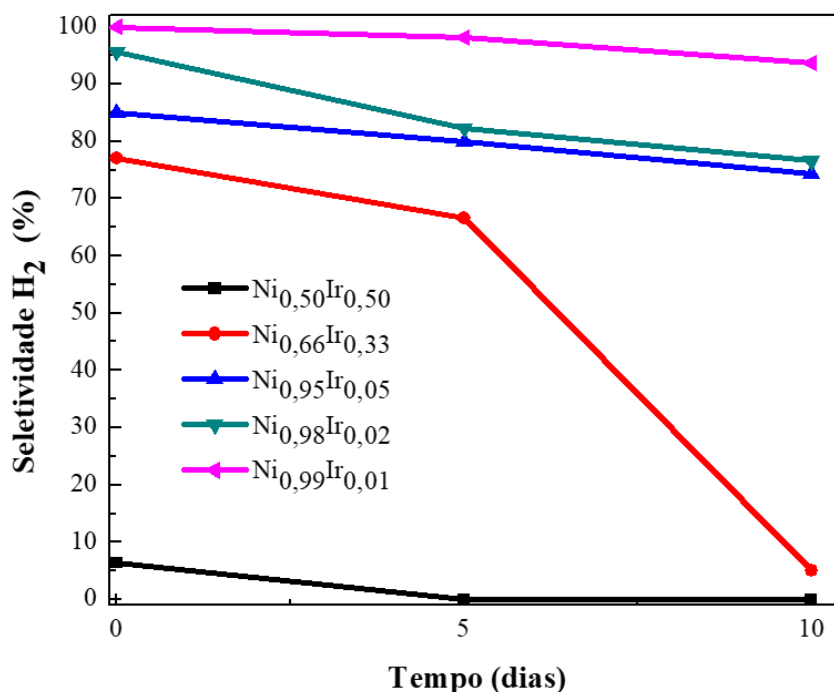
As reações de decomposição empregando as NPs isoladas, utilizando NaOH (0,5 mol/L) resultaram em melhores seletividades para H₂. Sugerimos que o excesso de LI esseja impedindo a decomposição completa e favorecendo a decomposição incompleta da hidrazina, pois quando diminuimos consideravelmente a quantidade de LI no meio reacional, isolando a NP do excesso de BMIM.NTf₂, a seletividade para hidrogênio aumenta, enquanto que ao utilizarmos somente a solução de Ni_xIr_{x-y} em LI, a seletividade para H₂ é muito baixa. Contudo, ao isolarmos as NP do excesso de IL, elas oxidam facilmente, fazendo com que a seletividade para H₂ caia com o passar do tempo. Sendo assim, realizou-se um estudo sobre a perda da eficiência das NPs isoladas do tipo liga. Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Variação da seletividade das ligas $\text{Ni}_x\text{Ir}_{x-y}$ para H_2 com o tempo.

Entrada ^a	Nanopartícula	Seletividade (%)		
		0 dia	5 dias	10 dias
1	$\text{Ni}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}$	6,4	0	0
2	$\text{Ni}_{0,66}\text{Ir}_{0,34}$	77,1	66,6	5,1
3	$\text{Ni}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}$	85	80	74,3
4	$\text{Ni}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}$	95,7	82,3	76,6
5	$\text{Ni}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}$	100	98,1	93,6

^a Condições Reacionais: S/C = 10/1, 70°C, NaOH 0,5 mol/L, NP sem excesso de LI.

Como é possível observar (Figura 44), as seletividades para H_2 caem com o passar do tempo devido à formação de óxido na superfície da NP que passiva a superfície metálica. As NPs com menor teor de irídio apresentaram uma maior seletividade para hidrogênio. Este resultado está de acordo com aqueles já descritos na literatura onde NPs com teores de irídio de 5% apresentaram excelentes seletividades para H_2 .¹⁵

**Figura 44:** Variação da seletividade para H_2 com o tempo de exposição da superfície metálica.

6. CONCLUSÕES

Foram obtidas NPs bimetálicas de Ni e Ir do tipo caroço@casca e do tipo liga nas proporções molares teóricas de 2:1 e 1:1 (Ni:Ir) com tamanho médio entre 1,5 – 2,0 nm e NPs bimetálicas do tipo liga com composição molar (Ni:Ir) de 0,99;0,01; 0,98;0,02 e 0,95;0,05 com tamanho médio entre de 4,0 – 5,0 nm. A metodologia empregada se mostrou reprodutível e o BMIM.NTf₂ foi eficiente estabilizador contra aglomeração. A análise de DRX apresenta picos de difração característicos de níquel e irídio, sendo observado que os picos de difração do Ni@Ir são ligeiramente mais alargados que do tipo liga. Através das análises de RBS foi possível obter a razão entre os átomos de níquel e irídio por unidade de área. Para as NPs do tipo caroço@casca os valores encontrados estão de acordo com os valores esperados, assim como para a amostra do tipo liga com razão teórica de 1:1. No entanto, o valor encontrado para a amostra Ni/Ir 2:1 foi abaixo do esperado. Acreditamos que os átomos de níquel possam ter lixiviado durante as lavagens feitas para retirar o excesso de LI. Através das análises de magnetização foi possível observar um comportamento superparamagnético somente para as NPs isoladas. Através das análises de XPS e EXAFS foi possível concluir que as diferentes rotas de síntese resultaram em duas estruturas: (i) uma do tipo caroço@casca que possui um caroço rico em níquel e uma casca rica em irídio; (ii) e a outra do tipo liga que apresenta um pequeno núcleo ligeiramente mais concentrado em níquel e um gradiente de concentração de átomos de níquel e irídio no entorno. Quanto à atividade catalítica, NPs do tipo liga se mostraram mais ativas para a hidrogenação de cetonas e aldeídos α,β -insaturados do que as NPs do tipo caroço@casca. Um estudo cinético da hidrogenação da CHN empregando o sistema Ni/Ir 1:1 em BMIM.NTf₂ revelou que a etapa determinante é a hidrogenação do intermediário π -alila na superfície do catalisador, precedida da adsorção independente dos substratos. Corroborando com a adsorção independente proposta, os gráficos de van't Hoff sugerem que a adsorção da CHN na superfície do catalisador é um processo exotérmico, enquanto a adsorção de H₂ ocorre por um processo endotérmico. As NPs do tipo liga com baixos teores de irídio, isoladas do excesso de LI, se mostraram ativas para a reação de degradação da hidrazina monohidratada. Sendo assim, conclui-se que o teor de cada metal na NP bimetálica, assim como o LI, influenciam fortemente as propriedades estruturais e eletrônicas e, por consequência, o desempenho catalítico das NPs de Ni-Ir. O desenvolvimento de novos catalisadores bimetálicos em LI ou suportados ainda pode ser amplamente explorado por

outros pesquisadores. A alteração do metal utilizado, do suporte e da estrutura (liga ou caroço@casca) resulta catalisadores com diferentes características. Sendo assim, acreditamos que o presente trabalho abre caminhos para outras pesquisas envolvendo nanocatalisadores bimetálicos e suas aplicações nas mais diversas reações catalíticas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lara, P., Philippot, K., Chaudret, B.; *ChemCatChem*, **2013**, 5, 28.
2. Ayvali, T.; Philippot, K.; *New Materials for Catalytic Applications*, **2016**.
3. Audrieth, L. F.; Jolly, W. L.; *J. Phys. Chem.*, **1951**, 55, 524.
4. Gilbert, M.; *Combust. Flame*; **1958**, 420, 149.
5. Smith, O. I.; Solomon, W. C.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*; **1982**, 21, 374.
6. Lee, S.; Fan, C.; Wu, T.; Anderson, S. L.; *J. Phys. Chem. B*; **2005**, 109, 381.
7. Zheng, M., Cheng, R.; Chena, X.; Li, N.; Li, L.; Wang, X.; Zhang, T; *Int. J. Hydrogen Energy*, **2005**, 30, 1081.
8. Al-Haydari, Y. K.; Jalal Mohammed Saleh, J. M.; Matloob, M. H.; *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 3286.
9. Foppa, L.; Dupont, J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 1886.
10. Tonbul, Y.; Zahmakiran, M.; Özkar, S.; *Appl. Catal., B*, **2014**, 148, 466.
11. Jones, R. A.; Seeberger, M. H.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1985**, 6, 373.
12. Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M.; *Tetrahedron*, **2009**, 65, 10637.
13. Scholten, J. D.; Dupont, J.; *Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications - Hydrogenation with Nanoparticles Using Supported Ionic Liquids*, **2014**, Cap. 13, 263
14. Kuttiyiel, K. A.; Sasaki, K.; Chen, W. F.; Sub, D.; Adzic, R. R.; *J. Mater. Chem. A.*; **2014**, 2, 591.
15. Singh, S. K.; Xu, Q.; *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6545.
16. He, L.; Huang, Y.; Liu, X. Y.; Wang, L. L. A.; Wang, X.; Mou, C. Y.; Zhang, T.; *Appl. Catal., B*; **2014**, 147, 779.
17. Medynska, A. Z.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E.; *Adv. Colloid Interface Sci.*; **2016**, 229, 80.
18. Goulas, K. A.; Sreekumar, S.; Song, Y.; Kharidehal, P.; Gunbas, G.; Dietrich, P. J.; Johnson, G. R.; Wang, Y. C.; Grippo, A. M.; Grabow, L. C.; Gokhale, A. A.; Toste, F. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (21), 6805.
19. Chen, W.; Chen, S.; *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 9169.
20. Singh, S. K.; Xu, Q.; *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 1889.
21. Grolig, J.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2003**
22. Okumura, M.; Nakamura, S.; Akita, T.; Haruta, M. *Catal. Today*, **2002**, 74, 265.

