



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Química



Jesús Antonio Duarte Gualteros

Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro suportadas: alta dispersão e oxidação de álcool benzílico como reação modelo

Teresina-PI
2018

Jesús Antonio Duarte Gualteros

Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro suportadas: alta dispersão e oxidação de álcool benzílico como reação modelo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química na área inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

Co-orientador: Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

Teresina-PI
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

G912s Gualteros, Jesús Antonio Duarte.

Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro suportadas: alta dispersão e oxidação de álcool benzílico como reação modelo / Jesús Antonio Duarte Gualteros. – Teresina, 2018.

71f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

Co-orientador: Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

1. Química Inorgânica. 2. Nanopartículas de Ouro. 3. Método – Deposição-Precipitação. I. Título.

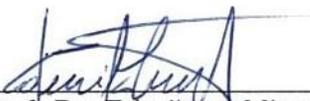
CDD 546.3

Jesús Antonio Duarte Gualteros

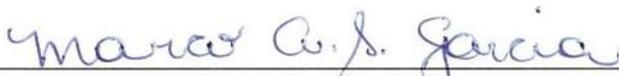
Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro suportadas: alta dispersão e oxidação de álcool benzílico como reação modelo

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química - Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Inorgânica.

Aprovada em: 27 de julho de 2018



Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Universidade Federal do Piauí (UFPI) - Orientador e Presidente



Dr. Marco Aurélio Suller Garcia
Universidade Federal do Piauí (UFPI) - Co-orientador



Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior
Universidade Estadual do Piauí - (UESPI)- Examinador



Prof. Dr. Lucas Samuel Soares dos Santos
Universidade Federal do Tocantins - (UFT)- Examinador

Teresina, 27 de julho de 2018

À memória de minha mãe, Mary Gualteros, por ser sempre meu maior amor, e como um anjo, ficar sempre perto de mim.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar uma vida cheia de oportunidades, riscos e aventuras, por garantir a melhor estadia no Brasil, por me permitir conhecer sua cultura, sua educação e o calor de um povo.

À minha mãe (in memorian) e ao meu pai pelo carinho, dedicação, apoio e brigas durante tantos anos. Vocês me fizeram admirar cada momento da vida.

À minha esposa Yudi. Desde o momento em que você decidiu caminhar comigo, sem se importar quais seriam os desafios, sempre vi um sorriso em teus lábios e recebi uma frase de apoio. Você faz com que o trabalho seja mais fácil, simplesmente te amo.

À minha irmã, Luz Mary, e aos meus sobrinhos, Maria Angel e Alan Jesús, pelas grandes e necessárias horas de descontração, por cada vídeo e risada e por cada brincadeira. Luz Mary, você é magia e minha companheira para toda a vida.

Ao Marco, por cada um dos ensinamentos em catálise, português e inglês, mas também pela paciência durante toda minha pesquisa. Você se tornou além de co-orientador, um grande amigo. Obrigado pelo incentivo, apoio e pela humildade com que trata seus alunos. Isso nos torna pessoas melhores.

Ao Prof Dr. Edimilson Moura pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e pelo tempo de orientação durante a pesquisa.

Aos valiosos amigos que coletei ao longo desses anos de laboratório: Ana Flavia, Carla, Ellen, Laise, Karla e Itaciara. Agradeço pelas boas risadas, e pelo apoio durante todo o curso.

Ao LBM, onde todo o trabalho foi desenvolvido, em especial ao Bernardo, à Daiane e à Leanne, sempre dispostos a ajudar.

À Marcia Chaves (minha mãe teresinense) por me acolher como mais um da família, me apresentar a cultura do Nordeste com danças, comidas típicas e boas histórias, assim como as conversas maravilhosas que no dia a dia a gente compartilhou. Por isso e muito mais, que seu grande coração seja sempre abençoado.

Ao João Felipe Chaves, por sua amizade e irmandade que sempre me ofereceu, por conversas e risadas em que se falavam muitas coisas interessantes. Obrigado por me mostrar esse grande amor pelos animais.

Ao Cláudio, um grande amigo que sempre teve tempo para compartilhar uma boa comida com muitas risadas e conselhos, assim como ao seu grande amor, a professora Beatriz Gama, sempre disposta me ajudar.

Ao padre Nielsen, um grande amigo que sempre nos ajudou sem interesse nenhum. Só fez com que a nossa estadia em Teresina fosse uma lembrança de serviço e vocação.

Aos valiosos amigos que juntei durante minha estadia no Brasil, com quem compartilhei boas risadas, comida, festa ou simplesmente uma conversa acompanhada de um café: muito obrigado.

Ao Programa de Alianças para a Educação e a Capacitação (PAEC OEA-GCUB) pela Bolsa de apoio oferecida.

“A vida não é fácil para nenhum de nós. Temos que ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos.”.

(Marie Curie)

RESUMO

No presente trabalho, sintetizou-se nanopartículas (NPs) de ouro (Au), livres de estabilizantes, suportadas em TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 , que exibiram tamanhos uniformes e altas dispersões sobre os suportes. Os catalisadores foram preparados pelo método de precipitação-deposição com ureia como agente precipitante e calor como agente redutor. A oxidação de álcool benzílico foi escolhida como reação modelo, usando de 0,08 - 0,05 mol% de Au, K_2CO_3 como base e oxigênio como oxidante. Obteve-se bons desempenhos catalíticos, apresentando altas taxas de conversão e majoritariamente seletivas para ácido benzóico. Especificamente, procuraram-se altas atividades catalíticas e seletividade, assim como interações metal-suporte expressivas, que permitissem observar variações no desempenho dos catalisadores ocasionadas pelos óxidos utilizados como suportes. Verificou-se que a conversão do substrato está associada à natureza do suporte empregado, já que as NPs de Au apresentaram tamanhos semelhantes em todos os catalisadores, assim $5,56 \pm 2,08$ para Au/ SiO_2 , $4,70 \pm 1,39$ nm para Au/ Al_2O_3 e $4,94 \pm 1,37$ nm para Au/ TiO_2 . A quantidade subestequiométrica de base (0,22 mmol) utilizada foi bem baixa, porém suficiente para abstrair o hidrogênio do substrato e garantir a ativação do mesmo. As análises dos perfis dos catalisadores ao longo do tempo permitem um estudo sobre os seus respectivos desempenhos e comportamento ciclos de reciclagem. O método apresentado mostrou-se fácil e reprodutível quando foi aplicado para a síntese de NPs de Au dispersas e suportadas em óxidos (TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3), demonstrando altos desempenhos.

Palavras-chaves: Nanopartículas de ouro; oxidação; ureia; método de deposição-precipitação.

Abstract

We reported the organic template-free synthesis of gold (Au) nanoparticles (NPs) supported on TiO₂, SiO₂, and Al₂O₃ displaying uniform Au sizes and high dispersions over the supports. The Au-based catalysts were prepared by a deposition-precipitation method using urea as the precipitating agent. In the next step, the solvent-free oxidation of benzyl alcohol was investigated as model reaction using only 0.08 – 0.05 mol% of Au loadings and oxygen as the oxidant. Very high catalytic performances could be achieved. Specifically, we investigated their catalytic activities, selectivity, and stabilities as well as the role of metal-support interactions over the performances. The conversion of the substrate was found to be associated to the nature of the employed support as the Au NPs presented similar sizes in all materials, thus 5.56 ± 2.08 for Au / SiO₂, 4.70 ± 1.39 nm for Au / Al₂O₃ and 4.94 ± 1.37 nm for Au/TiO₂. A sub-stoichiometric amount of base (0.22 mmol) was sufficient for the catalyst activation and the observation of the catalysts profile over the time enable insights on their recyclability performances. We believe this reported method represents a facile approach for the synthesis of uniform Au supported catalysts displaying high performances.

Keywords: Gold nanoparticles; solvent-free oxidation; deposition-precipitation method, urea.

Lista de abreviaturas e siglas

NPs- Nanopartículas

DPU- Deposição-Precipitação com Ureia

TOF- *Turn over frequency* (Frequência de rotação - mol substrato/mol. catalisador. h⁻¹)

TPD- Temperatura Programada de Dessorção

TPR- Temperatura Programada de Redução

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

CG- Cromatografia Gasosa

EAA- Espectroscopia de Absorção Atômica com chama

BET- Método Brunauer-Emmett-Teller

XPS- *X-ray photoelectron spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)

BJH- Modelo de adsorção de Barrett, Joyner e Halenda

EDS- *Energy Dispersive X-Ray Analysis*, Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva

Lista de Ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1. Proposta de ciclo catalítico para um sistema heterogêneo..... | 20 |
| Figura 2. Reações sensíveis e insensíveis à estrutura. Adaptado: Boudart, 1985..... | 22 |
| Figura 3. Proporção dos diferentes tipos de átomos presentes na superfície de uma nanopartícula em função do seu tamanho (Bartholomew, 2001) | 25 |
| Figura 4. Principais produtos da oxidação de álcoois. R ₁ e R ₂ denotam grupos orgânicos ou hidrogênio..... | 28 |
| Figura 5. Mecanismo de oxidação de álcoois mostrando a etapa de atuação da base e o estado de transição com as espécies dissociadas adsorvidas na superfície do ouro..... | 30 |
| Figura 6. Oxidação do álcool benzílico usando catalisadores de ouro em função do tempo de reação. Conversão-símbolos sólidos. Seletividade-símbolos abertos. Condições: 2 atm O ₂ , 100 °C (Enache, Knight e Hutchings, 2005)..... | 31 |
| Figura 7. Imagens de MEV representativas dos catalisadores (A) Au/Al ₂ O ₃ , (B) Au/SiO ₂ e (C) Au/TiO ₂ . E suas respectivas distribuições de tamanho, (D) Au/Al ₂ O ₃ , (E) Au/SiO ₂ e (F) Au/TiO ₂ | 45 |
| Figura 8. Imagens MET-EDS representativas de Au/Al ₂ O ₃ (A-B-C), Au/SiO ₂ (D-E-F) e Au/TiO ₂ (G-H-I) | 46 |

Figura 9. Perfis de TPR-H₂ dos catalisadores de Au e seus suportes: A) Au/Al₂O₃ e Al₂O₃; B) Au/SiO₂ e SiO₂; e C) Au/TiO₂ e TiO₂.....48

Figura 10. Perfis de CO-TPD dos catalisadores de Au: Au/Al₂O₃, Au/SiO₂ e Au/TiO₂....49

Figura 11. Análise XPS para Au/Al₂O₃ (A-B), Au/SiO₂ (C-D) e Au/TiO₂ (E-F)51

Figura 12. Perfis de conversão em função do tempo para (A) suportes comerciais puros e sem qualquer catalisador e (B) catalisadores Au/Al₂O₃, Au/TiO₂ e Au/SiO₂. C) Cálculos dos valores TOF para os catalisadores Au/Al₂O₃, Au/TiO₂ e Au/SiO₂. Seletividades na oxidação do álcool benzílico catalisado por (D) Au/Al₂O₃, (E) Au/SiO₂ e (F) Au/TiO₂.....57

Figura 13. Testes de reciclagem para os catalisadores (A) Au/Al₂O₃, (B) Au/SiO₂ e (C) Au/TiO₂.....59

Lista de Tabelas

- Tabela 1. Influência dos métodos de preparação e suportes na atividade e seletividade de catalisadores de Au com 1% em massa. Adaptação de Pratti e Rossi (Prati e Rossi, 1998)..... 29
- Tabela 2. Oxidação de etileno glicol para glicolato por catalisadores de metais (Au, Pt, Pd) suportados. Adaptado de Bianchi e Porta (Bianchi, Porta *et al.*, 2000)30
- Tabela 3. Porcentagens em massa, área de superfície e número de sítios ativos dos catalisadores Au/Al₂O₃, Au/SiO₂ e Au/TiO₂.....53
- Tabela 4. Determinação da influência da base K₂CO₃ nos catalisadores Au/SiO₂, Au/TiO₂, Au/Al₂O₃ e Au/MnO₂ sob 4 atm de O₂, 100 °C e 200 rpm.....54
- Tabela 5. Oxidação do álcool benzílico promovida pelos catalisadores Au/TiO₂, Au/SiO₂ e Au/Al₂O₃ na presença de K₂CO₃ (0,22 mmol), realizado em meio não aquoso.....56

Lista de Esquemas

Esquema 1. Sínteses das Au NPs por DPU e posterior calcinação..... 34

Esquema 2. Condições reacionais para a oxidação de álcool benzílico.....40

Esquema 3. Metodologia para a lavagem dos catalisadores após da reação.....42

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO | 17 |
| 2.1. Catálise heterogênea | 17 |
| 2.2. Ciclo catalítico | 20 |
| 2.2.1. <i>Difusão dos reagentes</i> | 21 |
| 2.2.2. <i>Absorção dos reagentes</i> | 21 |
| 2.2.3. <i>Reação na superfície</i> | 22 |
| 2.2.4. <i>Dessorção dos produtos</i> | 23 |
| 2.2.5. <i>Difusão dos produtos</i> | 23 |
| 2.3. Sítios ativos e a atividade..... | 23 |
| 2.4. Tempo de vida e processos desativação e de regeneração | 25 |
| 2.5. Ouro na catálise | 26 |
| 2.5.6. Oxidação seletiva de álcoois por NPs de ouro | 27 |
| 3. OBJETIVOS..... | 32 |
| 3.1. Objetivo geral | 32 |
| 3.2. Objetivos específicos | 32 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 33 |
| 4.1. Síntese dos catalisadores | 33 |
| 4.2. Métodos de caracterização | 35 |
| 4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 35 |
| 4.2.2. Microscopia Eletrônica de transmissão (MET) e Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS) | 35 |
| 4.2.3. Temperatura programada de redução (TPR-H ₂) | 36 |
| 4.2.4. Temperatura programada de dessorção (TPD-CO) | 37 |
| 4.2.5. Espectroscopia de absorção atômica de chama (EAA)..... | 37 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4.2.6. | Determinação de porosidade pelo método de BJH | 38 |
| 4.2.7. | Método Brunauer-Emmett-Teller (BET) | 38 |
| 4.2.8. | Calibração dos picos e acompanhamento da reação pelo CG | 39 |
| 4.3. | Testes catalíticos | 39 |
| 4.4. | Testes de reuso | 40 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 43 |
| 5.1. | Caracterizações | 43 |
| 5.1.1. | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 43 |
| 5.1.2. | Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS) | 46 |
| 5.1.3. | Temperatura Programada de Redução (TPR)..... | 47 |
| 5.1.4. | Temperatura Programada de Dessorção (TPD) | 48 |
| 5.1.5. | Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)..... | 50 |
| 5.1.6. | Espectrometria de absorção atômica com chama (EAA), área superficial, sítios ativos e porosidade | 52 |
| 5.2. | Otimização da reação oxidativa do álcool benzílico | 53 |
| 5.2.7. | Testes de menor quantidade de K_2CO_3 | 53 |
| 5.2.8. | Variação das condições reacionais, como agitação e temperatura, em busca de melhores atividades e seletividades | 55 |
| 5.2.9. | Estudo da cinética na reação de oxidação de álcool benzílico | 56 |
| 5.3. | Avaliação de reutilização dos catalisadores | 59 |
| 6. | CONCLUSÕES..... | 60 |
| 7. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 61 |

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas de ouro suportadas têm atraído grande interesse nas últimas décadas devido às suas propriedades impressionantes e reatividades singulares em vários sistemas catalíticos (Corma e Garcia, 2008; Stratakis e Garcia, 2012). Porém, os catalisadores heterogêneos à base de Au são amplamente empregados em uma gama de reações orgânicas, tais como reduções (Bond, 2016; Camargo *et al.*, 2015; Luza *et al.*, 2017; Mitsudome e Kaneda, 2013), acomplamentos C–C (Lantern, Elhage e Scaiano, 2015; Li e Jin, 2013; Milone *et al.*, 2010) e oxidação em fase líquida ou gasosa (Abreu, de *et al.*, 2018; Alhumaimess *et al.*, 2012; Fang *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2016; Oliveira *et al.*, 2017; Patrícia R. Castro *et al.*, 2018; Silva, da *et al.*, 2016; Tanaka *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2016), sendo o último grupo o foco de maior interesse atualmente (Ballarin *et al.*, 2017; Sharma, Kaur e Shah, 2016a). A oxidação verde de compostos orgânicos representa uma abordagem ecologicamente correta, pois o O₂ é usado como agente oxidante. No entanto, tais reações permanecem desafiadoras devido a questões de atividade, seletividade e reciclagem dos catalisadores (Sheldon, 2012). A melhora ou preparação de catalisadores que apresentam um alto desempenho e seletividade é fortemente desejada, pois com a aplicação da nanotecnologia tem-se a possibilidade de controlar o tamanho, forma, composição e estrutura das NPs, características que permitem adequar propriedades e potencializar a atividade dos catalisadores (Camargo *et al.*, 2015).