-
23. Zanella, R.; Louis, C.; Giorgio, S.; Touroude, R; *J. Catal.* **2004**, 223, 328.
24. Shi, H.; Xu, N.; Zhao, D.; Xu, B. Q. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1949.
25. Bus, E.; Prins, R.; van Bokhoven, J. A. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1397.
26. Sun, Ke-Q.; Hong, Y. C.; Zhang, G. R.; Xu, B. Q., *ACS Catal.* **2011**, 1(10), 1336.
27. Migowski, P.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J.; *Phys.Chem. Chem.Phys*; **2007**, 9, 4814.
28. Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J.; *J. Colloid Interface Sci*, **2006**, 301, 193.
29. Bernardi, F.; Scholten, J. D.; Fecher, G. H.; Dupont, J.; Morais, J.; *Chem. Phys. Lett.*; **2009**, 479, 113.
30. Dupont, J.; Scholten, J. D.; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1780
31. Silva, D. O.; Luza, L.; Gual, A.; Baptista, D. L.; Bernardi, F.; Zapata, M. J. M.; Morais, J.; Dupont, J.; *Nanoscale*, **2014**, 6, 9085.
32. Krämer, J.; Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C.; *Organometallics*, **2008**, 27, 1976.
33. Ueno, K.; Tokuda, H.; Watanabe, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 1649.
34. Janiak, C.; *Z. Naturforsch*, **2013**, 68b; 1059.
35. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P.; *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6 (13), 2377.
36. Consorti, C. S.; P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 4341.
37. Lu, L., Wu, G., Dong, Y., Wang, J., Bai, G.; *J. Porous. Mater.*, **2016**, 23 (3), 671.
38. Kwak, K.; Kumar, S. S.; Pyo, K.; Lee, D.; *ACS Nano*, **2014**, 8 (1), 671.
39. Ma, C., Dai, B., Liu, P., Zhou, N., Shi, A., Ban, L., Chen, H.; *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, 20 (5), 2769.
40. Kustov, L. M., Tarasov, A. L.; *Catal. Commun.*, **2016**, 75, 42.
41. Stratton, S. A., Luska, K. L., Moores, A.; *Catal. Today*, **2012**, 183, 96.
42. Julis, J., Holscher, Z., Leitner, W.; *Green Chem.*, **2010**, 12, 1634.
43. Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis: Cap. 1: Transition - metal Nanoparticles in Catalysis : From Historical Background to the State of the Art*; **2008**
44. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72 (11), 4847.
45. Kwon, S. G.; Hyeon, T.; *Small*, **2011**, 7 (19), 2685.
46. Polte, J., *CrystEngComm*, **2015**, 17 (36), 6809.
47. Astruc, D.; *Nanoparticles and Catalysis: Cap. 6: Transition - metal Nanoparticle Catalysis in Imidazolium Ionic Liquids*, **2008**.

-
48. Silva, D. O.; *Nanopartículas Bimetálicas de Co/Pt Preparadas em Líquidos Iônicos e Aplicação em Processo Fischer – Tropsch*, Porto Alegre, UFRGS, 2013, 41, Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós- Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2013**.
49. Fendler, J. H.; *Nanoparticles and Nanostructured Films. Preparation, Characterizations and Applications*, **1998**.
50. Schmid, G.; Klabunde, K. J.; *Nanoscale Materials in Chemistry*; **2001**.
51. Finke, R. G.; *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterizations and Applications*, **2002**.
52. Jortner, J. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **1992**, 24 (3), 247.
53. Roduner, E. *Nanosopic Materials*; **2006**.
54. Roduner, E., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35 (7), 583
55. Hussain, I.; Graham, S.; Wang, Z.; Tan, B.; Sherrington, D. C.; Rannard, S. P.; Brust, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16398.
56. Jana, N. R.; Wang, Z. L.; Pal, T.; *Langmuir*, **2000**, 16, 2457.
57. Ayvali, T.; Philippot, K.; *New Materials for Catalytic Application, Cap 3 (On the Use of Organometallic Chemistry Concepts for the Synthesis of Nanocatalysts)* **2016**.
58. (a) Rogers, D. R.; Seddon, K. R.; *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*,**2003**. (b) Bourbigou, H. O.; Magna, L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182-183, 419.
59. (a) Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stępnia, I.; *Electrochim. Acta*, **2006**, 51 (26), 5567. (b) Lewandowski, A.; Świdorska-Mocek, A.; *J. Power Sources*, **2009**, 194 (2), 601. (c) Ries, L. A. S.; Amaral, F. A.; Matos, K.; Martini, E. M. A.; Souza, M. O.; Souza, R. F.; *Polyhedron*, **2008**, 27 (15), 3287.
60. (a) Anand, M.; Hadfield, M.; Viesca, J. L.; Thomas, B.; Battez, H.; Austen, S.; *Wear*, **2015**, 334- 335, 67. (b) Zhou, F.; Liang, Y.; Liu, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2590.
61. (a) Marrucho, I. M.; Branco, L. C.; Rebelo, L. P.; *Annu Rev Chem Biomol Eng.*, **2014**, 5, 527. (b) Malhotra, S. V.; *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology*, **2010**.
62. (a) Gorlov, M.; Kloo, L.; *Dalton Trans.*, **2008**, 2655. (b) Ryuji Kawano, R.; Matsui, H.; Matsuyama, C.; Sato, A.; Susan, M. A. B. H.; Tanabe, N.; Watanabe, M.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, 164, 87.
63. Pechtl, M. H. G.; Campbell, P. S.; Scholten, J. D.; Fraser, G. B.; Machado, G.; Santini, C. C.; Dupont, J.; Chauvin, Y.; *Nanoscale*, **2010**, 2, 2601.