Sabe-se que NPs de Au com tamanhos menores de 10 nm, dispersas em óxidos metálicos, foram muito ativas para reações de oxidação (Chen e Zhu, 2011; Haruta, 2003; Rodríguez-Reyes, Friend e Madix, 2012; Tchapyguine *et al.*, 2015). Particularmente, duas estratégias são bastante empregadas para a síntese de catalisadores à base de ouro. Uma delas faz uso de NPs pré-formadas associadas ao uso de estabilizantes orgânicos (PVP, CTAB, SDS, etc.) (Kisukuri *et al.*, 2016; Rossi *et al.*, 2018; Silva, Da *et al.*, 2015), e outra faz uso de pequenas moléculas orgânicas que possuem afinidade com ouro e podem ser funcionalizadas na superfície do suporte. Após sua imobilização, o precursor de ouro é adicionado à solução contendo o suporte, e, posteriormente, um procedimento de redução é realizado, gerando assim as NPs de

Au (Aureau *et al.*, 2010; Haddada, Ben *et al.*, 2013; Shanahan *et al.*, 2011). Embora essas abordagens bottom-up auxiliem a síntese e interação das NPs de Au com o suporte, esses processos podem ser prejudiciais para o sistema catalítico, porque alguns (ou todos) os sítios ativos podem ser bloqueados, principalmente quando os estabilizantes têm grupos tióis em suas extremidades (Lopez-Sanchez *et al.*, 2011). O método de precipitação-deposição com NaOH, desenvolvido por Haruta e colaboradores, é uma excelente técnica para a síntese de catalisadores sem a necessidade de estabilizadores ou funcionalização (Tsubota *et al.*, 1991). No entanto, essa técnica aumenta o pH da solução, o que leva a uma deposição muito pequena de metal sobre o suporte, fazendo com que grande parte do ouro fique em solução (Zanella *et al.*, 2002). Geus *et al.* estabeleceram uma metodologia de síntese semelhante, porém mudando o NaOH pela ureia. Tal modificação evita o aumento do pH local, aumentando a impregnação do metal (Geus, [s.d.]).

Dessa maneira, descrevemos a síntese de catalisadores à base de Au, sem estabilizantes, que exibiram tamanhos uniformes e alta dispersão sobre os suportes. O método escolhido foi o de deposição-precipitação com ureia em uma única etapa. As NPs de Au foram imobilizadas em Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ e MnO₂ comerciais e suas atividades catalíticas foram estudadas na oxidação de álcool benzílico sem solvente, usando O₂ como oxidante. Devido aos pequenos tamanhos das NPs de Au (~ 5 nm), descobriu-se que os catalisadores foram capazes de atingir a reação com uma quantidade muito baixa de base para ativação do substrato (Porta *et al.*, 2000; Prati e Martra, 1999; Prati e Rossi, 1998) e baixas cargas de Au (0,08 - 0,05% Mol).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Catálise heterogênea

No começo do século XIX, quando estudos rigorosos estavam apenas começando e a química estava se consolidando como ciência separada da física e da matemática, J.J. Berzelius, em 1836, empregou a palavra catálise para se referir ao processo de aceleração da taxa de reações. Provinda de uma junção de palavras gregas, kata (que significa para baixo) e lyein (que significa colapso), a palavra catálise começou a ser empregada para se referir à quebra de barreiras energéticas associadas a uma reação química não catalisada, depois de observada a ocorrência de um número de reações apenas condicionadas à presença de pequenas quantidades de substâncias que não fizessem parte da reação diretamente (Wisniak, 2010).

A catálise está presente desde os primórdios, embora não se soubesse as bases científicas para tal fenômeno. Na antiguidade, já se sabia a arte de produzir álcool a partir do açúcar por fermentação, por exemplo. A utilização de ácido sulfúrico para catalisar a conversão de álcool em éter, em 1552, por Valerius Cordus (primeiro uso de catalisadores inorgânicos) é outro exemplo. Outra notória observação foi feita em 1816, quando Johann Wolfgang Döbereiner descobriu que amido dissolvido em água podia ser fermentado em álcool. Ele também descobriu a ação catalítica do dióxido de manganês sobre a decomposição térmica do clorato de potássio, a base para a preparação de oxigênio (Wisniak, 2010). Assim, pode-se afirmar que a catálise é responsável pelo desenvolvimento da humanidade, não apenas de um ponto de vista econômico, mas também por apoiar a infraestrutura da sociedade como um todo, já que é utilizada direta ou indiretamente na manufatura de muitos produtos essenciais atualmente, como remédios e alimentos.

A catálise é uma ferramenta importante nesse contexto, pois tem como objetivo deixar para trás processos tradicionalmente estequiométricos, que produzem grandes quantidades de resíduos e poluentes (Mardhiah *et al.*, 2017). Pode-se dizer que o principal objetivo de um catalisador é acelerar a taxa de reação de uma determinada transformação química, sendo que a seletividade deve ser levada em consideração

(Anastas e Warner, 1998). Assim, a pesquisa em catálise tem mostrado boas soluções para a mudança de processos industriais, através do emprego de reações catalíticas mais eficientes, como oxidações com oxigênio e reduções com hidrogênio, tornando os processos mais limpos de acordo com as concepções da química verde (Boudart, 1985; Bravo-Suárez, Chaudhari e Subramaniam, 2013).

O catalisador pode estar na mesma fase dos substratos, o que designa a catálise homogênea, ou estar em uma fase diferente, sendo o processo conhecido como catálise heterogênea. Um catalisador, além de evitar o uso de reagentes potencialmente nocivos e estequiométricos, consegue acelerar ou desacelerar uma determinada reação, pois possibilita um caminho de reação alternativo que possui uma ou mais etapas com energia(s) de ativação mais baixa(s) que a reação tradicional. Idealmente, um processo catalítico não perde sua atividade e mantém a seletividade para os produtos desejados (Ma *et al.*, 2012; Rooney, 1985). As substâncias usualmente utilizadas como catalisadores são principalmente de origem inorgânica, como metais, óxidos metálicos e sulfetos. Assim, muitos catalisadores são constituídos por uma combinação dessas categorias. Podem-se encontrar metais empregados na forma de NPs depositados na superfície de um óxido, ou outro material sólido de elevada área superficial (Alhumaimess *et al.*, 2012; Bravo-Suárez, Chaudhari e Subramaniam, 2013; Ertl, 1981).

A catálise heterogênea vem ganhando terreno nas pesquisas atuais, porém o desenho de catalisadores nessa área torna-se uma parte fundamental para garantir propriedades, desempenhos, seletividades e estabilidades convenientes (Rodríguez e Ramos, 2011). Para o entendimento de um processo de catálise heterogênea, alguns princípios físico-químicos são importantes, baseados na termodinâmica, cinética e mecânica quântica, que irão predizer o comportamento experimental da reação química escolhida, como etapas limitantes, fenômenos interfaciais e posição de equilíbrio; assim como características superficiais próprias do catalisador (adsorção-dessorção, difusão e processos de transferência de massas), que envolvam a cinética global do processo. A seleção do catalisador depende do tipo de reação, sendo que parâmetros macroscópicos de engenharia devem ser considerados, como fenômenos de transferência de massa, calor, difusão e o tipo de reator utilizado no processo.

Finalmente, a escala e as viabilidades técnicas e econômicas são fatores decisivos na escolha do catalisador e do processo a ser executado (Ozinger, 2009; Zhou *et al.*, 2018).

As propriedades das NPs metálicas afetam diretamente sua atividade catalítica. Quando as partículas metálicas atingem a escala nanométrica, frequentemente suas propriedades eletrônicas diferem das observadas em superfícies metálicas mássicas (Freund *et al.*, 2003). As NPs possuem, normalmente, estruturas cristalinas que facilmente se acomodam em planos e faces bem definidos, que minimizam a energia da superfície. A reatividade dos átomos nos planos cristalinos é dependente da sua estrutura eletrônica. Partículas metálicas de tamanhos diferentes possuem proporções distintas entre as suas diversas faces e seus planos cristalinos, as quais podem reagir de formas completamente diferentes (Ertl, 1981; Silva, Da *et al.*, 2015). Assim, para NPs menores que 5 nm, um efeito eletrônico interessante é observado nas arestas, pois essas possuem átomos com números de coordenação baixos, e diferentes estados de oxidação, o que pode propiciar maior atividade e/ou seletividades específicas.

São muitos os desafios encontrados na síntese de catalisadores heterogêneos constituídos de NPs metálicas. Nesse contexto, são importantes alguns fatores que devem ser controlados: (1) a escolha de estabilizantes deve ser realizada com cuidado, porque esses podem promover efeitos indesejados, gerando fortes ligações na superfície das NPs e impedindo a aproximação de substratos; (2) o tamanho e a morfologia das NPs são importantes e, em associação aos estabilizantes, afetam diretamente a atividade e a seletividade dos catalisadores; (3) o suporte catalítico deve ser cuidadosamente selecionado, pois pode apresentar efeito direto na atividade, seletividade e estabilidade dos materiais sintetizados.

A catálise heterogênea figura como uma proposta em que o catalisador apresenta propriedades físico-químicas particulares. Sendo mais fácil de ser separado do meio reacional que um catalisador homogêneo, sua característica heterogênea faz com que o material tenha sítios ativos que podem ser encontrados na superfície de NPs de metais de transição suportados em óxidos metálicos, em zeólitas e cerâmicas, etc. Para a escolha assertiva de um catalisador, faz-se necessário um conhecimento

profundo dos fenômenos envolvidos em uma determinada reação, tais como: ciclo catalítico, sítios ativos disponíveis, tempo de indução, substrato, produtos de interesse, tempo de vida e processos de regeneração (Rooney, 1985).

2.2. Ciclo catalítico

O ciclo catalítico de processos heterogêneos é ainda bastante controverso na literatura (Bravo-Suárez, Chaudhari e Subramaniam, 2013). Esse debate advém do fato de um sistema heterogêneo ser mais difícil de ser estudado, visto que técnicas de análise espectroscópica apresentam limitações em sistemas como esses. Entretanto, técnicas de superfície, como XPS, permitem a obtenção de importantes informações (Freund *et al.*, 2003; Shanahan *et al.*, 2011). De maneira geral, as propostas de ciclos catalíticos para catalisadores heterogêneos são descritas em cinco estágios distintos, como visto na figura 1.

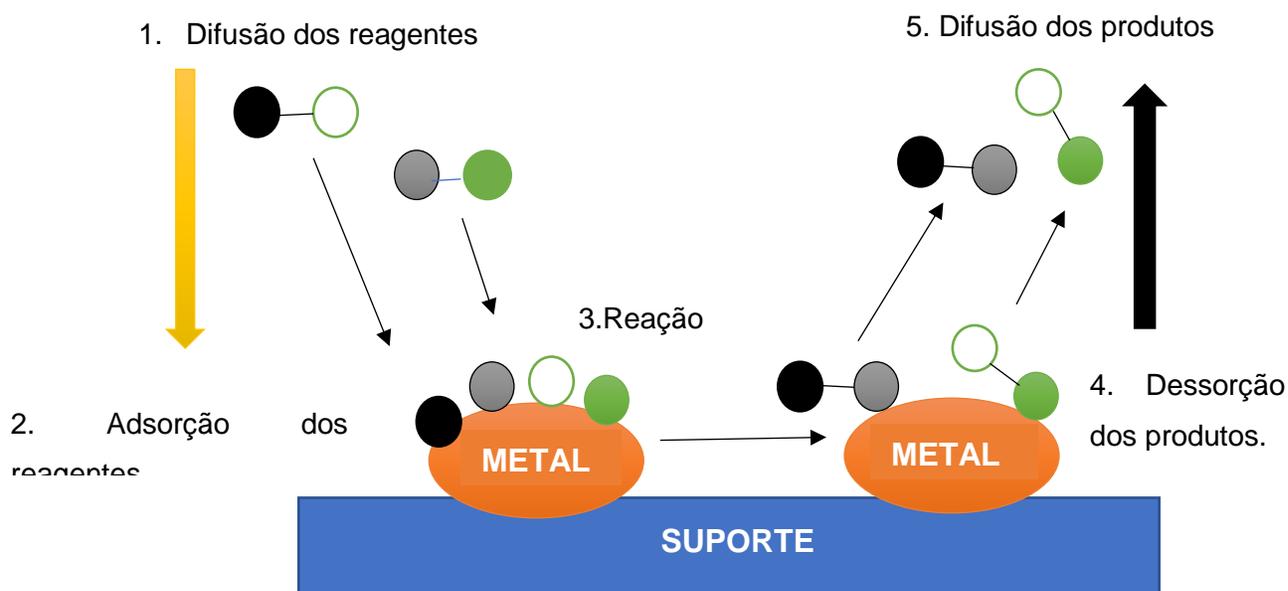


Figura 1. Proposta de ciclo catalítico para um sistema heterogêneo.

2.2.1. Difusão dos reagentes

Nesse primeiro estágio, os reagentes vão se dispersar pela superfície do catalisador por difusão. O processo ocorre com transferência de massa do fluido à superfície do catalisador, com a possibilidade de difusão dos substratos para dentro dos poros do catalisador, cuja concentração varia ao longo do percurso. Dentro do desenho de catalisadores com difusão interna, é importante estimar o diâmetro dos poros, pois esses podem ser limitantes para a reação, dependendo do tamanho dos substratos. (Ozinger, 2009; Rouquerol, Rouquerol e Sing, 2014; Yang e Bent, 2017) Dessa maneira, temos três tipos de difusão interna:

- Difusão molecular: ocorre em poros de diâmetro grande (1 – 10 μm), onde o livre percurso médio das moléculas é pequeno quando comparado com o diâmetro dos poros.
- Difusão de Knudsen: ocorre em poros de diâmetro médio (10 – 1000 Å), onde o transporte de massa se dá por choques entre as moléculas e as paredes dos poros.
- Difusão configuracional: ocorre com moléculas da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros.

2.2.2. Absorção dos reagentes

Logo após a difusão dos reagentes, e antes que qualquer transformação química aconteça, há a necessidade de ocorrer interação entre o suporte e os reagentes. Isso implica na adsorção dos reagentes por meio de forças intermoleculares fracas, como forças de van der Waals e forças eletrostáticas (fisissorção), pois o processo não leva mudanças nas estruturas dos reagentes nem de suas ligações intramoleculares. Pode haver, também, a migração das moléculas por translação até os sítios ativos do catalisador, originando a formação de ligações reais entre a substância e centro ativo; em seguida, pode ocorrer a adsorção química, ou seja, a ligação e direita entre os elétrons dos reagentes e do sitio ativo. Caracteriza-se pela ordem de

grandeza da energia envolvida, semelhante à de uma reação química, denominada como a quimissorção. (Carlo, [s.d.]; Voss *et al.*, 2015).

2.2.3. Reação na superfície

Nessa etapa da reação, se os reagentes se encontram adsorvidos nos sítios ativos e nas orientações corretas, pode ocorrer a transformação química e a geração dos produtos desejados. Muitas dessas reações são sensíveis às mudanças de geometria e tamanho de NPs, assim como sítios ativos existentes, o que pode alterar a seletividade e a atividade do material (Smith, 1991). Na figura 2, observa-se que a atividade de determinadas reações, expressas pelo TOF, é diretamente afetada pela mudança do diâmetro da partícula (Reações Sensíveis à Estrutura - RSE); mas, observa-se que existem outras reações em que o TOF não muda pela alteração do diâmetro da estrutura, conhecidas como Reações Insensíveis à Estrutura (RIE) (Bond, 1991; Boudart, 1985).

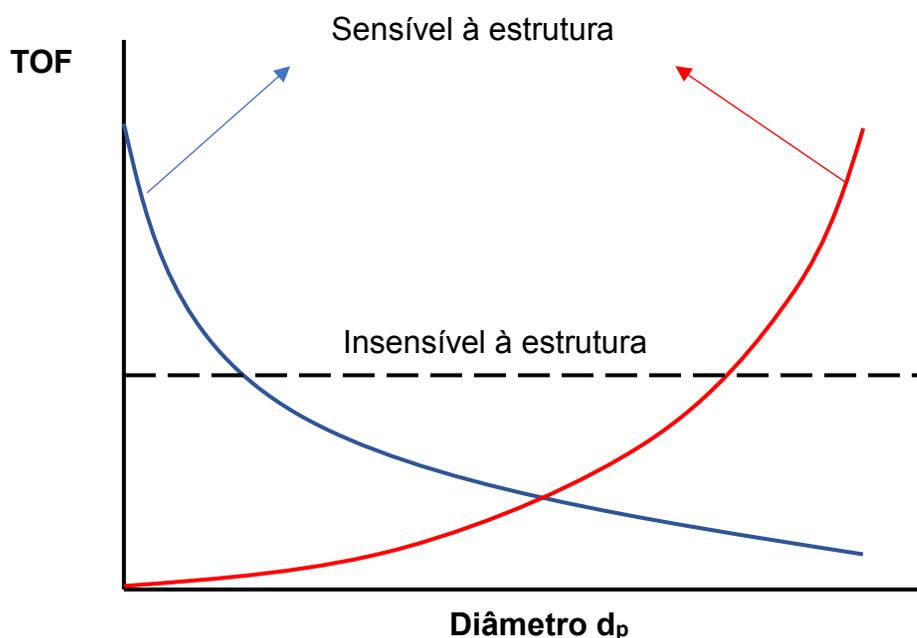


Figura 2. Reações sensíveis e insensíveis à estrutura. Adaptado: (Boudart, 1985).

2.2.4. Dessorção dos produtos

Nesse estágio, o produto formado precisa ser liberado para o meio reacional; assim, a interação produto-catalisador tem que ser muito fraca. A desorção dos produtos pode ser facilitada pela incorporação de novas moléculas de reagentes. Caso a desorção dos produtos não seja fácil, tem-se o envenenamento do catalisador, ocorrendo a obstrução dos sítios ativos (Boutonnet, Lögberg e Elm Svensson, 2008).

2.2.5. Difusão dos produtos

Estágio onde os produtos migram para longe da superfície catalítica. Esse passo vem acompanhado de processos de separação como filtração, centrifugação, destilação ou separação magnética do catalisador do meio reacional (Bravo-Suárez, Chaudhari e Subramaniam, 2013).

2.3. Sítios ativos e a atividade

Apesar de a reação poder ocorrer em toda a superfície do catalisador, é mais provável que ocorra em pontos específicos conhecidos como sítios ativos. Esses podem ser compostos por defeitos na superfície das NPs, como planos, arestas ou vértices, com diferentes números de coordenação e que terão, por consequência, diferentes atividades e reatividades para determinadas reações.