-
64. Luza, L.; Gual, A.; Rambor, C. P.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Bernardi, F.; Baptista, D. L.; Dupont, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16 (34), 18088.
65. Consorti, C. S.; Zanini, M. L.; Leal, S.; Ebeling, G.; Dupont, J.; *Org. Lett.*, **2003**, 5(7), 983.
66. Dupont, J.; Flores, F. R.; *Handbook of Green Chemistry - Green Catalysis: Palladacycles in Catalysis*, **2010**.
67. Yan, N.; *Organomet. Chem.*, **2015**, 51, 1.
68. Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3298.
69. Liuyi Li, L.; Wang, J.; Wu, T.; Wang, R.; *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18 (25), 7842.
70. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., *A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discussions of the Faraday Society*, **1951**.
71. Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*; **1996**, 114, 29.
72. Merk, V.; Rehbock, C.; Becker, F.; Hagemann, U.; Nienhaus, H.; Barcikowski, S. *Langmuir*, **2014**, 30 (15), 4213.
73. Bonnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevogel, K.; Siepen, K.; *J. Organomet. Chem.*; **1996**, 520, 143.
74. Kyrychenko, A.; Korsun, O. M.; Gubin, I. I.; Kovalenko, S. M.; Kalugin, O.N.; *J. Phys. Chem. C*; **2015**, 119 (14), 7888.
75. Stoeva, S.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Dragieva, I.; *JACS*; **2002**, 124, 2305.
76. Lin, Y.; Finke, R. G.; *JACS*; **1994**, 116, 8335.
77. Scholten, J. D.; Leal, B. C.; Dupont, J.; *ACS Catal.*, **2012**, 2, 184.
78. Pfeiffer, C.; Rehbock, C., Huhn, D.; Carrillo-Carrion, C.; de Aberasturi, D. J.; Merk, V.; Barcikowski, S.; Parak, W. J.; *J. R. Soc. Interface*, **2014**, 11 (96), 20130931.
79. Keskin, S.; Talay, D. K.; Akman, U.; Hortaçsu, O.; *J. Supercrit. Fluids*, **2007**, 43, 150.
80. Bourbigou, H. O.; Magna, L.; Morvan, D.; *Appl. Catal., A*, **2010**, 373, 1.
81. Welton, T.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2459.
82. Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R.; *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 6357.
83. Dupont, J.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2004**, 15, 341.
84. Wadhawan, J. D.; Schroder, U.; Neudeck, A.; Wilkins, S. J.; Compton, R. G.; Marken, F.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 493, 75.
85. Mudring, A-V.; Alammar, T.; Bäcker, T.; Richter, K.; *Ionic Liquids: From Knowledge to Application*, ACS Symposium Series, **2009**.

-
86. Antonietti, M.; Daibin, K.; Smarsly, B.; Zhou, Y.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4988.
87. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 348, 243.
88. Rossi, L. M.; Costa, N. J. S.; Silva, F. P.; Wojcieszak, R.; *Green Chem.*, **2014**, 16, 2906.
89. Uberman, P. M.; Costa, N. J. S.; Philippot, K.; Carmona, R.C.; dos Santos, A. A.; Rossi, L. M.; *Green Chem.* **2014**, 16, 4566.
90. Costa, N. J. S.; Guerrero, M.; Colliere, V.;-Neto, E. T.; Landers, R.; Philippot, K.; Rossi, L. M.; *Acs Catal.*, **2014**, 4, 1735.
91. Bedanta, S.; Petravic, O.; Kleemann, W.; *Handbook of Magnetic Materials*, **2015**, 23, 1.
92. Cordente, N.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M. J.; Amiens, C.; Chaudret, B.; *Nano Lett.* **2001**, 1, 565.
93. Hervault, A.; Thanh, N. T. K.; *Nanoscale*, **2014**, 6, 11553.
94. Cordente, N.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M. -J.; *J. Appl. Phys* **2003**, 94, 6358.
95. Mourdikoudis, S.; Collière, V.; Amiens, C.; Fau, P.; Kahn, M. L.; *Langmuir*, **2013**, 29, 13491.
96. Henglein, A.; *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1861.
97. Chaudhuri, R. G.; Paria, S.; *Chem. Ver.*, **2011**, 112, 2373.
98. Sankar, M.; Dimitratos, N.; Miedziak, P.J.; Wells, P. P.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 8099.
99. Wang, D.; Li, Y.; *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1044.
100. Fackler Jr, J. P.; *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*, **1990**.
101. De, S.; Zhang, J.; Luque, R.; Yan, N.; *Energy Environ. Sci.*, *advance article*, **2016**
102. Yu, W.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G.; *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5780.
103. Liao, F.; Lo, T. W. B.; Tsang, S. C. E.; *ChemCatChem*, **2015**, 7, 1998.
104. Li, D.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K.; *Appl. Catal., A*, **2011**, 408, 1.
105. Li, D.; Atake, I.; Shishido, T.; Oumi, Y.; Sano, T.; Takehira, K.; *J. Catal.*, **2007**, 250, 299.
106. (a) Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T.; Sorensen, R. Z.; Christensen, C. H.; Norskov, J. K.; *Science*, **2008**, 320, 1320. (b) Bligaard, T.; Norskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H.; *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 37. (c) Hansgen, D. A.; Vlachos, D. G.; Chen,

-
- J. G. G.; *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 484. (d) Kobayashi, H.; Yamauchi, M.; Kitagawa, H.; Kubota, Y.; Kato, K.; Takata, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5576.
107. (a) Alayoglu, S.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, V.; Eichhorn, B.; *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 333. (b) Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J.; *Science*, **2006**, 311, 362.
108. (a) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L.; *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 845. (b) Jiang, H.-L.; Xu, Q.; *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 13705. (c) Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A.; *Science*, **2003**, 300, 2075. (d) Kowal, A.; Li, M.; Shao, M.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Zhang, J.; Marinkovic, N. S.; Liu, P.; Frenkel, A. I.; Adzic, R. R.; *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 325. (e) Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Markovic, N. M.; *Science*, **2007**, 315, 493.
109. (a) Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, J.; Mayrhofer, M.; Lucas, C. A.; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M.; *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 241. (b) Greeley, J.; Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Johansson, T. P.; Hansen, H. A.; Jaramillo, T. F.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Norskov, J. K.; *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 552.
110. (a) Lim, B.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y.; *Science*, **2009**, 324, 1302. (b) Greeley, J.; Mavrikakis, M.; *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 810. (c) Zhang, X.-B.; Yan, J.-M.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 2778. (d) Yan, J.-M.; Zhang, X.-B.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 2287. (e) Heemeier, M.; Carlsson, A. F.; Naschitzki, M.; Schmal, M.; Baeumer, M.; Freund, H.-J.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 4073. (f) Zhang, H.-X.; Wang, C.; Wang, J.-Y.; Zhai, J.-J.; Cai, W.-B.; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 6446.
111. Kitchin, J. R.; Norskov, J. K.; Barteau, M. A.; Chen, J. G.; *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, 156801.
112. Yu, W.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G.; *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5780.
113. Liao, F.; Lo, T. W. B.; Tsang, S. C. E.; *ChemCatChem*, **2015**, 7, 1998.
114. Liu, H.-l.; Nosheen, F.; Wang, X.; *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 3056.
115. Zhang, H.; Jin, M.; Xia, Y.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 8035.
116. (a) Wang, H.-L.; Yan, J.-M.; Wang, Z.-L.; O, S.-I.; Jiang, Q.; *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 14957. (b) Carpenter, M. K.; Moylan, T. E.; Kukreja, R. S.; Atwan, M. H.; Tessema, M. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8535. (c) Wu, Y.; Cai, S.; Wang, D.; He, W.; Li, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8975.
117. Gu, J.; Zhang, Y.-W.; Tao, F.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 8050.