O princípio de Sabatier nos descreve as interações da superfície do catalisador como um jogo perfeitamente equilibrado entre o catalisador e os reagentes, sendo que as forças de absorção e desorção nos sítios ativos vão determinar a cinética da reação (Gonzo, 2011; Voss *et al.*, 2015). Assim, se a interação for muito fraca, o substrato não conseguirá se ligar ao catalisador e a reação não poderá ocorrer. Por outro lado, se a interação for muito forte, o catalisador pode acabar ficando bloqueado por produtos ou substratos que não conseguem ser desorvidos da superfície. O princípio de Sabatier propõe ainda a existência de um intermediário instável formado entre a superfície do catalisador e pelo menos um dos reagentes

envolvidos. Esse intermediário deve ser suficientemente estável para que sua formação ocorra em quantidades suficientes e, além disso, ser lábil, para que possa se decompor facilmente, dando origem ao produto ou produtos finais. (Gonzo, 2011; Medford *et al.*, 2015).

Os sítios ativos agem de duas maneiras no que concerne à atividade do catalisador. A primeira envolve uma energia de formação do complexo intermediário (metal-reagente) mais baixa do que a reação não catalisada. A segunda envolve a interação entre os reagentes e os sítios ativos. O catalisador precisa garantir uma força necessária para absorver os reagentes, mas também que essa interação tenha certa labilidade para que os reagentes fiquem somente o tempo suficiente para garantir a reação (Bond, 1991; Che, 2013; Voss *et al.*, 2015). Taylor propõe que os sítios ativos são as faces expostas de um catalisador metálico, sendo que tal fenômeno também acontece com NPs que estão suportadas na superfície de óxidos, apresentando arestas e vértices com diferentes números de coordenação. A abundância de tais defeitos trará diferentes atividades e seletividades aos catalisadores (Taylor, 1925).

A figura 3 apresenta diferentes planos cristalográficos expostos na superfície de sólido genérico. Esses planos podem levar a variações que proporcionam uma heterogeneidade no ambiente de um átomo de superfície, criando assim sítios ativos não equivalentes (Che *et al.*, 1989). Portanto, a forma das NPs (por exemplo, esferas, triângulos, bastões, etc.) irá ser um fator determinante na atividade em reações sensíveis à estrutura (Boudart, 1985), e o controle de suas formas é requerido para obtenção de uma melhor atividade e seletividade. O estudo da interação metal-suporte é também interessante, pois cada arranjo de átomos expostos na superfície terá um plano cristalográfico característico que interagirá de maneira diferente com o suporte. Assim, o controle e aperfeiçoamento da homogeneidade dos catalisadores terá um impacto direto na atividade e seletividade da reação (Boudart, 1969; Boudart *et al.*, 1966; Broadbelt e Snurr, 2000; Freund *et al.*, 2003).

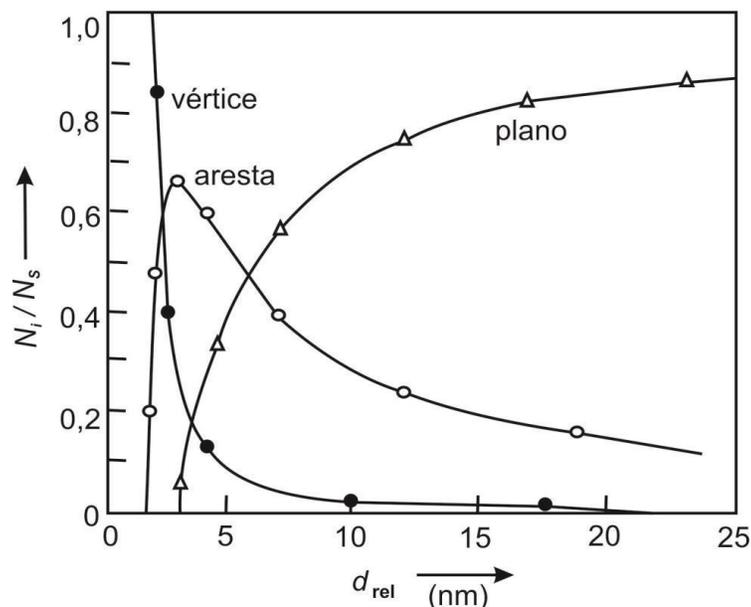


Figura 3: Proporção dos diferentes tipos de arranjos atômicos presentes na superfície de uma nanopartícula em função do seu tamanho (Bartholomew, 2001).

O princípio dos sítios ativos não está limitado a sistemas metálicos. Os sítios ativos podem ser óxidos metálicos, cátions metálicos, ânions, ácidos de Lewis e Brønsted, pares ácido-base, compostos organometálicos e enzimas imobilizadas ou não. Um requisito obrigatório para esses sítios serem ativos é sua acessibilidade para a adsorção das espécies presentes na fase líquida, ou seja, esses devem fornecer sítios de coordenação livres, de forma análoga aos catalisadores organometálicos homogêneos. Então, sítios ativos devem ser considerados como átomos ou grupos de átomos que estão incorporados à superfície de uma matriz na qual os átomos vizinhos agem como ligantes (Mehri *et al.*, 2015; Ozinger, 2009; Wang *et al.*, 2013).

2.4. Tempo de vida e processos desativação e de regeneração

O tempo de vida útil de um catalisador é definido como o período no qual eles mantem a atividade e seletividade para o produto desejado. Assim, todos os catalisadores têm uma perda da atividade e seletividade ao longo do tempo, sem que necessariamente sejam consumidos no processo catalítico. Processos químicos

industriais procuraram maximizar a vida útil de um catalisador e grandes investimentos são feitos para melhorar seu envelhecimento ou perda de performance, principalmente porque ter que substituir ou regenerar um catalisador geralmente são passos laboriosos e as perdas de milhões por ano nesses processos são uma constante preocupação (Alhumaimess *et al.*, 2012). A regeneração pode fazer com que um catalisador seja novamente ativo e técnicas de lavagem com solventes e calcinação ajudam a limpar a superfície do material.

Minimizar a desativação é um objetivo importante no desenvolvimento de catalisadores, mas apresenta desafios substanciais no projeto e operação de um processo catalítico em larga escala. Existem vários caminhos conhecidos para levar o catalisador à desativação. Um catalisador pode ser envenenado por qualquer um dos contaminantes presentes nos substratos e a sua superfície e poros podem ser contaminados por carbono ou coque produzidos durante determinadas reações, por exemplo. Envenenamento com enxofre também é algo muito recorrente. Mesmo assim, o envenenamento químico, pode ser mais difícil de ser evitado. Como regra geral, é desejável evitar os meios ácidos (a não ser que seja necessário), pois isso irá favorecer a formação de carbono (Argyle e Bartholomew, 2015; Bartholomew, 2001). A desativação temporária pode ser revertida, por exemplo, por gaseificação utilizando uma mistura de ar/vapor (Argyle e Bartholomew, 2015). Assim, a minimização da desativação e a regeneração do catalisador são dois problemas que devem ser considerados no aperfeiçoamento de novos catalisadores (Trimm, 1983).

2.5. Ouro na catálise

O ouro é considerado como um elemento nobre, porque sofre baixa oxidação. Dessa maneira, aparece durante toda a história da humanidade como um metal utilizado para a elaboração de joias e objetos de ostentação. Passou despercebido para a ciência até 1857, quando Faraday publicou o primeiro trabalho com ouro, com a síntese de soluções estáveis de ouro como produto da redução do sal aquoso de tetracloroaurato $[AuCl_4^-]$, com uma solução de fósforo em CS_2 . Seu objetivo foi bem distante da catálise, já que a ideia foi pesquisar as propriedades óticas dos filmes

preparados mediante a secagem das soluções, observando alterações reversíveis da cor dos filmes mediante compreensão.

Na década de 1980, o ouro como catalisador renasceu por conta do fato da integração da nanotecnologia e a nanociência nas pesquisas. Em virtude de o ouro ser sempre tratado como um catalisador pobre quando comparado com outros elementos do grupo da platina, suas propriedades catalíticas foram surpreendentes na escala nanométrica, com relatos de Hutchings na cloração de acetileno em fase gasosa (Hutchings, 1985) e o desenvolvimento dos primeiros catalisadores de ouro suportados em óxidos para a oxidação de monóxido de carbono com alta atividade (Haruta *et al.*, 1987). Em estudos mais precisos, demonstrou-se que a atividade do ouro estava relacionada com o tamanho das NPs, sendo especialmente ativas abaixo dos 10 nm (Haruta, 1997). Evidentemente, nas últimas décadas o aumento de trabalhos com Au nanoparticulado fez com que as pesquisas se desenvolvessem em diversos tipos de reações (Thompson, 2006). As NPs de Au suportadas têm sido amplamente aproveitadas em muitas reações catalíticas, como exemplo na purificação de hidrogênio para células de combustível, controle na poluição ambiental, eletrocatalise e fotocatalise, oxidação de álcoois, entre outros (Haruta, 1997; Haruta e Daté, 2001).

2.5.6. Oxidação seletiva de álcoois por NPs de ouro

A natureza química dos álcoois garante uma das principais fontes de compostos rentáveis, pois sua oxidação (figura 4) pode gerar produtos carbonílicos e carboxílicos. Entretanto, uma das etapas mais importantes no desenvolvimento de catalisadores é determinada pela seletividade dos produtos, uma vez que a mistura desses é indesejada (Mallat e Baiker, 2004). De fato, a oxidação de álcoois com catalisadores é interessante para a química fina e a indústria de perfumes, pois a obtenção desses produtos comumente é feita por oxidantes estequiométricos com algum conteúdo de metais pesados (exemplo: Mn e Cr), que geram problemas de descarte e contaminação (Sheldon, 2012).

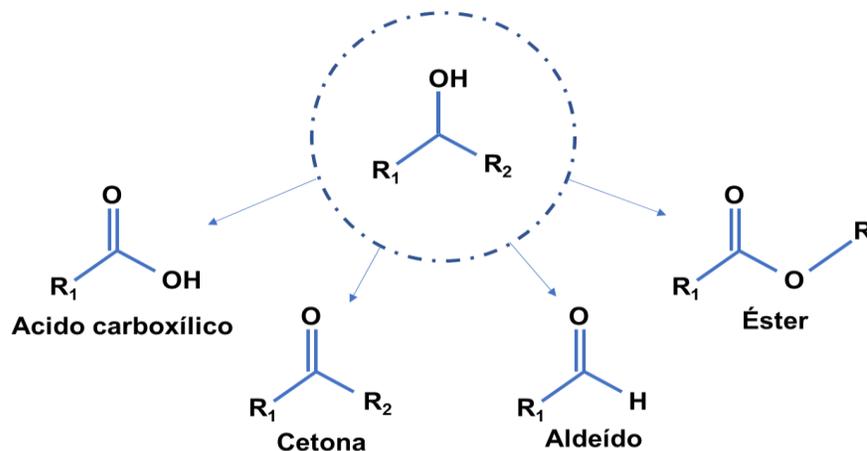


Figura 4. Principais produtos da oxidação de álcoois. R₁ e R₂ denotam grupos orgânicos ou hidrogênio.

Os catalisadores heterogêneos em presença de oxigênio ou peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes chegaram como uma possível solução na oxidação de álcoois (Alqurashi, Al-Shehri e Narasimharao, 2016; Mallat e Baiker, 2004). Embora as pesquisas nesse campo prometam grandes vantagens, como a facilidade de separação e recuperação dos catalisadores e a geração de água como subproduto, apresentam grandes desafios como evitar a lixiviação dos catalisadores para o meio e a desativação dos catalisadores, sendo que a formação de ácidos carboxílicos e seus derivados aceleram a desativação dos catalisadores, já que podem gerar compostos quelantes (Mallat e Baiker, 2004).

Os primeiros trabalhos publicados com ouro na oxidação de álcoois foram feitos por Prati e Rossi, que aplicaram catalisadores nanoparticulado de ouro em dióis (compostos orgânicos que apresentam dois grupos hidroxilas nas suas estruturas) e mostraram que o ouro pode ser empregado como um catalisador sob condições brandas, em contraste com os sistemas que utilizam catalisadores de Pd e Pt. Uma das características particulares desses catalisadores é a alta seletividade para a oxidação de grupos hidroxila primários. Na tabela 1, pode-se observar uma boa atividade dos catalisadores, porém que o suporte e o método de sínteses das NPs, tem um grande impacto na seletividade devido a interação suporte – metal (Prati e Rossi, 1998).

Tabela 1. Influência dos métodos de preparação e suportes na atividade e seletividade de catalisadores de Au com 1% em massa. Adaptação de Pratti e Rossi (Prati e Rossi, 1998).

| Método de preparação | Suporte | Tamanho das partículas de ouro (nm) | TOF^c | % Seletividade para 80% conversão |
|-----------------------------|--------------------------------|--|------------------------|--|
| A | Al ₂ O ₃ | 20 | 117 | 50 |
| B | Al ₂ O ₃ | 8 | 273 | 68 |
| A | Carvão | 12 | 325 | 86 |
| B | Carvão | 7 | 405 | 93 |

Condições de reação: etano-1, 2-diol/Au=1000; NaOH/ etano-1, 2-diol=1; T=343 K; pO₂=300 Kpa; A impregnação seca; B deposição-precipitação.

Bianchi e colaboradores, fizeram a comparação de três metais, Au, Pt e Pd, suportados em carbono para a oxidação de etileno glicol. Observaram (Tabela 2) que o catalisador de Au apresentou a maior conversão (93%) e seletividade para glicolato (98%), refletindo em um TOF de 1000 h⁻¹, dobrando o número de moléculas transformadas por tempo, quando comparado aos outros catalisadores. Vale ressaltar que o catalisador de Au continha somente 1% em massa, enquanto os outros catalisadores tinham 5%.

Tabela 2. Oxidação de etileno glicol para glicolato por catalisadores de metais (Au, Pt, Pd) suportados. Adaptado de Bianchi e Porta (Bianchi, Porta *et al.*, 2000).

| Catalisador | T (K) | TOF (h ⁻¹) | Conversão (%) | Seletividade (%) |
|-------------|-------|------------------------|---------------|------------------|
| 1,0% Au/C | 343 | 1000 | 93 | 98 |
| 5,0% Pd/C | 323 | 500 | 73 | 77 |
| 5,0% Pt/C | 323 | 475 | 67 | 71 |

Condições reacionais: 2 atm O₂; 1000 mol substrato/mol metal; 1 mol NaOH/mol substrato. TOF: Frequência de rotação (do inglês *turnover frequency*).

O mecanismo de oxidação em catalisadores heterogêneos ainda é foco de grande debate na literatura. Entretanto, como representado na **figura 5**, chegou-se a um acordo sobre uma etapa essencial que é realizada pela base e que é largamente aceita. Tal etapa sugere que a base é utilizada para abstrair o primeiro hidrogênio de álcool, ativando assim o substrato e promovendo as demais etapas da oxidação. A interação com suportes de diferentes naturezas químicas também pode promover tal etapa, ou então o uso de co-catalisadores. Porém, em geral, o uso de bases é largamente utilizado (Tsunoyama *et al.*, 2005).

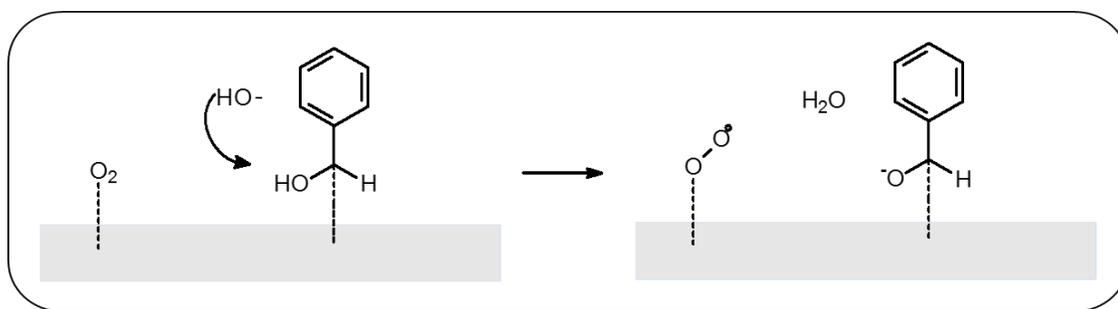


Figura 5. Mecanismo de oxidação de álcoois mostrando a etapa de atuação da base e o estado de transição com as espécies dissociadas adsorvidas na superfície do ouro. (Boudart, 1969; Tsunoyama *et al.*, 2005)

A escolha do suporte catalítico garante um efeito importante na atividade de catalisadores. Em concordância com isso, Edwin e colaboradores (Enache, Knight e Hutchings, 2005) conseguiram mostrar que fazendo a escolha certa de suportes para as NPs de Au, pelo método de co-precipitação (Figura 6), a oxidação do álcool benzílico pode ser bastante atrativa. Em alguns casos, a atividade é bem alta, porém em outros, o catalisador é virtualmente inativo. Assim, ainda existem campos de pesquisa essenciais para o encontro do melhor sistema catalítico e sua aplicação, não somente em álcoois simples, mas em substratos bastante complexos. Tal façanha poderá, em um futuro próximo, permitir que processos de síntese total de compostos orgânicos sejam realizados única e exclusivamente com catálise.

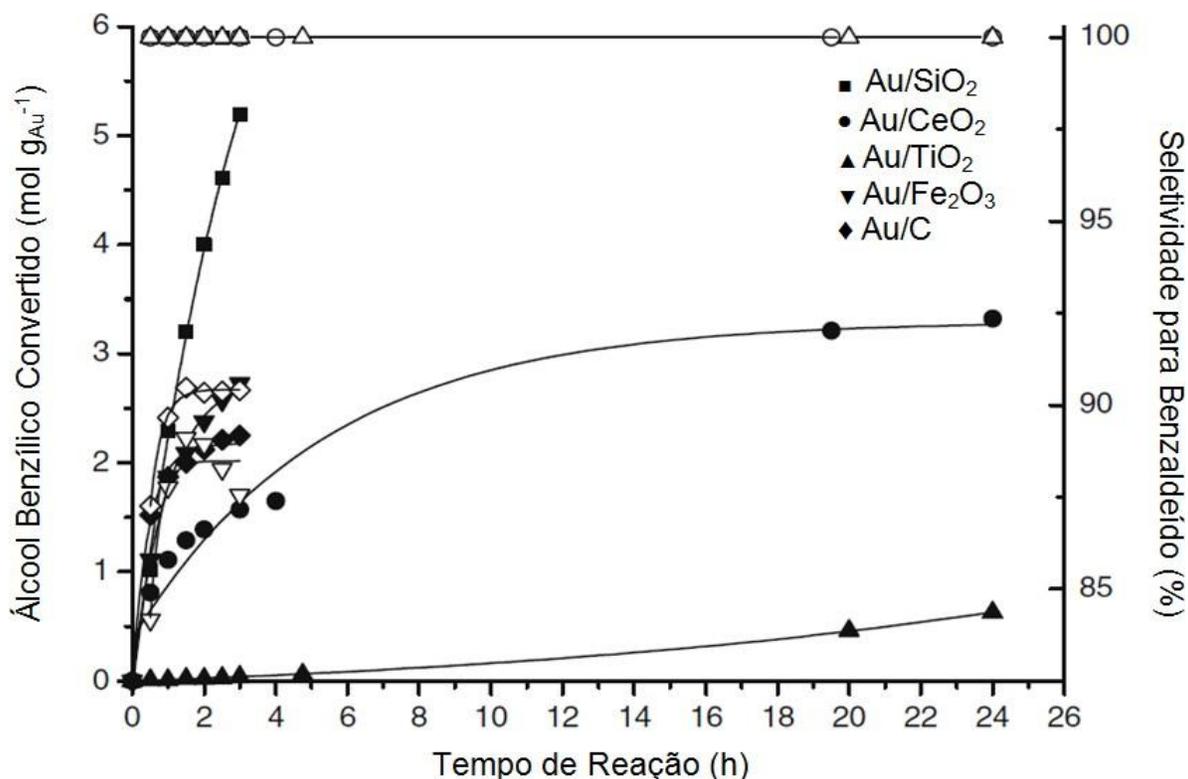


Figura 6. Oxidação do álcool benzílico usando catalisadores de ouro em função do tempo de reação. Conversão – símbolos sólidos. Seletividade – símbolos abertos. Condições: 2 bar O₂, 100 °C (Enache, Knight e Hutchings, 2005).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Sintetizar nanopartículas de Au suportadas em Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 , avaliar a atividade catalítica destes materiais na oxidação do álcool benzílico.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar NPs de Au pelo método de deposição-precipitação com ureia na presença de SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 ;
- Variar condições reacionais, como agitação e temperatura, em busca de melhores atividades e seletividades;
- Avaliar a atividade catalítica de cada catalisador na conversão do álcool benzílico em atmosfera de O_2 ;
- Estudar como os catalisadores se comportam em função do tempo;
- Estudar a capacidade de reutilização dos catalisadores em reações sucessivas de oxidação de álcool benzílico;
- Caracterizar os catalisadores por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) acoplado ao Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), quimissorção de CO, Temperatura Programada de Dessorção (TPD), Temperatura Programada de Redução (TPR), método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Espectroscopia de Absorção Atômica de chama (EAA), e (BJH).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

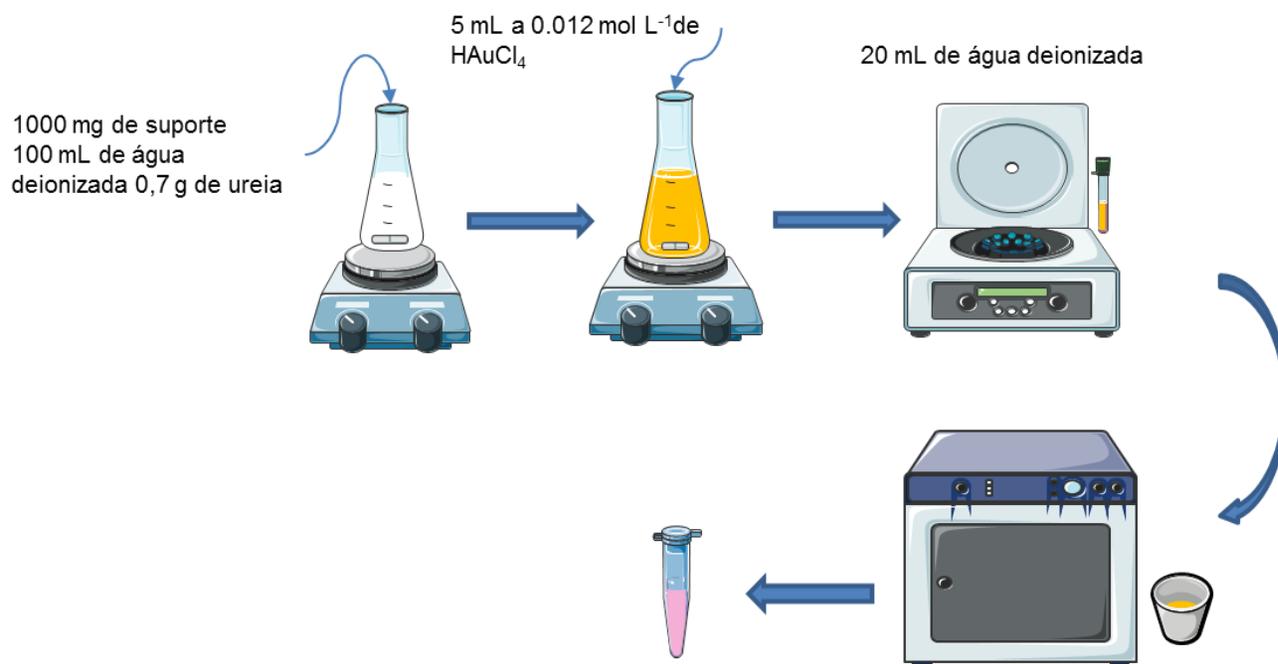
Todos os reagentes aplicados nos estudos aqui reportados foram adquiridos comercialmente. Os reagentes foram produtos químicos de grau analítico, sendo eles: tetracloroaurato triidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Sigma-Aldrich), óxido de titânio(IV) (TiO_2 anatase, 99,7%, Sigma-Aldrich), óxido de alumínio (Al_2O_3 , $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) óxido de silício (SiO_2 , amorfa 99,5%, Sigma-Aldrich), óxido de manganês(IV) (MnO_2 , $\geq 99,99\%$, Sigma-Aldrich), ureia (pó, 99%, Sigma-Aldrich), carbonato de potássio (K_2CO_3 , 99,95%, Sigma-Aldrich), álcool benzílico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, 99,8%, Sigma-Aldrich). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional. Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada (18,2 M).

4.1. Síntese dos catalisadores

O protocolo escolhido para a síntese dos catalisadores foi o de deposição-precipitação com ureia (DPU) (Corma, 2007; Gu et al., 2016), com modificações. O esquema 1, apresenta a sínteses dos catalisadores, foram feitas em um meio contendo 1,0 g do suporte suspenso em 100 mL de água deionizada, sob agitação magnética. Os óxidos escolhidos como suportes para os estudos foram os SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 (adquiridos comercialmente e usados sem nenhuma modificação). O MnO_2 também foi utilizado como suporte, porém apresentou atividades insuficientes; portanto, não foi caracterizado. Especificamente, adicionou-se 0,7 g de ureia à mistura e, após 5 minutos, adicionou-se 5 mL de uma solução aquosa de HAuCl_4 ($0,012 \text{ mol L}^{-1}$) à temperatura ambiente. A mistura foi progressivamente aquecida até $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida nessa temperatura durante 4 h, sempre sob agitação. Após esse período, os sólidos formados foram coletados por centrifugação e lavados três vezes com 20 mL de água e secos em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Como uma etapa final, o material foi calcinado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h em ar usando uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A metodologia DPU foi aplicada usando o AuCl_4^- (aq) como sal precursor de Au e a ureia como agente de precipitação e redução. Por conseguinte, a reação de síntese foi realizada em água e sem a adição de qualquer outro agente estabilizante. Essa etapa

da síntese foi muito importante, visto que o uso de estabilizantes, embora possa ajudar a controlar o tamanho das NPs, pode também bloquear sítios ativos, diminuindo a atividade e a seletividade dos catalisadores propostos.



Esquema 1. Sínteses das Au NPs por DPU e posterior calcinação.

4.2. Métodos de caracterização

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

MEV é uma técnica de caracterização pela qual pode-se observar, explicar e analisar materiais em escala micrométrica ou submicrométrica. É mais vantajoso do que a microscopia ótica, pois atinge aumentos de até 900 000 vezes. Para isso, utiliza como fonte de energia um fino feixe de elétrons ao invés da luz.

O princípio da técnica é justamente detectar os elétrons secundários ou elétrons retroespalhados, que gerarão topografias ou imagens de superfície do material. Os sinais são detectados no momento que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra; os sinais vão mudando toda vez que vai encontrando variações na superfície. Os elétrons secundários ou retroespalhados são produtos das interações elásticas ou inelásticas de elétrons primários com a amostra. Assim, os elétrons retroespalhados são o resultado da ocorrência de ionização de átomos de uma região pouco profunda. Já os elétrons secundários são o produto das energias perdidas durante as interações do primeiro elétron após sair da amostra.

As imagens foram obtidas usando um microscópio de emissão de campo JEOL JSM 6330F, operado a 5 kV. As amostras foram preparadas colocando uma gota de uma suspensão aquosa contendo os catalisadores sobre uma bolacha de silício, seguidas de secagem sob condições ambientes.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de transmissão (MET) e Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS)

Na MET, o feixe de elétrons interage com uma amostra suficientemente fina à medida que a atravessa a amostra é disposta em uma fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. A imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra, em campo claro ou escuro, ou ainda de difração de elétrons, dependendo do modo de operação

do equipamento o MET tem a possibilidade da coleta dos raios X característicos, emprega-se para estudar sua composição elementar através do mapeamento composicional e semi quantitativo - EDS.

Os novos instrumentos de microscopia eletrônica oferecem um grau detalhado de caracterizações estruturais, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas, em diferentes materiais tais como metais, ligas metálicas, cerâmicas, semicondutores, vidros, polímeros, madeira, têxteis, etc.

As imagens foram obtidas usando um microscópio de emissão de campo MET JEOL JEM 2100, operado com tensão de aceleração máxima: 200 kV. As amostras foram preparadas colocando uma gota de uma suspensão aquosa contendo os catalisadores

4.2.3. Temperatura programada de redução (TPR-H₂)

TPR é uma técnica de caracterização de materiais conhecida dentro do conjunto de técnicas termoanalíticas. O perfil de TPR é capaz de fornecer informações sobre a estrutura interna e superficial de um material. Para os catalisadores heterogêneos tem uma alta importância, pois mostra o estudo da superfície do catalisador em condições próximas às reacionais, sem necessidade de vácuo.

O conceito básico da técnica é monitorar a redução de uma amostra sob fluxo de gás redutor (H₂) diluído em gás inerte (N₂ ou Ar). Assim, a temperatura é aumentada gradualmente ao longo do tempo. A sensibilidade dessa técnica é muito alta na presença de espécies redutíveis, tendo sido muito utilizada na caracterização de catalisadores sólidos e suportados. É muito aplicada em estudos de redução de íons e na influência de diferentes suportes em um sistema catalítico, assim como no efeito dos íons dos metais de transição na redutibilidade de óxidos metálicos.

A técnica foi realizada em um instrumento Quantachrome ChemBET-Pulsar equipado com um detector de condutividade térmica. Tipicamente, 0,05 g de um catalisador foi seco sob um fluxo de He a 120 °C durante 1 h e depois esfriado até

temperatura ambiente. Os perfis de H₂-TPR foram obtidos entre 50 e 1100 °C em um fluxo de 10% H₂/N₂, com uma taxa linear de aumento de temperatura de 10 °C min⁻¹.

4.2.4. Temperatura programada de dessorção (TPD-CO)

A técnica de TPD também faz parte do conjunto de técnicas termoanalíticas, assim como o TPR. O TPD-CO, que utiliza CO para a análise em questão, se fundamenta no fenômeno oposto à adsorção, ou seja, é o processo libertação (dessorção) de partículas gasosas que estavam na superfície de um catalisador. Depois da adsorção, o CO permanece na superfície sólida quase indefinidamente, desde que a temperatura seja baixa. No entanto, assim que é feito um aumento de temperatura, a probabilidade de dessorção aumenta.

Os dados foram obtidos em um instrumento Quantachrome ChemBET-Pulsar equipado com um detector de condutividade térmica. A área de Au exposta foi medida por quimissorção de pulso de CO a 50 °C usando um pulso de 5% de CO em ambiente de He. Antes da quimissorção, 0,05 g do catalisador foi pré-tratado a 450 °C sob um fluxo de H₂/N₂ a 10%, com uma taxa de aumento de temperatura linear de 10 °C min⁻¹, mantido a 450 °C por 1h, e depois resfriado até 50 °C. Sequencialmente, a temperatura programada de dessorção foi realizada por aquecimento, sob um fluxo de He de 75 cm³ min⁻¹, entre 50 e 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.2.5. Espectroscopia de absorção atômica de chama (EAA)

A espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. Assim, um espectrômetro de absorção atômica com chama Shimadzu GFA-EX7i (EAA), equipado com um sistema de nebulização pneumática, foi utilizado para as análises de conteúdo metálico. Uma lâmpada catódica de ouro foi usada. Os parâmetros instrumentais e condições experimentais utilizados para a medição de Au pelo EAA foram: comprimento de onda = 242,8 nm; corrente da lâmpada = 5 mA; passagem de banda = 0,7 nm; altura de

observação = 7 mm; caudal de ar = 15 L min⁻¹; caudal de acetileno = 2,0 L min⁻¹; tempo de leitura = 5 s; taxa de fluxo de aspiração do nebulizador = 4 mL min⁻¹.

4.2.6. Determinação de porosidade pelo método de BJH

Barret, Joyner e Halenda propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

As características texturais das matrizes foram determinadas a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio, registradas a -196 °C em um instrumento Autosorb IQ - Quantachrome. As amostras (cerca de 100 mg) foram desgaseificadas durante 2 h a 150 °C antes da análise. O diâmetro meio dos poros foi determinado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir das isotermas de dessorção de N₂

4.2.7. Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A teoria BET considera que os postulados de Langmuir podem ser aplicados a cada camada de adsorção. As forças que atuam na adsorção das multicamadas são as mesmas que agem na condensação de vapores e que apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas, que está em contato direto com a superfície do adsorvente, está ligada por forças de adsorção. Como o campo de atuação destas forças é muito curto, as moléculas das demais camadas não estão adsorvidas, elas têm propriedades do estado líquido.

Áreas de superfície específicas foram determinadas pelo método de BET, a partir da isoterma de adsorção gerada em um intervalo de pressão relativa de $0,07 < P/P_0 < 0,3$.

4.2.8. Calibração dos picos e acompanhamento da reação pelo CG

As análises de cromatografia gasosa foram feitas em um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 com detector de ionização em chama (FID), equipado com uma coluna capilar Rtx-Wax de 30 metros.

As condições operacionais foram otimizadas para a separação dos produtos da reação de oxidação do álcool benzílico através dos seguintes parâmetros: temperatura inicial de 60 °C, constante por 2 min, temperatura final de 200 °C. Taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e fluxo de gás (hélio) de 2,48 mL min⁻¹. As conversões e seletividade foram calculadas comparando as áreas dos picos calibrados com padrão interno (p-xileno). Os picos foram calibrados por comparação do padrão interno com os produtos da reação preparados em soluções de concentração conhecida.

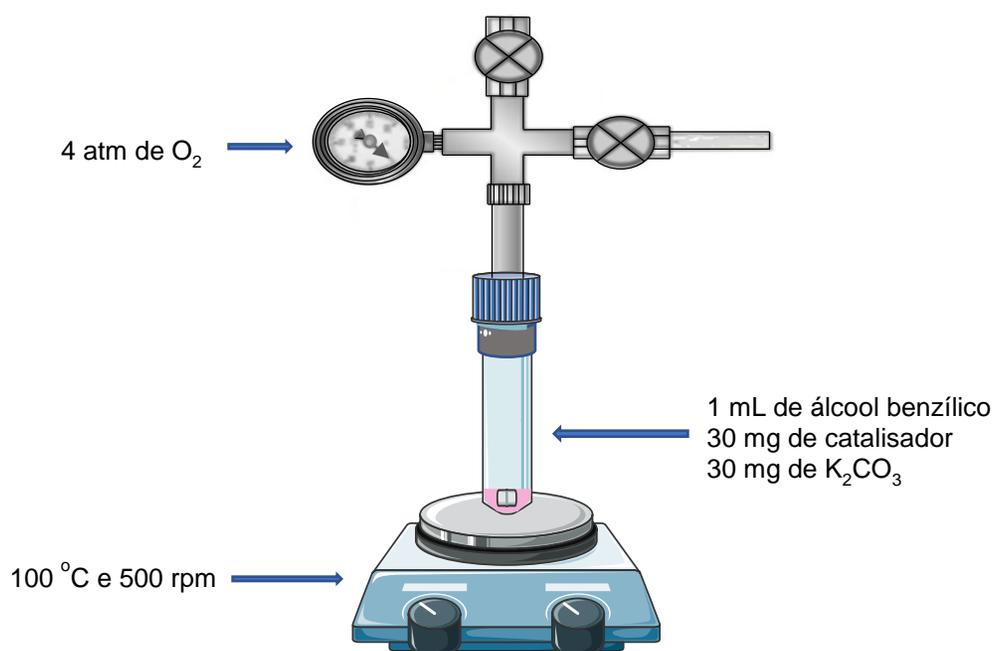
4.3. Testes catalíticos

Depois de obter os catalisadores, foi explorada a capacidade catalítica desses na oxidação verde de álcool benzílico, ou seja, sem utilizar solventes e sob atmosfera de O₂. Esquema 2, na oxidação do álcool benzílico, a presença de uma base é considerada essencial para a abstração do hidrogênio do substrato, para sua ativação (Porta *et al.*, 2000; Prati e Martra, 1999; Prati e Rossi, 1998). Assim, o K₂CO₃ foi escolhido considerando sua notável eficiência com base em estudos anteriores (Abreu, *et al.*, 2018; Ferraz *et al.*, 2016; Patrícia R. Castro *et al.*, 2018). As reações de oxidação foram realizadas em um reator de vidro do tipo Fischer-Porter de 100 mL. O cálculo do TOF (frequência de rotação) foi realizado da seguinte maneira:

$$TOF = \frac{\left(\frac{\text{substrato (mol)}}{\text{metal exposto (mol)}} \times \frac{\text{conversão (\%)}}{100} \right)}{\text{tempo (horas)}}$$

Para cada reação, 30 mg de catalisador (2,6 µmol de Au), 30 mg de base (0,22 mmol de K₂CO₃) e 1 mL álcool benzílico (9,6 mmol) foram utilizados. O reator foi

carregado com 4 atm de O_2 e 100 °C de temperatura, e submetido a agitação magnética de 500 rpm. Um controlador digital (AREC.X Digital - VELP Scientifica) foi utilizado para manter constantes a temperatura e a agitação escolhidas. Normalmente, o tempo de reação foi de 3 horas. Após o tempo de reação desejado, o reator foi resfriado, o oxigênio restante evacuado do reator e o catalisador recuperado por centrifugação. Os produtos resultantes foram analisados por GC usando p-xileno como padrão. O catalisador recuperado foi usado várias vezes e lavado duas vezes com CH_2Cl_2 , duas vezes com água e calcinado a 300 °C para fazer testes reciclagem.