-
118. Díaz, M.; Ortiz, A.; Ortiz, I.; *J. Membr. Sci.*, **2014**, 469, 379.
119. de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J.; *Electrochem. Commun.*; **2003**, 5 (8), 728.
120. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B.; *Nature Material*, **2009**, 8, 621.
121. O'Hayre, R.; Cha, S. W.; Prinz, F. B.; Colella, W.; *Fuel Cell Fundamentals*, **2016**.
122. Jacobson, M. Z.; Colella, W. G.; Golden, D. M.; *Science*, **2005**, 308 (5730)
123. Wang, Q.; Hisatomi, T.; Jia, Q.; Tokudome, H.; Zhong, M.; Wang, C.; Pan, Z.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Li, Y.; Sharp, I. D.; Kudo, A.; Yamada, T.; Domen, K.; *Nature Materials*, **2016**, 15, 611.
124. Symes, M. D.; Cronin, L.; *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 403.
125. Scholten, J. D.; Qadir, M. I.; Souza, V. S.; *Recycl. Catal.*, **2015**, 2, 110.
126. Souza, V. S.; Scholten, J. D.; Weibel, D. E.; Eberhardt, D.; Baptista, D. L.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 7469.
127. TEDXree, K.; Li, T.; Jones, S.; Chan, C. W. A.; Yu, K. M. K.; Bagot, P. A. J.; Marquis, E. A.; Smith, G. D. W.; Tsang, S. C. E.; *Nature Nanotechnol.*; **2011**, 6, 302.
128. Ampelli, C.; Passalacqua, R.; Genovese, C.; Perathoner, S.; Centi, G.; Montini, T.; Gombac, V.; Jaen, J. J. D.; Fornasiero, P.; *RSC Adv.*; **2013**, 3, 21776.
129. (a) Grant, A. W.; Ngo, L. T.; Stegelman, K.; Campbell, C. T.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1180-1188. (b) Kariya, N.; Fukuoka, A.; Ichikawa, M.; *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 233, 91.
130. (a) Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitz, A.; Manners, I.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 279. (b) Sanyal, U.; Demirci, U. B.; Jagirdar, B. R.; Miele, P.; *Chem. Sus. Chem.*; **2011**, 4, 1731.
131. Yang, F.; Li, Y. Z.; Chu, W.; Li, C.; Tong, D. G.; *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 3168.
132. Schmidt, E. W.; *Hydrazine and its Derivatives: Preparation, Properties, Applications*, **1984**.
133. (a) Armstrong, W. E.; Ryland, L. B.; Voge, H. H.; US Patent, 4, 124, 538, 1978. (b) Martignoni, P.; Chew, M. W.; Ayers, O. E.; Murfree Jr., J. A.; *J. Catal.*, **1972**, 24, 434. (c) Prasad, J.; Gland, J. L.; *Langmuir*, **1991**, 7, 722. (d) Dopheide, R.; Schroter, L.; Zacharias, H.; *Surf. Sci.*, **1991**, 257, 86. (e) Agusta, A. K.; David, M.; Nakanishi, H.; Kasai, H.; *Surf. Sci.* **2010**, 604, 245. (f) Alberas, D. J.; Kiss, J.; Liu, Z.-M.; White, J. M.; *Surf. Sci.*, **1992**, 278, 51. (g) Chen, X.; Zhang, T.; Ying, P.; Zheng, M.; Wu, W.; Xia, L.; Li, T.; Wang, X.; Li, C.; *Chem. Commun.*, **2002**, 288.

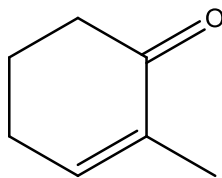
-
134. (a) Yadav, M.; Xu, Q.; *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 9698. (b) Lu, Z. H.; Xu, Q.; *Funct. Mater. Lett.*, **2012**, 5, 1230001
135. Li, P-Z.; Xu, Q.; *J. Chin. Chem. Soc.*, **2012**, 59, 1181.
136. Jiang, H-L.; Singh, S. K.; Yan, J.-M. ; Zhang, X.-B.; Xu, Q.; *ChemSusChem*, **2010**, 3, 541.
137. Wu, D.; Wen, M.; Lin, X.; Wu, Q.; Gu, C.; Chen, H.; *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 1.
138. Singh, S. K.; Xu, Q.; *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6148.
139. Zhao, B.; Song, J.; Ran, R.; Shao, Z.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 1133
140. Wang, J.; Zhang, X. B.; Wang, Z. L.; Wang, L. M.; Zhang, Y.; *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6885.
141. Wang, H. L.; Yan, J. M.; Wang, Z. L.; O, S. I.; Jiang, Q.; *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 14957.
142. Aranishi, K.; Singh, A. K.; Xu, Q.; *Chem. Cat. Chem.*, **2013**, 5, 2248.
143. Singh, A. K.; Xu, Q.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 9128
144. Singh, A. K.; Xu, Q.; *Chem. Cat. Chem.*, **2013**, 5, 3000.
145. Yadav, M.; Xu, Q.; *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 9698.
146. Mazloomi, K.; Gomes, C.; *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2012**, 16, 3024.
147. Chu, S.; Majumdar, A.; *Nature*, **2012**, 488, 294.
148. Liu, C. C.; Song, J. M.; Zhao, J. F.; Li, H. J.; Qian, H. S.; Niu, H. L.; Mao, C. J.; Zhang, S. Y.; Shen, Y. H.; *Appl. Catal., B*, **2012**, 119, 139.
149. Yang, F.; Li, Y. Z.; Chu, W.; Li, C.; Tong, D. G.; *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 3168.
150. Singh, S. K.; Zhang, X. B.; Xu, Q. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9894.
151. H. L. Wang, J. M. Yan, S. J. Li, X. W. Zhang and Q. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 121.
152. Singh, S.K.; Singh, A. K.; Aranishi, K.; Xu, Q.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19638.
153. He, L.; Huang, Y. Q.; Liu, X. Y.; Li, L.; Wang, A. Q.; Wang, X. D.; Mou, C. Y.; Zhang, T.; *Appl. Catal., B*, **2014**, 147, 779.
154. Wang, H. L.; Yan, J. M.; Li, S. J.; Zhang, X. W.; Jiang, Q.; *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 121.
155. Tong, D. G.; Tang, D. M.; Chu, W.; Gu, G. F.; Wu, P.; *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 6425.
156. Dai, H. B.; Zhuang, D. W.; Wang, P.; *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 11623
157. Singh, S. K.; Xu, Q.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 18032.
158. Sharma, A.; Kumar, V.; Sinha, A. K.; *Adv. Synth. Catal.*; **2006**, 348, 354

-
159. Che, M., *Catal. Today*, **2013**, 162.
160. Hagen, J.; *Industrial Catalysis: a practical approach (Heterogeneous Catalysis: Fundamentals)*, **2006**.
161. Santos, K. O.; Elias, W. C.; Signori, A. M.; Giacomelli, F. C.; Yang, H.; Domingos, J. B.; *Phys. Chem. C*; **2012**, 116, 4594.
162. Lara, L. R. S.; Zottis, A. D.; Elias, W. C.; Faggion Jr, D.; Campos, C. E. M.; Javier, Acunad, J. S.; Domingos, J.B.; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 8289.
163. Elias, W. C.; Eising, R.; Silva, T. R.; Albuquerque, B. L.; Martendal, E.; Meier, L.; Domingos, J. B.; *J. Phys. Chem. C*; **2014**, 118, 12962.
164. Davis, M. E.; Davis, R. J.; *Fundamentals of chemical reaction engineering. (cap 1: The Basics of Reaction Kinetics for Chemical Reaction Engineering)*, **2003**.
165. Weissermel, K.; Arpe, H. J.; *Industrial Organic Chemistry*, **1978**.
166. Bauer, K.; Garbe, D.; *Common Fragrance and Flavor Materials*, **1985**.
167. Gallezot, P.; Richard, D.; *Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes, Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **1998**.
168. Milone, C.; Ingoglia, R.; Pistone, A.; Neri, G.; Frusteri, F.; Galvagno, S.; *J. Catal.*, **2004**, 222, 348.
169. Delbecq, F.; Sautet, P. *Journal of Catalysis*, **1995**
170. Richard, D.; Ockelford, J.; Giroir-Fendler, A.; Gallezot, P.; *Catal. Lett.* **1989**, 3, 53.
171. Mahata, N.; Goncalves, F.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L.; *Appl. Catal.*, **2008**, 339, 159.
172. Giroir-Fendler, A.; Richard, D.; Gallezot, P.; *Catalysis Letters*, **1990**, 5, 175.
173. Prakash, M. G., Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K. R.; Viswanathan, B. S.; *Catal. Sci. Technol*; **2015**; 5, 3313.
174. Ayvali, T.; Philippot, K.; *New Materials for Catalytic Applications (On the Use of Organometallic Chemistry Concepts for the Synthesis of Nanocatalysts)*, **2016**.
175. Qi, X.; Rosa, A. M., Philippot, K, Lecante, P., Serp, P; *Dalton Trans*, **2014**; 43, 9283.
176. Musselwhite, N. E.; Wagner, S. B.; Manbeck, K. A.; Carl, L. M.; Gross, K. M.; Marsh, A. L. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 402, 104.
177. Hu, Y.; Yang, H.; Zhang, Y.; Hou, Z.; Wang, X.; Qiao, Y.; Li, H.; Feng, B.; Huang, Q.; *Catal. Commun.* **2009**, 10 (14), 1903.
178. Fonseca, G. S.; Scholten, J. D.; Dupont, J.; *Synlett*, **2004**, 9, 1525.
179. Liu, H.; Li, Z.; Li, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 1487.