Esquema 2: Condições reacionais para a oxidação de álcool benzílico

4.4. Testes de reuso

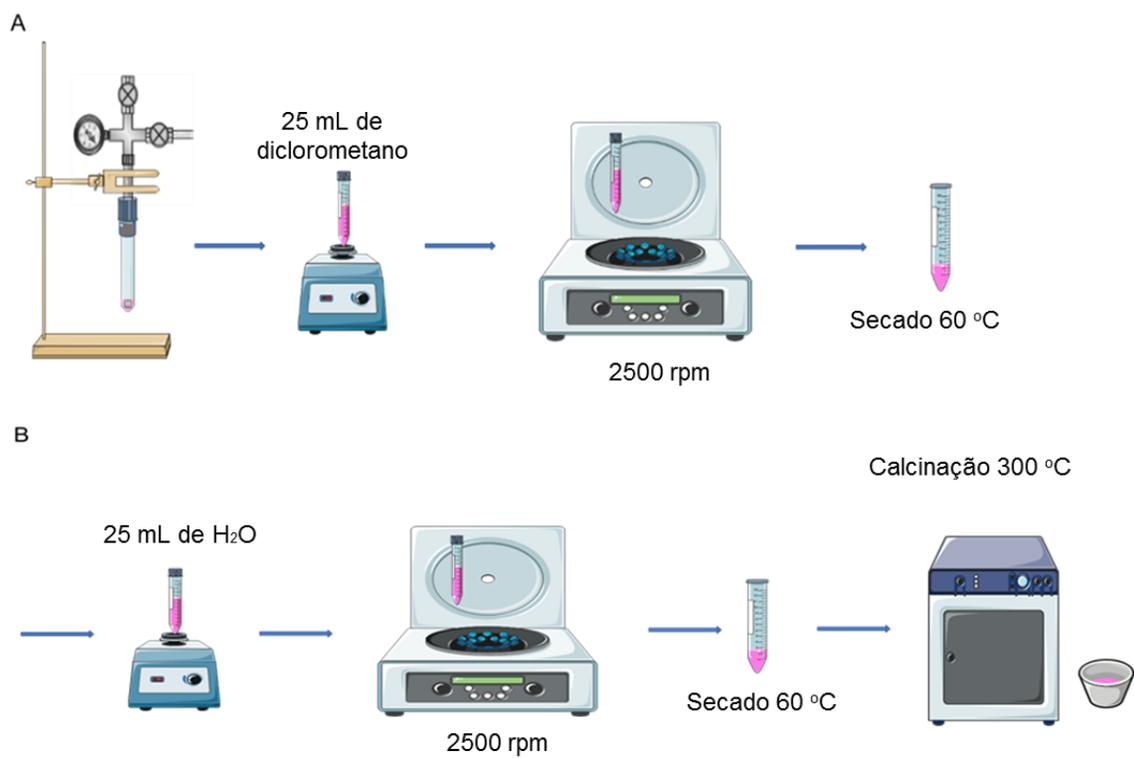
Nessa etapa final do trabalho, é importante destacar o desenvolvimento de uma estratégia para aproveitar e otimizar a quantidade de catalisador usado e reutilizado. Como a reutilização dos catalisadores é fundamental para determinar a estabilidade desses ao longo do tempo, garantiu-se a recuperação do catalisador sem perdas significativa durante as lavagens, que foram feitas para evitar possível envenenamento

dos sítios ativos do catalisador. No esquema 3, observa-se um diagrama geral da maneira efetiva que foi realizada para recuperar a maior quantidade de catalisador depois de uma reação.

A seção A no esquema 3, se apresenta uma sequência de passos fundamentais; a primeira coisa que foi feita foi dobrar as quantidades de catalisador, base e álcool benzílico. Dessa maneira, garantiu-se as relações sub-estequiométricas e deu-se lugar ao início da reação. Deixou-se esfriar o reator a temperatura ambiente, permitindo a precipitação do catalisador. Tomou-se a amostra dos produtos obtidos para posterior análise no CG. Então, adicionou-se 12,5 mL de diclorometano no reator com agitação no vortex por 5 min, para eliminar restos de material orgânico, e colocou-se no tubo de centrifuga para, depois, centrifugar à 2500 rpm por 5 min. Esse passo foi feito duas vezes. Depois deixou-se por 5 minutos na estufa à 60 °C, permitindo a evaporação total do diclorometano.

A seção B no esquema 3, se apresenta a seguinte serie de passos: nessa parte, tomou-se o catalisador livre de material orgânico e diclorometano para ser lavado com 12,5 mL de água e agitou-se no vortex por 5 min para solubilizar a maior quantidade de base presente no catalisador. Em seguida, centrifugou-se o material à 2500 rpm por 5 min, duas vezes. Deixou-se na estufa por 5 min para evaporar a maior quantidade de água, permitindo que o catalisador fosse depositado no cadinho sem grudar. Por último, o material foi calcinado a 300 °C durante 3 h, com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto. Assim, cada lavagem ocasionou uma perda de no máximo 5 mg de catalisador.

Esse procedimento evidencia que podemos trabalhar com pequenas quantidades de catalisador, mantendo a maior parte desse por pelo menos cinco ciclos.



Esquema 3. Metodologia para a lavagem dos catalisadores após da reação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse trabalho foi dividido em duas etapas de estudos, conforme descrito a seguir:

- A primeira etapa apresenta a síntese dos catalisadores e os resultados das caracterizações das NPs de Au (feitas por metodologia DPU) suportadas em três óxidos distintos (Barrios *et al.*, 2016);
- Na segunda etapa têm-se os resultados dos testes catalíticos em oxidação do álcool benzílico.

5.1. Caracterizações

Depois de obter os catalisadores como primeira etapa da pesquisa foi feita a caracterização dos materiais, desta maneira se precisa de caracterizar os catalisadores por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) acoplado ao Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), quimissorção de CO, temperatura programada de dessorção (TPD), temperatura programada de redução (TPR), método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e espectroscopia de absorção atômica (EAA), e análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BJH).

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras sintetizadas foi investigada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 7, mostra imagens de MEV dos catalisadores suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 e as suas respectivas distribuições de tamanho.

Obteve-se três catalisadores, o $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 7A), o Au/SiO_2 (Figura 7B), e o Au/TiO_2 (Figura 7C). É possível observar boas interações Au-suporte em todos os catalisadores, sem aparente aglomeração das NPs de Au. Testes realizados em EAA mostraram valores de carga metálica próximos aos de interesse, como será discutido a seguir, corroborando a ideia de que houve boa interação do metal com o suporte em todos os sistemas sintetizados.

A Figura 7, mostra também os histogramas de distribuição de tamanhos para as nanopartículas de Au suportados em Al_2O_3 (Figura 7D), SiO_2 (Figura 7E), e TiO_2 (Figura 7F). Eles apresentaram tamanhos de NPs semelhantes; assim, temos $5,56 \pm 2,08$ para Au/ SiO_2 , $4,70 \pm 1,39$ nm para Au/ Al_2O_3 e $4,94 \pm 1,37$ nm para Au/ TiO_2 , indicando que o procedimento empregado levou à formação de nanopartículas suportadas com boa homogeneidade, exibindo formas esféricas reprodutíveis, com tamanhos similares aos observados na literatura para catalisadores sintetizados por DPU (Zanella, Delannoy e Louis, 2005). A distribuição de tamanhos pôde ser descrita por uma função log-normal para os três catalisadores, havendo cobertura uniforme sobre toda a extensão dos suportes, sem aglomerações. Essas características são muito importantes para aplicações catalíticas, uma vez que a aglomeração leva a uma diminuição da área superficial das NPs e, portanto, à perda de desempenho catalítico em termos de atividade e seletividade.

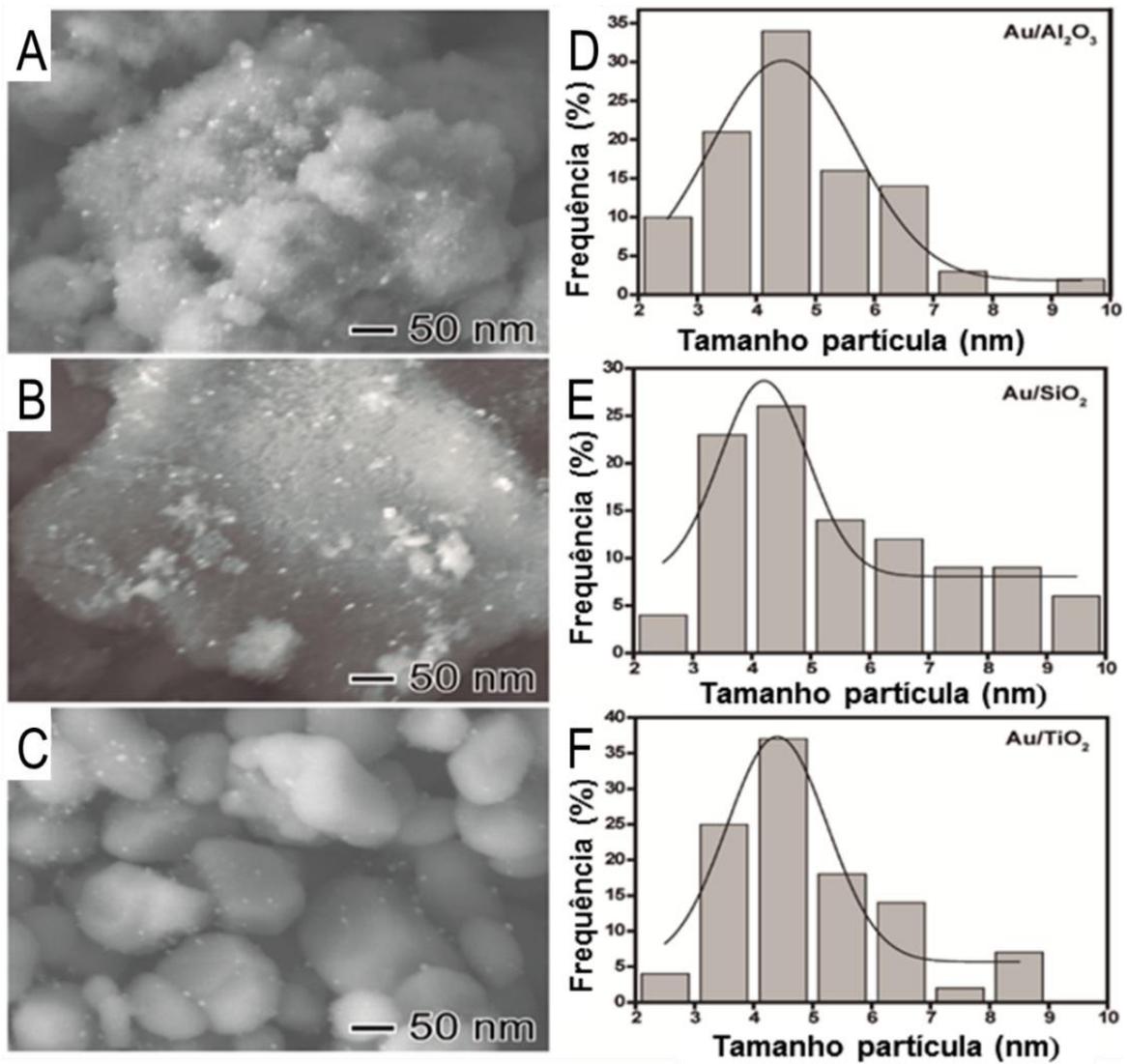


Figura 7. Imagens de MEV representativas dos catalisadores (A) Au/Al₂O₃, (B) Au/SiO₂ e (C) Au/TiO₂. E suas respectivas distribuições de tamanho, (D) Au/Al₂O₃, (E) Au/SiO₂ e (F) Au/TiO₂.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS)

Para obter mais informações sobre esse assunto, imagens de mapeamento químico, MET-EDS, foram obtidas para os três catalisadores, como observado na Figura 8. Os mapeamentos individuais de Al, Si e Ti são mostrados na Figura 8B, E, H, respectivamente, enquanto os mapas para as NPs de Au dos catalisadores Au/Al₂O₃, Au/SiO₂ e Au/TiO₂ são mostrados na Figura 8C, F e I, respectivamente. Curiosamente, apenas o Au/SiO₂ apresentou algum grau de agregação, o que não ficou claro nas imagens do MEV.

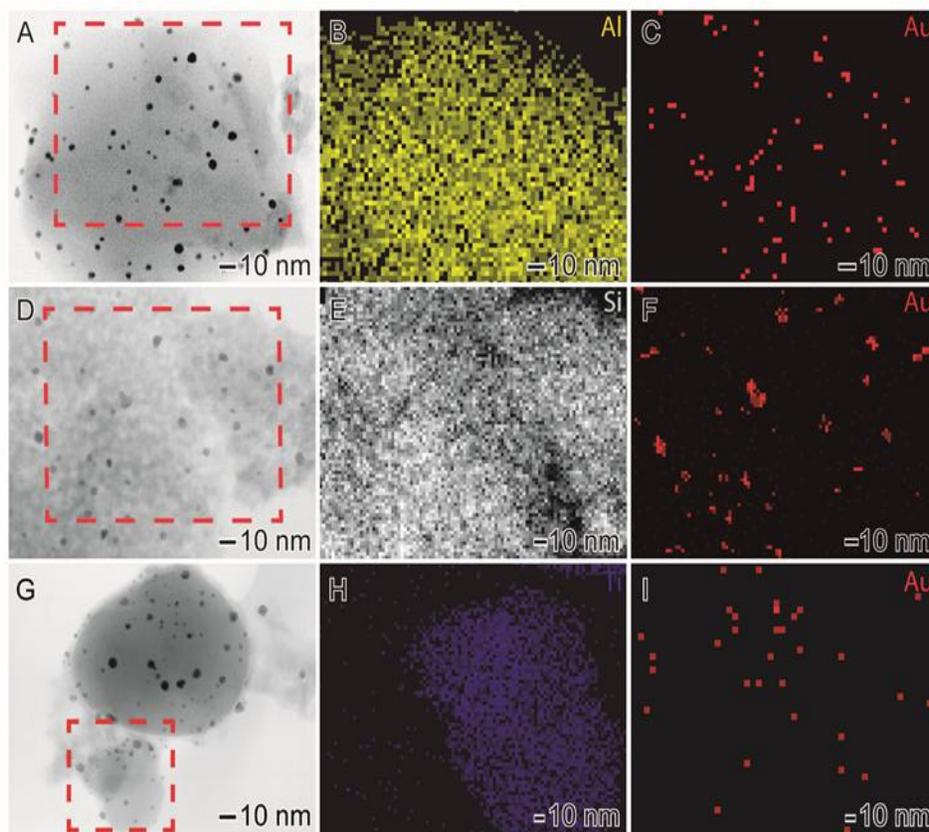


Figura 8. Imagens MET-EDS representativas de Au/Al₂O₃ (A-B-C), Au/SiO₂ (D-E-F) e Au/TiO₂ (G-H-I)

5.1.3. Temperatura Programada de Redução (TPR)

Os catalisadores foram analisados por temperatura programada de redução (TPR) com hidrogénio (H_2), como mostrado na Figura 9. O processo foi realizado nos materiais antes e após a impregnação do metal. Assim, tem-se um comparativo entre os suportes comerciais puros e depois da deposição das NPs de Au e do processo térmico (calcinação).

Apenas o Al_2O_3 (Figura 9A) mostrou uma ausência de picos relacionados com o consumo de H_2 , o que indica que não houve processos de redução na faixa de temperatura empregada nas análises (Dimas-Rivera *et al.*, 2014; Oliveira, Bitencourt e Passos, 2013; Souza *et al.*, 2011). Sendo assim, o material já encontrava-se reduzido antes do processo de síntese do catalisador. Por outro lado, tanto o SiO_2 (Figura 9B) como o TiO_2 (Figura 9C) apresentaram picos atribuídos às suas reduções (Ke *et al.*, 2014; Rodrigues *et al.*, 2016; Steen *et al.*, 1996). Mais especificamente, o SiO_2 exibiu um ombro centrado a 800 °C e um pico intenso de H_2 centrado em 985 °C. O TiO_2 apresentou dois picos intensos em 685 e 1009 °C, com um ombro em 814 °C. Após a deposição das NPs de Au sobre o suporte Al_2O_3 , esse manteve o perfil visto anteriormente, sem consumo de H_2 . No entanto, para suportes SiO_2 e TiO_2 , após a imobilização do Au e o tratamento térmico, os sinais desapareceram, sugerindo uma interação efetiva entre as NPs e o suporte. Propõe-se que tais eventos possam estar relacionados com a supressão da adsorção de hidrogênio sobre tais suportes, originada a partir da migração dos óxidos metálicos parcialmente reduzidos para superfície das NPs por difusão térmica (Yoshitake e Iwasawa, 1992).

Tais resultados são extremamente importantes em catálise, podendo aumentar as atividades catalíticas como consequência de interações metal-suporte mais efetivas, corroborando com o que já foi exposto anteriormente, com a visualização das microscopias e com a análise de absorção atômica, que será ainda discutida com detalhes mais a frente (Carrasco *et al.*, 2015; Fang *et al.*, 2015; Lunkenbein *et al.*, 2015; Perini *et al.*, 2015; Silva, da *et al.*, 2017).

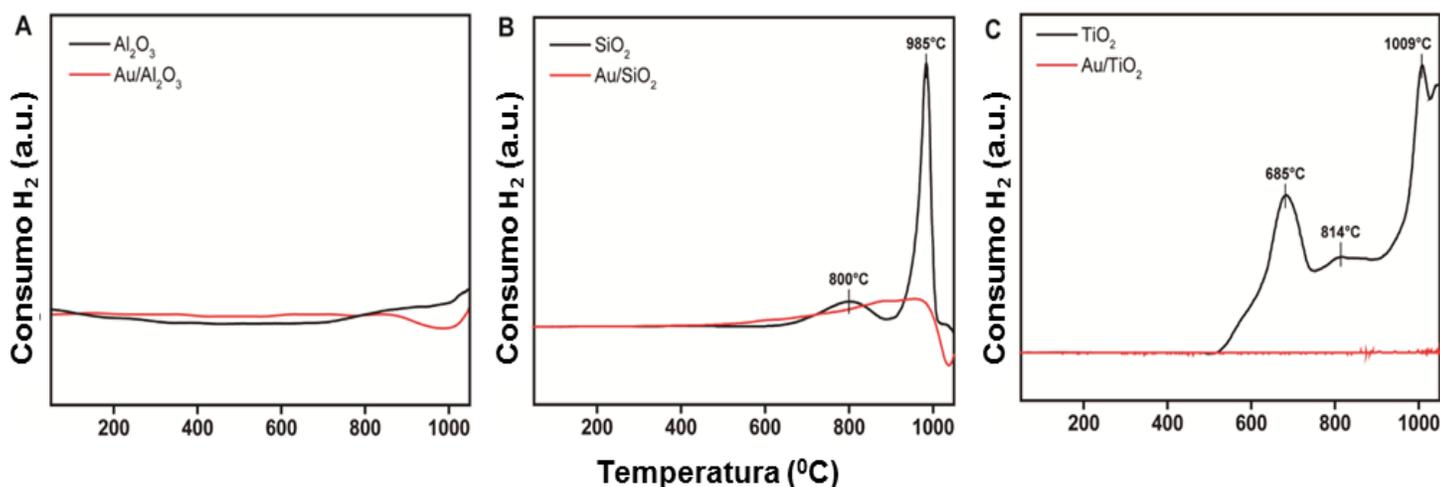


Figura 9. Perfis de TPR-H₂ dos catalisadores de Au e seus suportes: A) Au/Al₂O₃ e Al₂O₃; B) Au/SiO₂ e SiO₂; e C) Au/TiO₂ e TiO₂.

5.1.4. Temperatura Programada de Dessorção (TPD)

A técnica de dessorção programada por temperatura pode trazer algumas percepções sobre as propriedades ácido/base dos catalisadores. Em temperaturas mais altas, os fenômenos de adsorção ocorreram em sítios ácidos mais fortes, e não em locais mais fracos, quando se utilizam moléculas de sonda, enquanto que as adsorções aleatórias ocorrem em locais fracos e fortes a baixas temperaturas (Today, Universit e Universit, 1998). Portanto, a temperatura programada de dessorção com CO (CO-TPD) (Figura 10), foi empregada nos catalisadores a fim de investigar as suas propriedades ácidas, pela temperatura e intensidade do pico de dessorção do CO. Este método mantém sua validade para superfícies hidroxiladas, uma vez que a molécula da sonda de CO é uma base de Lewis muito fraca que, sob as condições de análise, fornece informações sobre os sítios ácidos dos catalisadores (Today, Universit e Universit, 1998).

Conforme observado na figura 10, a temperatura de dessorção das três amostras varia consideravelmente, indicando diferentes energias de interação com os catalisadores. Os resultados sugerem não apenas diferentes estruturas adotadas pelo CO em superfícies de Au, mas também diferentes energias de adsorção com as

superfícies hidroxiladas dos suportes (diferentes aquecimentos de adsorção). Embora ambos os fenômenos ocorram simultaneamente, a alta afinidade do CO com espécies de ouro sugere que a acidez está mais relacionada aos NPs de Au, com algum grau de interação com os suportes.

Foi observado que todos os catalisadores apresentam sítios ácidos, porém com forças ácidas distintas. Aqui, a ordem de acidez pareceu diminuir como se segue: $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Au}/\text{SiO}_2 > \text{Au}/\text{TiO}_2$. Essas diferenças podem diretamente afetar a atividade catalítica de um determinado sistema e, de fato, foram importantes para explicar a performance dos catalisadores estudados nesse trabalho.

Curiosamente, a acidez das espécies de ouro acompanhou a ordem de acidez dos seus respectivos suportes, mais uma vez corroborando a forte interação entre o metal e os suportes óxidos (Ke *et al.*, 2014).

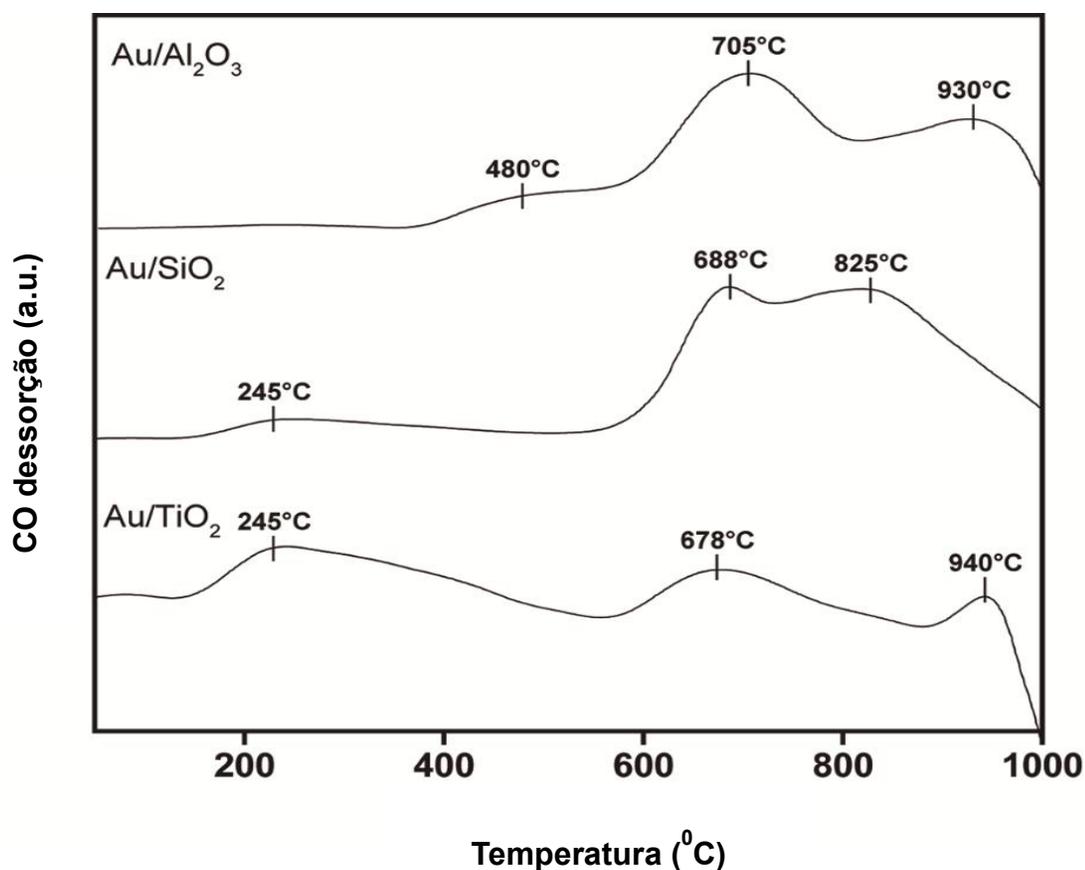


Figura 10. Perfis de CO-TPD dos catalisadores de Au: $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Au/SiO_2 e Au/TiO_2 .

5.1.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os dados obtidos pelo XPS, podem lançar alguma luz sobre a oxidação do metal figura 11. O teor de ouro superficial e o estado eletrônico dos catalisadores foram caracterizados e as energias de ligação sugeriram espécies Au^0 para os três catalisadores. Especificamente, as energias de ligação das linhas $\text{Au}^0 4f_{5/2}$ foram 87,4 eV, 87,4 e 89,4 eV para Au/SiO_2 , Au/TiO_2 e $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. As energias de ligação das linhas $\text{Au} (0) 4f_{7/2}$ também foram observadas para os catalisadores e foram as seguintes: 83,8, 83,8 e 85,6 eV para Au/SiO_2 , Au/TiO_2 e $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Como a energia de ligação da linha $\text{Au}^0 4f_{7/2}$ para ouro mássico (*bulk*) é geralmente relatada em 84,0 eV (Roduner, 2014), a análise XPS sugeriu uma interação mais forte entre Au e Al_2O_3 do que a observada entre o ouro e os outros suportes.

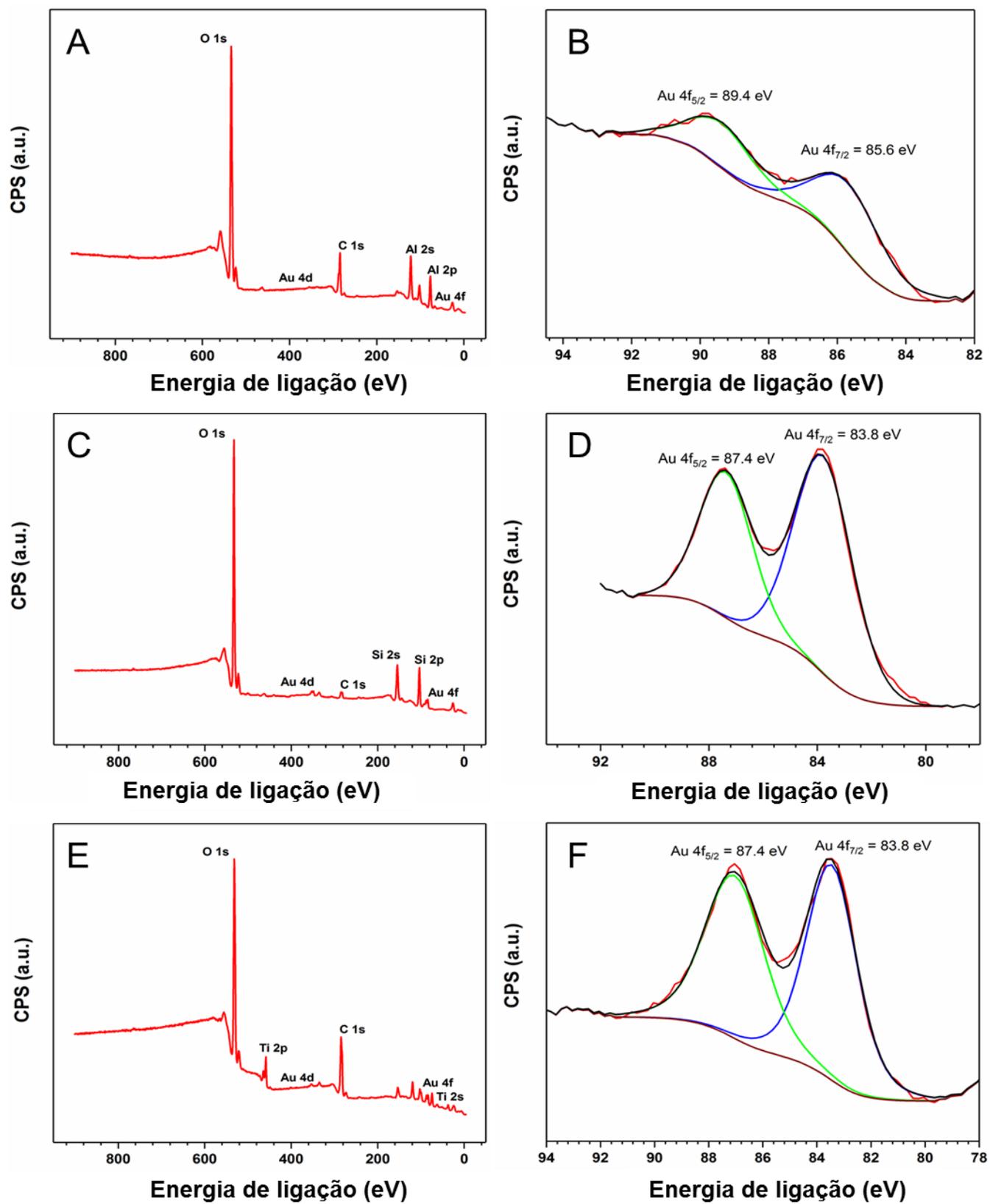


Figura 11. Análise XPS para Au/Al₂O₃ (A-B), Au/SiO₂ (C-D) e Au/TiO₂ (E-F)

5.1.6. Espectrometria de absorção atômica com chama (EAA), área superficial, sítios ativos e porosidade

A porcentagem de ouro sobre os suportes foi determinada por EAA Tabela 3 e correspondeu a 1,70, 1,76, e 1,72 para Au/Al₂O₃, Au/SiO₂, e Au/TiO₂, respectivamente. Curiosamente, todos os catalisadores apresentaram cargas metálica similares, que corresponderam à aproximadamente a quantidade de AuCl₄⁻ existente em solução. O número correspondente de sítios de Au expostos na superfície do catalisador foi determinado por quimisorção de CO. Tabela 3, os resultados mostraram o seguinte: 18,5, 28,8 e 44,4 μmol por grama de catalisador de Au/Al₂O₃, Au/SiO₂, e Au/TiO₂, respectivamente.

Apesar dos tamanhos e carga semelhantes de metal, foram observadas diferenças significativas no número de sítios ativos de Au entre os catalisadores. Esse comportamento pode estar associado à magnitude das interações metal-suporte, nas quais as NPs metálicas interagem de maneira diferente com cada óxido metálico. Como resultado, o nível de adesão de um metal sobre a superfície das estruturas de óxido (como uma função do grau de interação) conduz a diferentes proporções de NPs ligadas ao suporte e, por conseguinte, não ficando disponíveis para o processo catalítico (Chang *et al.*, 2010; Yoshitake e Iwasawa, 1992). As áreas superficiais específicas para os materiais obtidos por BET são também apresentados na tabela 3. Todos os valores das áreas dos catalisadores foram semelhantes aos obtidos quando comparamos com os óxidos comerciais antes da deposição do metal.

Tabela 3. Porcentagens em massa, área de superfície e número de sítios ativos dos catalisadores e tamanho do poro de: Au/Al₂O₃, Au/SiO₂ e Au/TiO₂.

| Catalisador | Área superficial (m ² g ⁻¹) | Porcentagem em massa Au (% de Au) | Sítios ativos (μmol Au g ⁻¹ de suporte) | Tamanho de poros (nm) |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------|
| Au/Al ₂ O ₃ | 92 (111) * | 1,70 | 18,5 | 31,5 |
| Au/SiO ₂ | 150 (155) * | 1,76 | 28,8 | 56,5 |
| Au/TiO ₂ | 50 (51) * | 1,72 | 44,4 | 42,5 |

* Valores relativos aos suportes puros comerciais antes da adição de Au.

5.2. Otimização da reação oxidativa do álcool benzílico

Para a otimização da reação oxidativa do álcool benzílico, foram feitas reações em triplicata dos experimentos que influenciaram a atividade e seletividade dos catalisadores. Em um primeiro momento, se realizaram testes de variação da quantidade de K₂CO₃ e no segundo momento a mudança de temperatura e agitação.

5.2.7. Testes de menor quantidade de K₂CO₃

Para otimizar o desempenho catalítico do sistema oxidativo em questão, foi feita uma série de experimentos baseados na conversão do álcool benzílico e na seletividade dos produtos. Nessa primeira parte, como se apresenta na Tabela 4, os testes de determinação da quantidade mínima de base necessária para retirar o primeiro hidrogênio do álcool foram realizados e comparados com os testes feitos por alguns autores (Oliveira, Kiyohara e Rossi, 2009; Tsunoyama *et al.*, 2005).