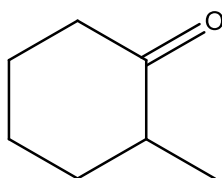
-
180. Fujiwara, S.; Takanashi, N.; Nishiyabua, R.; Kubo, Y.; *Green Chem.*, **2014**, 16, 3230.
181. Hong, Y. C.; Sun, K. Q.; Zhang, G. R.; Zhong, R. Y.; Xu, B. Q.; *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1300.
182. Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M.; *Accounts of Chemical Research*, **2011**, 44 (5), 379.
183. Fonseca, G. S.; Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J.; *J. Mol. Catal A: Chem*, **2006**, 248, 10.
184. Breen, J. P.; Burch, R.; Gomez-Lopez, J.; Griffin, K.; Hayes, M.; *Catal. Appl.*, **2003**, 45.
185. Lin, W.; Cheng, H.; He, L.; Yu, Y.; Zhao, F.; *J. Catal.*; **2013**, 303, 110.
186. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; *Purification of Laboratory Chemicals*, **1997**.
187. Westsson, E.; Koper, G.; *Catalysts*, **2014**, 4, 375-396.
188. Schütte, K.; Doddi, A.; Kroll, C.; Meyer, H.; Wiktor, C.; Gemel, C.; van Tendeloo, G.; Fischer, R. A.; Janiak, C.; *Nanoscale*, **2014**, 6, 5532
189. Pusch, J. M. E.; Brondani, D.; Luza, L.; Dupont, J.; Vieira, I. C.; *The Analyst*, **2013**, 138, 4898.
190. Helgadottir, I. S.; Arquillière, P. P.; Bréa, P.; Santini, C. C.; Haumesser, P. H.; Richter, K.; Mudring, A. V.; Aouine, M.; *Microelectron. Eng.* **2013**, 107, 229.
191. Serpell, C. J.; Cookson, J.; Ozkaya, D.; Beer, P. D.; *Nature Chem.*, **2011**, 3, 478.
192. Weilhard, A.; Abarca, G.; Viscardi, J.; Prechtel, M. H. G.; Scholten, J. D.; Bernardi, F.; Baptista, D. L.; Dupont, J.; *ChemCatChem*, **2017**, 9, 204.
193. Hsieh, Y.; Zhang, Y.; Su, D.; Volkov, V.; Si, R.; Wu, L.; Zhu, Y.; An, W.; Liu, P.; He, P.; Ye, S.; Adzic, R. R.; Wang, J. X.; *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2466.
194. B. D., Cullity, *Elements Of X- Ray Diffraction*, **1956**.
195. Moreau, L. M.; Ha, D. H.; Zhang, H.; Hovden; R.; Muller, D. A.; Robinson, R. D.; *Chem. Mater.*, **2013**, 25(12), 2394.
196. Prietoa, P.; Nistor, V.; Nounehb, K.; Oyamac, M.; Abd-Lefdil, M.; Díaz, R.; *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258, 8807.
197. Yeh, J. J.; Lindau, I.; *At. Data Nucl. Data Tables*, **1985**, 32 (1), 1.
198. Bean, C. P.; Livingston, J. D.; *J. Appl. Phys.*, **1959**, 30, S120.
199. Luza, L.; Rambor, C. P.; Gual, A.; Alves Fernandes, J.; Eberhardt, D.; Dupont, J.; Fernandes, J. A. *ACS Catal.* **2017**, 2791.
200. Vernuccio, S.; Goy, R.; Meier, A.; Rudolf von Rohr, P.; Medlock, J. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 316, 121–130.

-
201. Maki-Arvela, P.; Hajek, J.; Salmi, T.; Murzin, D.Yu. *Appl. Catal., A* **2005**, 292,1.
202. Shi, H.; Xu, N.; Zhao, D.; Xu, B. Q. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1949.
203. Fonseca, G. S.; Scholten, J. D.; Dupont, J.; *Synlett*, **2004**, 9, 1525.
204. Fonseca, G. S, Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J.; *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 248, 10.
205. Pachulski, A.; Schödel, R.; Claus, P. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 445–446, 107.
206. Zaramello, L.; Albuquerque, B. L.; Domingos, J. B.; Philippot, K.; Li, Y.; Fu, Z.; Su, Y.; Dupont, J.; Jellinek, J.; Shevchenko, E. V.; Zhao, X. *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (15), 5082.
207. Alves, J. A.; Bressa, S. P.; Martínez, O. M.; Barreto, G. F. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, 89(4), 384.
208. Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry – Part A: Structure and Mechanisms (Cap. 3: Structural Effects on Stability and Reactivity)*, **2007**.
209. Yang, X.; Chen, D.; Liao, S.; Song, H.; Li Y.; Fu, Z.; Su, Y.; *J. Catal.*, **2012**, 291, 36.
210. Oduro, W. O.; Cailuo, N.; Yu, K. M. K.; Yangy, H.; Tsang, S. C.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 2590.
211. Luza, L.; Rambor, C. P.; Gual, A.; Bernardi, F.; Domingos, J. B.; Grehl, T.; Bruener, P.; Dupont, J. *ACS Catal.* **2016**, 6 (10), 6478.
212. Singh, S. K.; Lu, Z.-H.; Xu, Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2232.
213. Hu, Y.; Yu, Y.; Hou, Z.; Yang, H.; Feng, B.; Li, H.; Qiao, Y.; Wang, X.; Hua, L.; Pan, Z.; Zhao, X.; *Chem. Asian J.*, **2010**, 5, 1178.
214. Migowski, P.; Dupont, J., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13(1), 32.
215. B. D., Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, **1956**.
216. Moreau, L. M.; Ha, D. H.; Zhang, H.; Hovden; R.; Muller, D. A.; Robinson, R. D.; *Chem. Mater.*, **2013**, 25(12), 2394.

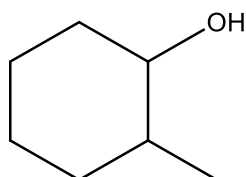
8. ANEXOS



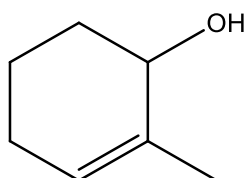
Anexo 1: Molécula da MCHN - 2-metil-2-ciclohexen-1-ona.



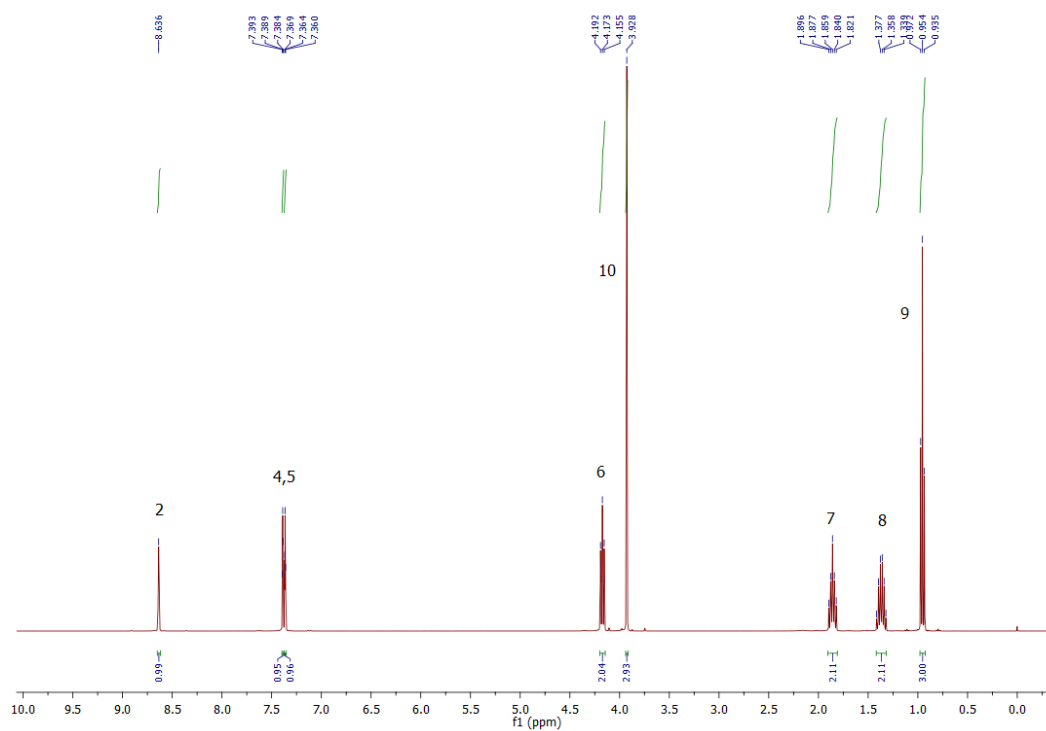
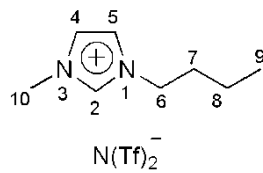
Anexo 2: Molécula da MCHN_H – 2-metilciclohexanona.



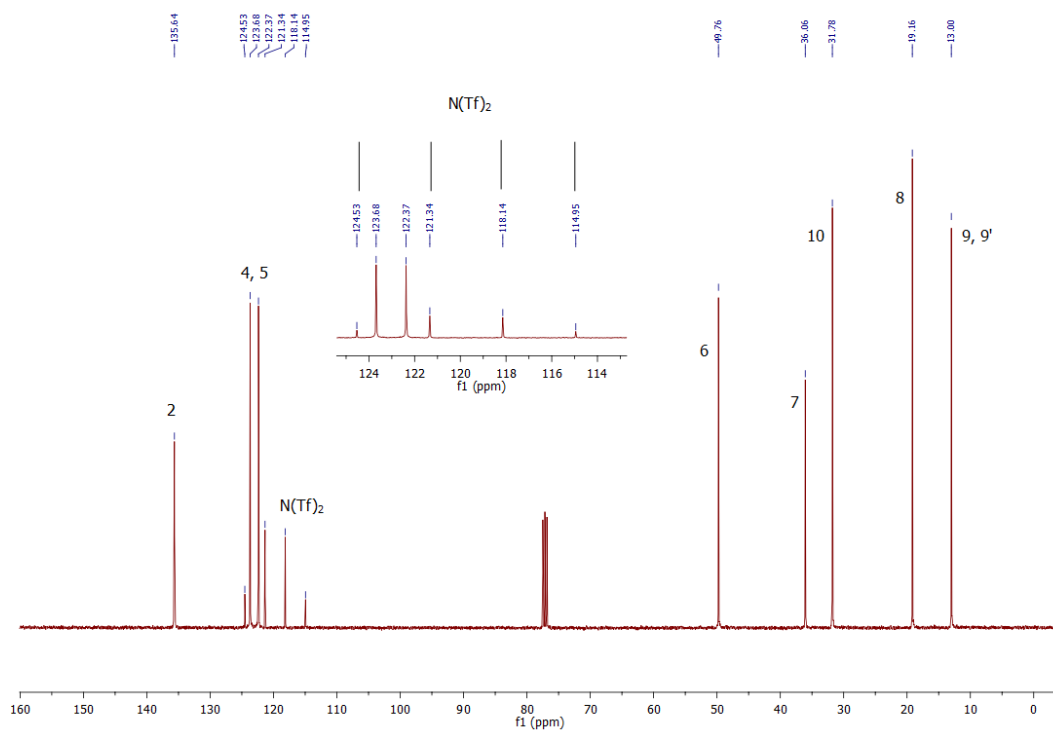
Anexo 3 Molécula da MCHN_{H-OL} – 2-metilciclohexanol.



Anexo 4: Molécula da MCHN_{OL} – 2-metil-2-ciclohexen-1-ol.



Anexo 5: Espectro de RMN 1H (400 MHz, 25 °C) do BMIM.NTf $_2$ em CDCl $_3$.



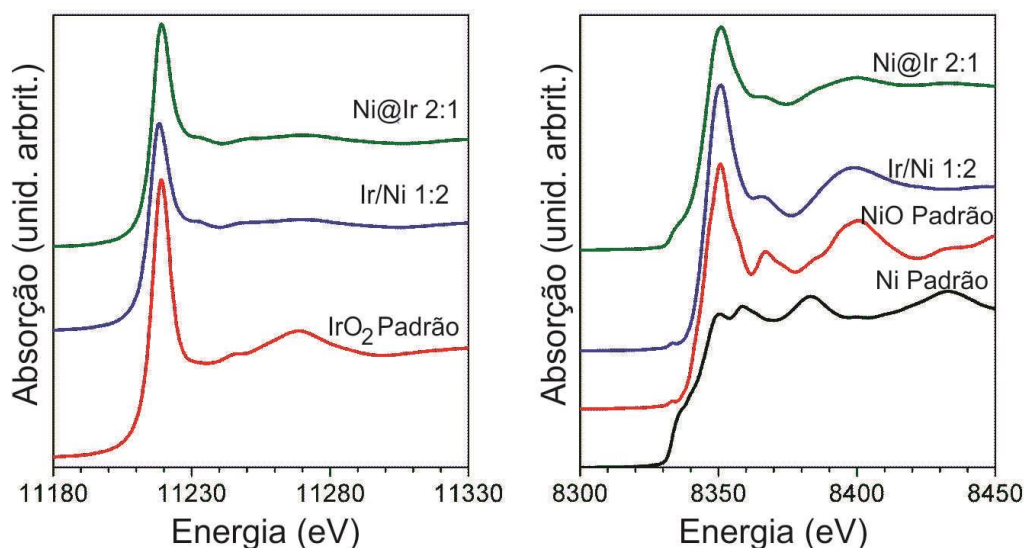
Anexo 6: Espectro de RMN ^{13}C (400 MHz, 25 °C) do BMIM.NTf $_2$ em CDCl $_3$.

Tabela A1: Quantificação por XPS dos percentuais relativos das diferentes componentes encontradas nos catalisadores em 1840 eV

Nanopartícula	Ni 2p _{3/2}			Ir 4f	
	Ni ⁰	NiO	Ni(OH) ₂	Ir ⁰	Ir-O
Ni@Ir 1:1	6%	43%	51%	43%	57%
Ni@Ir 2:1	-	57%	43%	66%	34%
Ir/Ni 1:1	-	55%	45%	49%	51%
Ir/Ni 1:2	14%	53%	33%	56%	44%

Tabela A2: Quantificação por XPS dos percentuais relativos das diferentes componentes encontradas nos catalisadores em 3000 eV

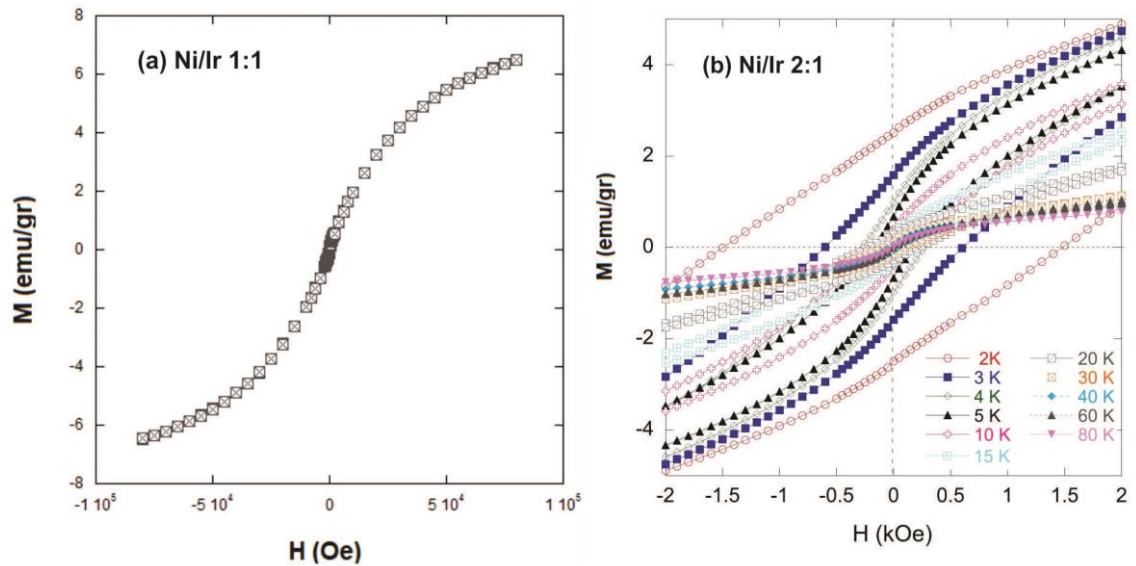
Nanopartícula	Ni 2p _{3/2}			Ir 4f	
	Ni ⁰	NiO	Ni(OH) ₂	Ir ⁰	Ir-O
Ni@Ir 1:1	10%	56%	34%	68%	32%
Ni@Ir 2:1	12%	69%	19%	67%	33%
Ir/Ni 1:1	-	60%	40%	55%	45%
Ir/Ni 1:2	13%	60%	27%	68%	32%