De acordo com a literatura, notamos que as quantidades de base necessárias para ativar os catalisadores de ouro suportados foram altas. Assim, otimizar esse parâmetro já torna-se um dado bastante interessante para qualquer sistema catalítico (Oliveira, Kiyohara e Rossi, 2009). A mudança da quantidade de base teve um efeito

significativo no desempenho dos catalisadores. O material Au/SiO₂ (entradas 1 e 2), teve uma queda de praticamente 50% na sua conversão inicial, e uma variação na seletividade. Os catalisadores Au/TiO₂ (entradas 3, 4 e 5) e Au/Al₂O₃ (entradas 6, 7 e 8) apresentaram quedas de quase cinco vezes na sua conversão inicial, com efeitos na seletividade. Percebe-se que diminuir a quantidade de base para os catalisadores Au/SiO₂ e Au/Al₂O₃ foi deletéria para a seletividade do benzaldeído. Já para o catalisador Au/TiO₂, a menor quantidade de base propiciou maior seletividade para o produto parcialmente oxidado. Tais efeitos mostram, mais uma vez, que a influência do suporte pode ser decisiva nos produtos obtidos. O catalisador Au/MnO₂ (entrada 9) não apresentou boa atividade, razão pela qual não foi estudado em testes posteriores.

Tabela 4. Determinação da influência da base K₂CO₃ nos catalisadores Au/SiO₂, Au/TiO₂, Au/Al₂O₃ e Au/MnO₂ sob 4 atm de O₂, 100 °C e 200 rpm.

| Entrada | Catalisador | K ₂ CO ₃ (mmol) | Conversão (%) | Seletividade | |
|---------|-----------------------------------|--|------------------|--------------|----------------|
| | | | | Benzaldeído | Ácido benzoico |
| 1 | Au/SiO ₂ | 0,22 | 37,09 | 54,02 | 45,97 |
| 2 | Au/SiO ₂ | 0,11 | 19,37 | 43,37 | 56,62 |
| 3 | Au/TiO ₂ | 0,22 | 56,18 | 59,04 | 40,95 |
| 4 | Au/TiO ₂ | 0,11 | 10,85 | 65,05 | 34,94 |
| 5 | Au/TiO ₂ | 0 | 0,49 | 97,54 | 2,45 |
| 6 | Au/Al ₂ O ₃ | 0,22 | 63,6 | 32,09 | 67,9 |
| 7 | Au/Al ₂ O ₃ | 0,11 | 13,67 | 23,86 | 76,13 |
| 8 | Au/Al ₂ O ₃ | 0 | 0,52 | 58,98 | 41,01 |
| 9 | Au/MnO ₂ | 0,22 | 8,2 | 51,48 | 48,51 |

5.2.8. Variação das condições reacionais, como agitação e temperatura, em busca de melhores atividades e seletividades

Como triagem inicial, na Tabela 5, os catalisadores foram utilizados para reações de oxidação sob duas temperaturas. Embora a mudança de temperatura de 80 para 100 °C não tenha efeito significativo no desempenho do catalisador Au/SiO₂ (Entradas 1 e 2), houve uma influência notável na atividade do catalisador Au/TiO₂ (Entradas 4 e 5) e do catalisador Au/Al₂O₃ (Entradas 7 e 8). Além disso, com exceção do catalisador Au/SiO₂, o aumento da temperatura apresentou uma melhora na seletividade do ácido benzoico. Foi bastante inesperado que o Au/Al₂O₃ foi o catalisador mais ativo e seletivo a 100 °C (Entrada 8), uma vez que apresenta a maior acidez do conjunto e o menor número de sítios superficiais de Au. Isso porque espera-se que maiores basicidades promovam maiores atividades, visto o discutido anteriormente com relação à abstração de hidrogênio do substrato.

Entretanto, na mesma temperatura, a atividade observada do catalisador Au/TiO₂ (Entrada 5) pode ser explicada pelo maior número de sítios superficiais de Au, mesmo considerando sua menor área superficial total. O comportamento observado para o catalisador Au/SiO₂ é de alguma forma esperado, uma vez que apresenta a maior área superficial e um número intermediário de sítios superficiais de Au. As mesmas tendências não foram observadas a 80 °C. Assim, parece que a pequena quantidade de base usada requer temperaturas mais altas para ser eficaz. Quando a velocidade de agitação foi aumentada de 200 rpm para 500 rpm, melhorias significativas na atividade e na seletividade dos catalisadores foram observadas (Entradas 3, 6 e 9), o que pode estar associado a problemas de transferência de massa superados com o aumento do nível de agitação. A partir desses resultados, a temperatura de 100 °C e a velocidade de agitação de 500 rpm foram escolhidas para experiências posteriores.

Tabela 5. Oxidação do álcool benzílico promovida pelos catalisadores Au/TiO₂, Au/SiO₂ e Au/Al₂O₃ na presença de K₂CO₃ (0,22 mmol), realizado em meio não aquoso.

| Entrada | Catalisador | Temperatura (°C) | rpm | Conversão (%) | Seletividade (%) | |
|---------|-----------------------------------|------------------|-----|---------------|------------------|----------------|
| | | | | | Benzaldeído | Ácido benzoico |
| 1 | Au/SiO ₂ | 80 | 200 | 36,06 | 39,99 | 60,01 |
| 2 | Au/SiO ₂ | 100 | 200 | 37,09 | 54,02 | 45,97 |
| 3 | Au/SiO ₂ | 100 | 500 | 56,17 | 29,03 | 70,97 |
| 4 | Au/TiO ₂ | 80 | 200 | 9,10 | 75,97 | 24,02 |
| 5 | Au/TiO ₂ | 100 | 200 | 56,18 | 59,04 | 40,96 |
| 6 | Au/TiO ₂ | 100 | 500 | 63,45 | 32,22 | 67,78 |
| 7 | Au/Al ₂ O ₃ | 80 | 200 | 13,25 | 55,05 | 44,95 |
| 8 | Au/Al ₂ O ₃ | 100 | 200 | 63,6 | 32,09 | 67,90 |
| 9 | Au/Al ₂ O ₃ | 100 | 500 | 76,63 | 22,86 | 77,13 |

5.2.9. Estudo da cinética na reação de oxidação de álcool benzílico

Logo após ter otimizado o sistema catalítico em questão, foram realizados experimentos de controle, empregando os suportes comerciais puros (Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂) sem o metal imobilizado (reação em branco) (Figura 12A). Essa etapa é muito importante, pois mostra qual é o efeito somente do suporte na reação. Além disso, mostra como o substrato se comporta nas mesmas condições experimentais, mas sem o catalisador propriamente dito. Sabe-se que o álcool benzílico, somente sob calor e atmosfera de O₂, pode gerar os produtos de sua oxidação, mesmo sem catalisador. Entretanto, o catalisador age como um acceptor de radicais livres (Mardur e Gokavi, 2010; Sharma, Kaur e Shah, 2016b), auxiliando na seletividade e, portanto, o suporte pode auxiliar esse processo. Assim, a reação em branco deve ser sempre realizada.

Assim a figura 12A, mostra que a presença de todos os suportes comerciais puros e sem o Au não promovem oxidação significativa de álcool benzílico em 7 horas de reação a 100 °C.

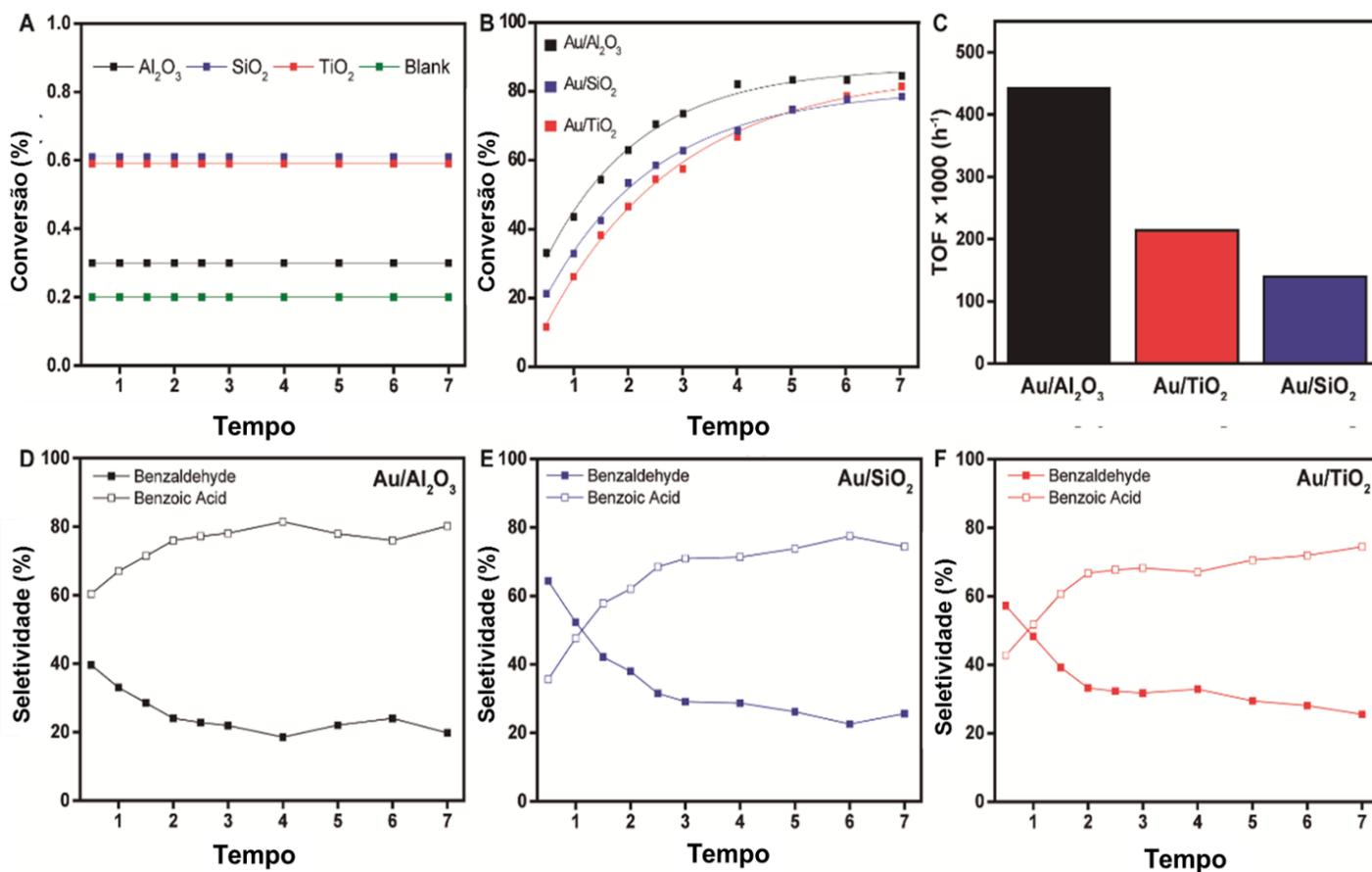


Figura 12. Perfis de conversão em função do tempo para (A) suportes comerciais puros e sem qualquer catalisador e (B) catalisadores Au/Al₂O₃, Au/TiO₂ e Au/SiO₂. C) Cálculos dos valores TOF para os catalisadores Au/Al₂O₃, Au/TiO₂ e Au/SiO₂. Seletividades na oxidação do álcool benzílico catalisado por (D) Au/Al₂O₃, (E) Au/SiO₂ e (F) Au/TiO₂.

A Figura 12B mostra as percentagens de conversão do álcool benzílico em função do tempo para Au/Al₂O₃ (traço preto), Au/SiO₂ (traço azul) e Au/TiO₂ (traço vermelho). É importante notar que todos os materiais à base de Au não apresentaram períodos de

indução pronunciados, uma vez que após 0,5 h todos os catalisadores foram capazes de converter o substrato. Isso sugere que os sítios ativos estavam disponíveis desde o início, o que corrobora com as análises de TPR que mostraram NPs metálicas de Au formadas com sucesso durante a etapa de síntese (Ke *et al.*, 2014). Em termos de perfis de conversão em função do tempo, apenas pequenas diferenças foram observadas, em que os valores de conversão do álcool benzílico durante todo o período de reação não apresentaram grandes variações entre si. Aqui, para todos os catalisadores, foram observados perfis semelhantes após 7 horas de reação com a atividade essencialmente estacionária até 24 horas. A atividade estacionária não pode ser sugerida como desativação, mas pode ser proposta como falta de sítios ativos disponíveis devido a fortes absorções do substrato/produtos ou pequena quantidade de base (Roduner, 2014). Testes com mais base apresentaram o mesmo perfil, o que nos permite sugerir que as absorções são fortes na superfície dos catalisadores. No entanto, quando a atividade catalítica é analisada TOF, uma medida mais robusta e precisa da atividade catalítica calculada usando os dados de quimisorção de CO, podemos observar diferenças significativas nos desempenhos catalíticos entre os catalisadores investigados. Mais especificamente, o catalisador Au/Al₂O₃ apresentou um TOF de 443.624 h⁻¹ a 100 °C, que é o maior TOF observado para o conjunto, uma vez que os catalisadores Au/TiO₂ e Au/SiO₂ apresentaram TOFs de 213.850 e 139.480 h⁻¹, respectivamente.

A tendência observada pode ser associada como uma combinação da contribuição da natureza do suporte e do número de sítios ativos disponíveis para promover o processo catalítico. Nesse caso, o Au/Al₂O₃ apresentou o menor valor da área de superfície metálica (18,5 μmol g⁻¹ de metal). Assim, a influência do suporte se destacou em relação ao número de sítios metálicos de superfície. A reconhecida acidez do Al₂O₃ pode contribuir fortemente para o aumento da atividade catalítica das NPs de Au em sua superfície (Ntho *et al.*, 2013). Por outro lado, entre os suportes com níveis de acidez semelhantes, o efeito do número de sítios ativos foi o fator determinante no aumento da atividade catalítica, em que o TiO₂ apresentou maior atividade em relação ao SiO₂, em função da sua maior concentração de átomos de superfície de Au (44,4 e 28,8 μmol g⁻¹ metal para Au/TiO₂ e Au/SiO₂, respectivamente). Nossos resultados

demonstraram que o catalisador de Au/Al₂O₃ foi o melhor para as sínteses propostas, o que é bastante inesperado, de acordo com a literatura (Helwani *et al.*, 2009; Ke *et al.*, 2014; Saavedra, Pursell e Chandler, 2018; Yang *et al.*, 2016), que tende a apresentar melhores resultados usando catalisadores de TiO₂.

5.3. Avaliação de reutilização dos catalisadores

Todos os catalisadores investigados puderam ser recuperados da suspensão final da reação de oxidação, por centrifugação, e reutilizados na mesma reação após lavagem com CH₂Cl₂ e água e calcinação a 300 °C. Como mostrado na figura 13, todas as amostras podem ser reutilizadas por cinco ciclos de reação sem grande perda de atividade e seletividade, indicando sua boa estabilidade em relação à oxidação do álcool benzílico. Mais especificamente, Au/Al₂O₃ foi o mais estável entre os catalisadores, sem perda significativa de desempenho e seletividade após 5 ciclos, seguido por Au/TiO₂ com quatro ciclos de estabilidade e Au/SiO₂, que perdeu atividade mais significativamente após três ciclos.

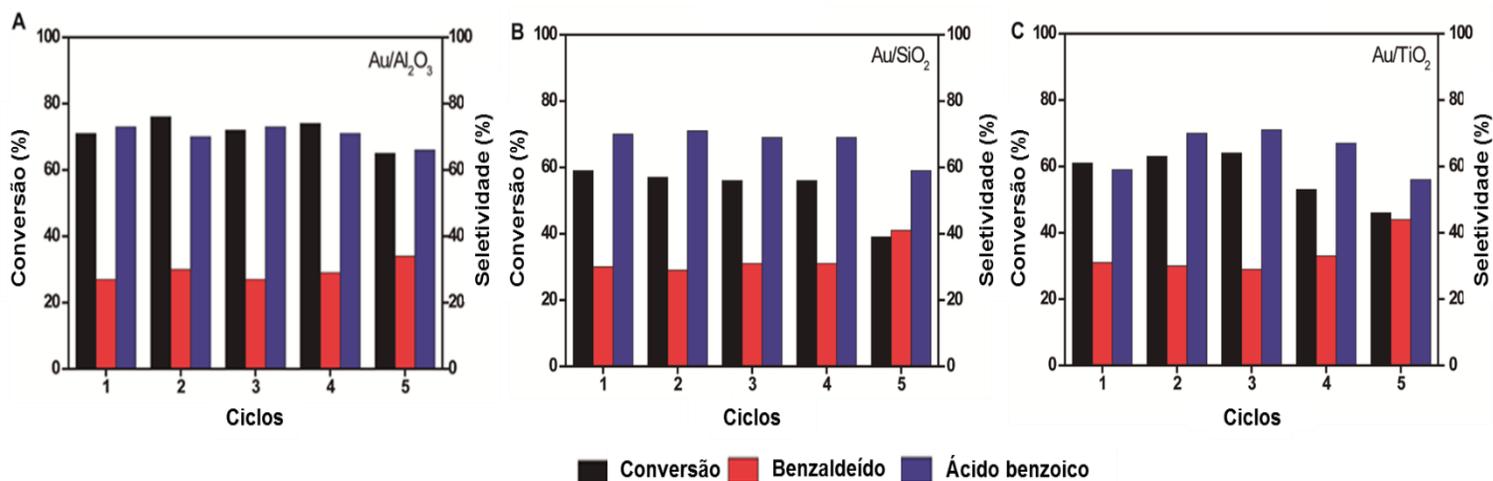


Figura 13. Testes de reciclagem para os catalisadores (A) Au/Al₂O₃, (B) Au/SiO₂ e (C) Au/TiO₂.

6. CONCLUSÕES

O método de precipitação-deposição com ureia foi utilizado como estratégia para preparar NPs de Au que foram imobilizados sobre três óxidos comerciais (SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3), sem qualquer etapa prévia de modificação/funcionalização e adição de quaisquer agentes estabilizantes. As NPs de Au foram uniformemente depositadas sobre toda a superfície dos suportes, exibindo formas esféricas e monodispersão de tamanhos. As imagens de MEV das NPs sugeriram que o processo de síntese foi altamente eficiente, uma vez que os tamanhos foram razoavelmente semelhantes entre os três catalisadores sintetizados.