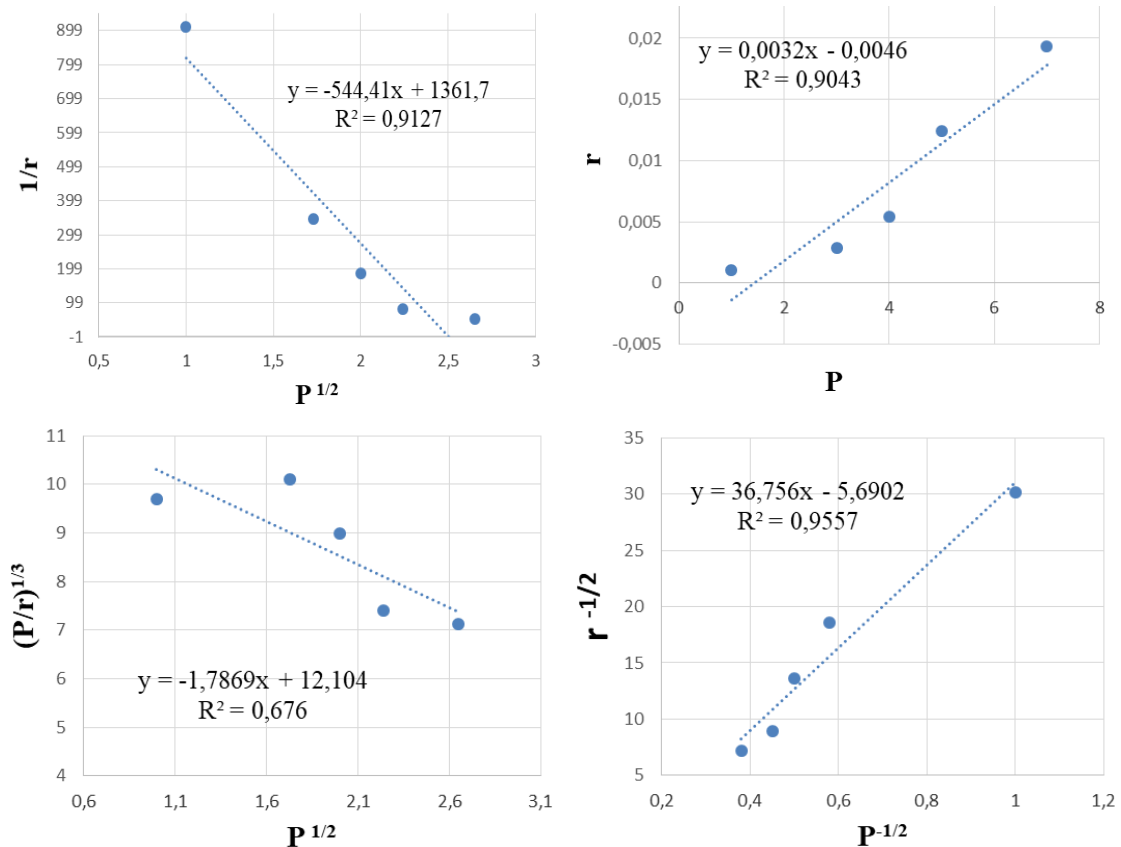
Anexo 7: Espectro de XAS medidos à temperatura ambiente na borda K do Ni (a) e na borda L₃ do Ir (b) para as amostras Ni@Ir 2:1 e Ni/Ir 2:1 na região do XANES.

Tabela A3: Valores encontrados para o Fator de Debye-Waller (σ^2)

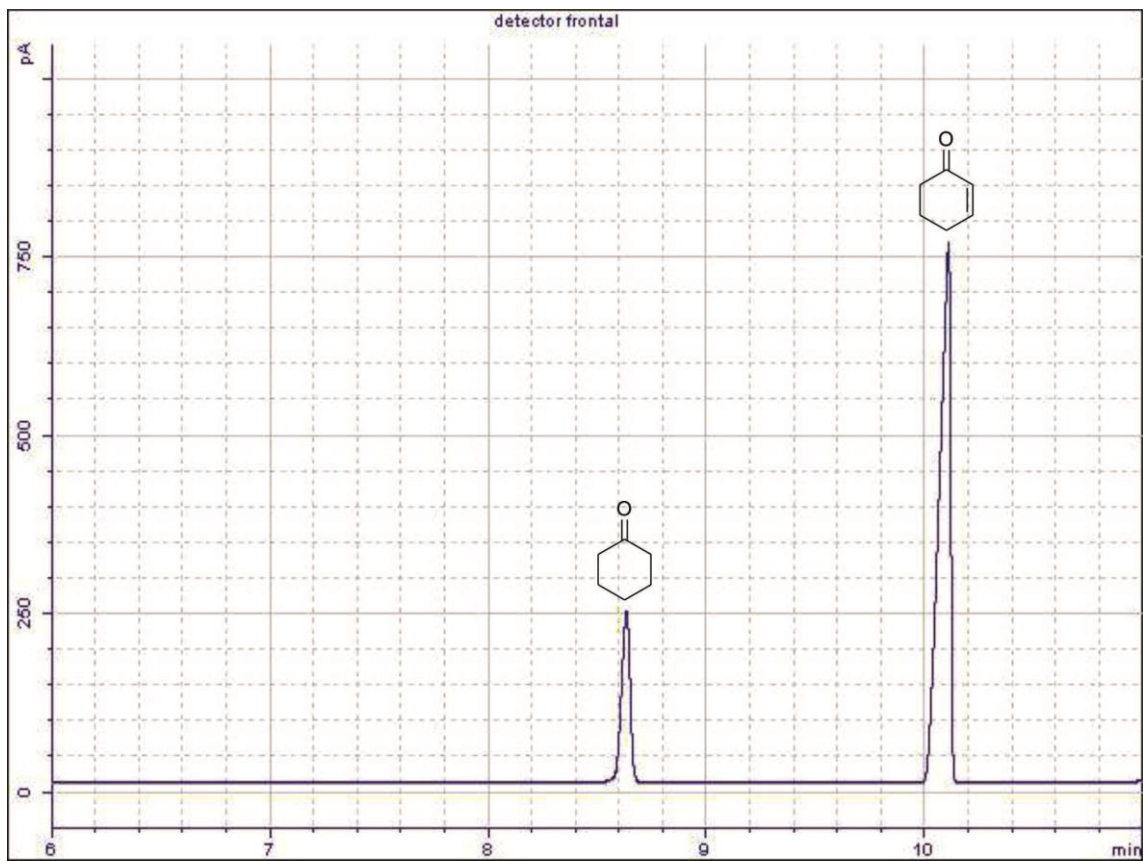
Amostra	σ^2 Ni-O (10^{-2} \AA^2)	σ^2 Ni-Ni (10^{-2} \AA^2)	σ^2 Ni-Ir (10^{-2} \AA^2)	σ^2 Ir-O (10^{-2} \AA^2)	σ^2 Ir-Ir (10^{-2} \AA^2)
Ni@Ir 1:1	1,11 ± 0,09	1,12 ± 0,07	1,30 ± 0,6	1,90 ± 0,6	0,70 ± 0,1
Ni@Ir 2:1	0,50 ± 0,10	1,0 ± 0,20	0,80 ± 0,6	1,80 ± 0,6	0,70 ± 0,5
Ni/Ir 1:1	0,81 ± 0,08	0,80 ± 0,3	1,60 ± 0,5	1,0 ± 0,1	0,59 ± 0,03
Ni/Ir 2:1	0,29 ± 0,05	0,80 ± 0,2	1,60 ± 0,4	0,79 ± 0,09	1,2 ± 0,3



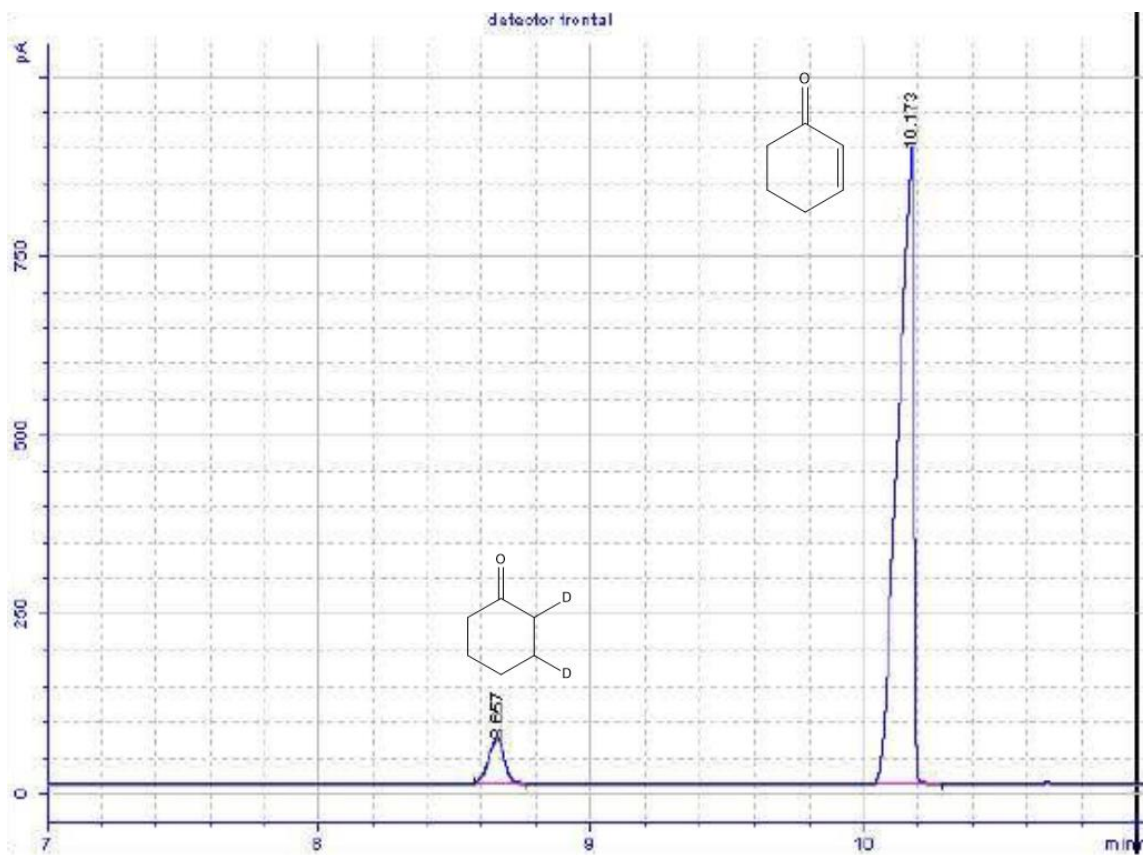
Anexo 8: Ciclo de magnetização das amostras do tipo liga sem o excesso de líquido iônico (a) Ni/Ir 1:1 e (b) Ni/Ir 2:1



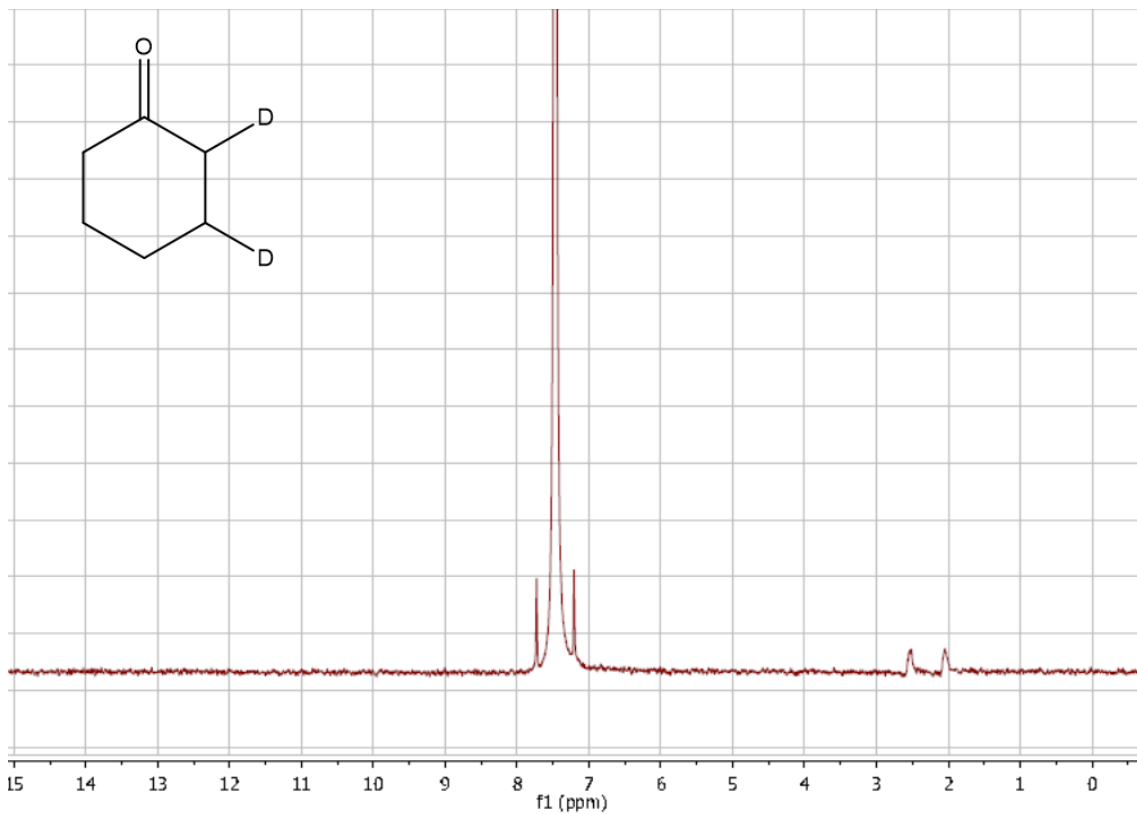
Anexo 9: Equações linearizadas do modelo cinético proposto por Langmuir-Hinshelwood.



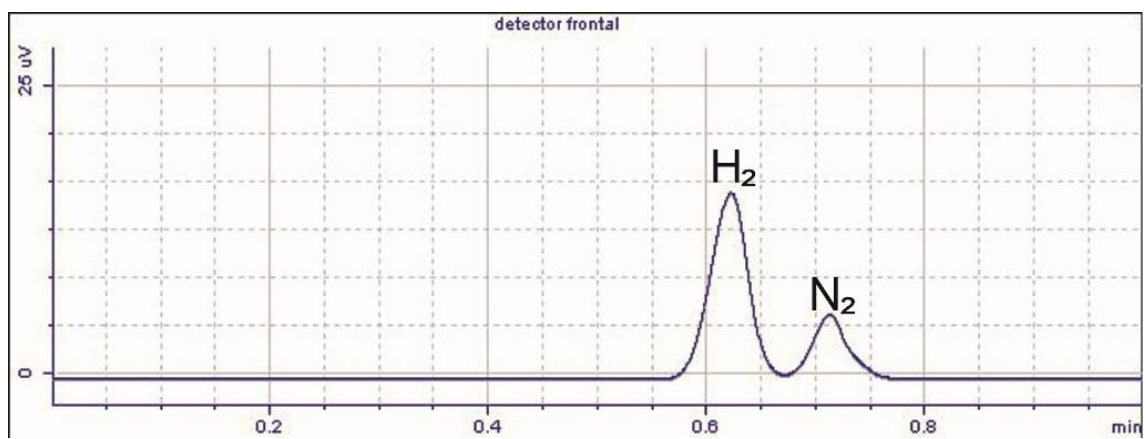
Anexo 10: Cromatograma da reação de hidrogenação da CHN.



Anexo 11: Cromatograma da reação de deuteração da CHN.



Anexo 12: Espectro de RMN ^2H (400 MHz, 25 °C, CDCl_3) da reação de deuteração da CHN.



Anexo 13: Cromatograma da reação de decomposição da hidrazina monohidratada.