Os materiais produzidos foram empregados com sucesso como catalisadores heterogêneos para a oxidação verde do álcool benzílico. Observamos que o catalisador Au/ Al_2O_3 apresentou alto desempenho catalítico ($\text{TOF} = 443.624 \text{ h}^{-1}$) com 0,08 mol% de carga de ouro sob condições otimizadas. Esse comportamento foi associado à natureza ácida intrínseca do suporte, que excedeu a contribuição do número de sítios ativos nessa amostra. No entanto, para os catalisadores Au/ TiO_2 e Au/ SiO_2 (suportes com baixa acidez), o efeito do número de sítios superficiais foi o fator determinante no aumento da atividade catalítica. Além disso, os catalisadores apresentaram boas estabilidades sem perda significativa de desempenho.

A principal limitação dos catalisadores foi a necessidade de tratamento térmico de uma reação para outra. Tal situação foi observada para os três catalisadores e pode ser explicada como uma forte adsorção do substrato/produtos na superfície do catalisador, o que torna impossível a reação continuar.

Os dados obtidos sugeriram que a interação dos suportes com as NPs de Au foi a característica mais efetiva para os desempenhos observados. Nossos resultados mostraram que uma revisão sobre uma síntese tradicional pode ser importante para o design de novos catalisadores com melhor desempenho em transformações químicas sob condições verdes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, W. C. DE; GARCIA, M. A. S.; NICOLODI, S.; MOURA, C. V. R. DE; MOURA, E. M. DE. Magnesium surface enrichment of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles immobilized with gold: reusable catalysts for green oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 8, n. 7, p. 3903–3909, 2018.

ALHUMAIMESS, M.; LIN, Z.; WENG, W.; DIMITRATOS, N.; DUMMER, N. F.; TAYLOR, S. H.; BARTLEY, J. K.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of benzyl alcohol by using gold nanoparticles supported on ceria foam. **ChemSusChem**, v. 5, n. 1, p. 125–131, 2012.

ALQURASHI, G. K.; AL-SHEHRI, A.; NARASIMHARAO, K. Effect of TiO_2 morphology on the benzyl alcohol oxidation activity of Fe_2O_3 – TiO_2 nanomaterials. **RSC Adv.**, v. 6, n. 75, p. 71076–71091, 2016.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. **Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York**, p. 30, 1998.
ARGYLE, M.; BARTHOLOMEW, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 145–269, 2015.

AUREAU, D.; VARIN, Y.; ROODENKO, K.; SEITZ, O.; PLUCHERY, O.; CHABAL, Y. J. Controlled deposition of gold nanoparticles on well-defined organic monolayer grafted on silicon surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 33, p. 14180–14186, 2010.

BALLARIN, B.; BARRECA, D.; BOANINI, E.; CASSANI, M. C.; DAMBRUOSO, P.; MASSI, A.; MIGNANI, A.; NANNI, D.; PARISE, C.; ZAGHI, A. Supported Gold Nanoparticles for Alcohols Oxidation in Continuous-Flow Heterogeneous Systems. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 6, p. 4746–4756, 2017.

BARRIOS, C. E.; ALBITER, E.; GRACIA Y JIMENEZ, J. M.; TIZNADO, H.; ROMO-HERRERA, J.; ZANELLA, R. Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold – Metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 23287–23300, 2016.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 17–60, 2001.

BOND, B. G. C. Supported Metal Catalysts : Some Unsolved Problems. 1991.

BOND, G. C. Hydrogenation by gold catalysts: an unexpected discovery and a current assessment. **Gold Bulletin**, v. 49, n. 3–4, p. 53–61, 2016.

BOUDART, M. Catalysis by Supported Metals. **Advances in Catalysis**, v. 20, n.

C, p. 153–166, 1969.

BOUDART, M. Heterogeneous catalysis by metals. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 30, n. 1–2, p. 27–38, 1985.

BOUDART, M.; ALDAG, A.; BENSON, J. E.; DOUGHARTY, N. A.; GIRVIN HARKINS, C. On the specific activity of platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 6, n. 1, p. 92–99, 1966.

BOUTONNET, M.; LÖGDBERG, S.; ELM SVENSSON, E. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 13, n. 4, p. 270–286, 2008.

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; CHAUDHARI, R. V.; SUBRAMANIAM, B. Design of Heterogeneous Catalysts for Fuels and Chemicals Processing: An Overview BT - Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing. **Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing**, v. 1132, p. 3–68, 2013.

BROADBELT, L. J.; SNURR, R. Q. Applications of molecular modeling in heterogeneous catalysis research. **Applied Catalysis A-General**, v. 200, n. 1–2, p. 23–46, 2000.

CAMARGO, P. H. C.; RODRIGUES, T. S.; SILVA, A. G. M.; WANG, J. Metallic Nanostructures. 2015.

CARLO, M. Chapter 1. p. 1–5, [s.d.].

CARRASCO, J.; LÓPEZ-DURÁN, D.; LIU, Z.; DUCHOŇ, T.; EVANS, J.; SENANAYAKE, S. D.; CRUMLIN, E. J.; MATOLÍN, V.; RODRÍGUEZ, J. A.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V. In situ and theoretical studies for the dissociation of water on an active Ni/CeO₂ Catalyst: Importance of strong metal-support interactions for the cleavage of O-H bonds. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 13, p. 3917–3921, 2015.

CHANG, L. Y.; BARNARD, A. S.; GONTARD, L. C.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E. Resolving the structure of active sites on platinum catalytic nanoparticles. **Nano Letters**, v. 10, n. 8, p. 3073–3076, 2010.

CHE, M. Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: Organic chemistry or catalysis? **Catalysis Today**, v. 218–219, n. April, p. 162–171, 2013.

CHE, M.; PIERRE, U.; PARIS, C.; BENNETT, C. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. v. 36, 1989.

CHEN, X.; ZHU, H. Catalysis by Supported Gold Nanoparticles. **Comprehensive**

Nanoscience and Technology, Vol 3: Nanostructured Surfaces, p. 1–11, 2011.

CORMA, A.; GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 2096, 2008.

DIMAS-RIVERA, G. L.; LA ROSA, J. R. DE; LUCIO-ORTIZ, C. J.; LOS REYES HEREDIA, J. A. DE; GONZÁLEZ, V. G.; HERNÁNDEZ, T. Desorption of furfural from bimetallic pt-fe oxides/alumina catalysts. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 527–541, 2014.

ENACHE, D. I.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using supported gold catalysts. **Catalysis Letters**, v. 103, n. 1–2, p. 43–52, 2005.

ERTL, G. Surface science and catalysis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 7, p. 21–35, 1981.

FANG, J.; LI, J.; ZHANG, B.; YUAN, X.; ASAKURA, H.; TANAKA, T.; TERAMURA, K.; XIE, J.; YAN, N. The support effect on the size and catalytic activity of thiolated Au₂₅ nanoclusters as precatalysts. **Nanoscale**, v. 7, n. 14, p. 6325–6333, 2015.

FANG, W.; CHEN, J.; ZHANG, Q.; DENG, W.; WANG, Y. Hydrotalcite-supported gold catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol: Studies on support and gold size effects. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 4, p. 1247–1256, 2011.

FERRAZ, C. P.; GARCIA, M. A. S.; TEIXEIRA-NETO, É.; ROSSI, L. M. Oxidation of benzyl alcohol catalyzed by gold nanoparticles under alkaline conditions: weak vs. strong bases. **RSC Advances**, v. 6, n. 30, p. 25279–25285, 2016.

FREUND, H.; BÄUMER, M.; LIBUDA, J.; RISSE, T.; RUPPRECHTER, G.; SHAIKHUTDINOV, S. Preparation and characterization of model catalysts: from ultrahigh vacuum to in situ conditions at the atomic dimension. v. 216, p. 223–235, 2003.

GEUS, J. W. Utrecht, The Netherlands. p. 113–130, [s.d.].

GONZO, E. E. **Conceptos Básicos Sobre Los Fenómenos De Transporte Y Transformación En catalisis heterogenea**. [s.l: s.n.].

GUO, D.; WANG, Y.; ZHAO, P.; BAI, M.; XIN, H.; GUO, Z.; LI, J. Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol Driven by Visible Light on Gold Nanoparticles Supported on Hydrotalcite Modified by Nickel Ion. **Catalysts**, v. 6, n. 5, p. 64, 2016.

HADDADA, M. BEN; BLANCHARD, J.; CASALE, S.; KRAFFT, J. M.; VALLÉE, A.; MÉTHIVIER, C.; BOUJDAY, S. Optimizing the immobilization of gold nanoparticles on functionalized silicon surfaces: Amine- vs thiol-terminated silane. **Gold Bulletin**, v.

46, n. 4, p. 335–341, 2013.

HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, v. 36, n. 1, p. 153–166, 1997.

_____. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. **Chemical Record**, v. 3, n. 2, p. 75–87, 2003.

HARUTA, M.; DATÉ, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1–2, p. 427–437, 2001.

HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. **Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 405–408, 1987.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1–2, p. 1–10, 2009.

HUTCHINGS, G. J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 1, p. 292–295, 1985.

KE, Y.-H.; QIN, X.-X.; LIU, C.-L.; YANG, R.-Z.; DONG, W.-S. Oxidative esterification of ethylene glycol in methanol to form methyl glycolate over supported Au catalysts. **Catal. Sci. Technol.**, v. 4, n. 9, p. 3141–3150, 2014.

KISUKURI, C. M.; PALMEIRA, D. J.; RODRIGUES, T. S.; CAMARGO, P. H. C.; ANDRADE, L. H. Bimetallic Nanoshells as Platforms for Metallo- and Biometallo-Catalytic Applications. **ChemCatChem**, v. 8, n. 1, p. 171–179, 2016.

LANTERNA, A. E.; ELHAGE, A.; SCAIANO, J. C. Heterogeneous photocatalytic C–C coupling: mechanism of plasmon-mediated reductive dimerization of benzyl bromides by supported gold nanoparticles. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 9, p. 4336–4340, 2015.

LI, G.; JIN, R. Catalysis by gold nanoparticles: Carbon-carbon coupling reactions. **Nanotechnology Reviews**, v. 2, n. 5, p. 529–545, 2013.

LOPEZ-SANCHEZ, J. A. *et al.* Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 551–556, 2011.

LUNKENBEIN, T.; SCHUMANN, J.; BEHRENS, M.; SCHLÖGL, R.; WILLINGER, M. G. Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Induced by Strong Metal -- Support Interactions. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 54, p. 4544–4548, 2015.

LUZA, L.; RAMBOR, C. P.; GUAL, A.; ALVES FERNANDES, J.; EBERHARDT, D.; DUPONT, J. Revealing Hydrogenation Reaction Pathways on Naked Gold Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2791–2799, 2017.

MA, L. *et al.* A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 67, n. 2, p. 1225–1236, 2012.

MALLAT, T.; BAIKER, A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 6, p. 3037–3058, 2004.

MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225–1236, 2017.

MARDUR, S. P.; GOKAVI, G. S. Selective oxidation of alcohols to aldehydes by hydrogen peroxide using hexamolybdochromate(III) as catalyst. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, n. 2, p. 441–446, 2010.

MEDFORD, A. J.; VOJVODIC, A.; HUMMELSHØJ, J. S.; VOSS, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDDT, F.; BLIGAARD, T.; NILSSON, A.; NØRSKOV, J. K. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 36–42, 2015.

MEHRI, A.; KOCHKAR, H.; BERHAULT, G.; CÓMBITA MERCHÁN, D. F.; BLASCO, T. One-pot deposition of gold on hybrid TiO₂nanoparticles and catalytic application in the selective oxidation of benzyl alcohol. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149, p. 59–68, 2015.

MILONE, C.; TRAPANI, M.; ZANELLA, R.; PIPEROPOLULOS, E.; GALVAGNO, S. Deposition-precipitation with Urea to prepare Au/Mg(OH)₂catalysts: Influence of the preparation conditions on metal size and load. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1925–1933, 2010.

MITSUDOME, T.; KANEDA, K. Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations. **Green Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2636, 2013.

NTHO, T.; ALUHA, J.; GQOGQA, P.; RAPHULU, M.; PATTRICK, G. Au/ γ -Al₂O₃catalysts for glycerol oxidation: The effect of support acidity and gold particle size. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 109, n. 1, p. 133–148, 2013.

OLIVEIRA, A. A. S.; COSTA, D. S.; TEIXEIRA, I. F.; PARREIRA, L. A.; MENINI, L.; GUSEVSKAYA, E. V.; MOURA, F. C. C. Red mud based gold catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen. **Catalysis Today**, v. 289, p. 89–95,

2017.

OLIVEIRA, R. L.; BITENCOURT, I. G.; PASSOS, F. B. Partial Oxidation of Methane to Syngas on Rh/Al₂O₃ and Rh/Ce-ZrO₂ Catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 68–75, 2013.

OLIVEIRA, R. L.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M. Clean preparation of methyl esters in one-step oxidative esterification of primary alcohols catalyzed by supported gold nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 11, n. 9, p. 1366, 2009.

OZINGER, N. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. 2009.

PATRÍCIA R. CASTRO, K.; AURÉLIO S. GARCIA, M.; C. DE ABREU, W.; ANDERSON A. DE SOUSA, S.; VERÔNICA R. DE MOURA, C.; CLÁUDIO S. COSTA, J.; M. DE MOURA, E. Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol on a Strontium-Based Gold Material: Remarkable Intrinsic Basicity and Reusable Catalyst. **Catalysts**, v. 8, n. 2, p. 83, 2018.

PERINI, L.; DURANTE, C.; FAVARO, M.; PERAZZOLO, V.; AGNOLI, S.; SCHNEIDER, O.; GRANOZZI, G.; GENNARO, A. Metal–Support Interaction in Platinum and Palladium Nanoparticles Loaded on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon for Oxygen Reduction Reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 2, p. 1170–1179, 2015.

PORTA, F.; PRATI, L.; ROSSI, M.; COLUCCIA, S.; MARTRA, G. Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: Reinvestigation of a liquid phase oxidation. **Catalysis Today**, v. 61, n. 1, p. 165–172, 2000.

PRATI, L.; MARTRA, G. New gold catalysts for liquid phase oxidation. **Gold Bulletin**, v. 32, n. 3, p. 96–101, 1999.

PRATI, L.; ROSSI, M. Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols. **Journal of Catalysis**, v. 176, n. 2, p. 552–560, 1998.

RODRIGUES, T. S.; SILVA, A. G. M. DA; GONÇALVES, M. C.; FAJARDO, H. V.; BALZER, R.; PROBST, L. F. D.; SILVA, A. H. M. DA; ASSAF, J. M.; CAMARGO, P. H. C. Catalytic Properties of AgPt Nanoshells as a Function of Size: Larger Outer Diameters Lead to Improved Performances. **Langmuir**, v. 32, n. 36, p. 9371–9379, 2016.

RODRÍGUEZ-REYES, J. C. F.; FRIEND, C. M.; MADIX, R. J. Origin of the selectivity in the gold-mediated oxidation of benzyl alcohol. **Surface Science**, v. 606, n. 15–16, p. 1129–1134, 2012.

RODRÍGUEZ, A.; RAMOS, L. Catálisis Heterogénea: Preparación De Catalizadores Sólidos (Parte I). v. XXXI, n. 2, p. 7, 2011.

RODUNER, E. Understanding catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 24, p. 8226–8239, 2014.

ROONEY, J. J. Review Paper The Molecular Basis of Heterogeneous Catalysis. v. 31, p. 147–159, 1985.

ROSSI, L. M.; FIORIO, J. L.; GARCIA, M. A. S.; FERRAZ, C. P. Role and fate of capping ligands in colloidally prepared metal nanoparticle catalysts. **Dalton Transactions**, 2018.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Chapter 6 Assessment of Surface Area. **Adsorption by Powders and Porous Solids**, n. 1919, p. 165–189, 2014.

SAAVEDRA, J.; PURSELL, C. J.; CHANDLER, B. D. CO Oxidation Kinetics over Au/TiO₂ and Au/Al₂O₃ Catalysts: Evidence for a Common Water-Assisted Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, p. jacs.7b12758, 2018.

SHANAHAN, A. E.; SULLIVAN, J. A.; MCNAMARA, M.; BYRNE, H. J. Preparation and characterization of a composite of gold nanoparticles and single-walled carbon nanotubes and its potential for heterogeneous catalysis. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, v. 26, n. 5, p. 347–355, 2011.

SHARMA, A. S.; KAUR, H.; SHAH, D. Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: recent advances. **RSC Adv.**, v. 6, n. 34, p. 28688–28727, 2016a.

_____. Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: recent advances. **RSC Adv.**, v. 6, n. 34, p. 28688–28727, 2016b.

SHELDON, R. A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 4, p. 1437–1451, 2012.

SILVA, A. G. M. DA *et al.* Controlling Size, Morphology, and Surface Composition of AgAu Nanodendrites in 15 s for Improved Environmental Catalysis under Low Metal Loadings. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 46, p. 25624–25632, 2015.

SILVA, A. G. M. DA; KISUKURI, C. M.; RODRIGUES, T. S.; CANDIDO, E. G.; FREITAS, I. C. DE; SILVA, A. H. M. DA; ASSAF, J. M.; OLIVEIRA, D. C.; ANDRADE, L. H.; CAMARGO, P. H. C. MnO₂ nanowires decorated with Au ultrasmall nanoparticles for the green oxidation of silanes and hydrogen production under ultralow loadings. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 35–43, 2016.

SILVA, A. H. M. DA; RODRIGUES, T. S.; SILVA, A. G. M. DA; CAMARGO, P. H. C.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. Systematic investigation of the effect of oxygen mobility on CO oxidation over AgPt nanoshells supported on CeO₂, TiO₂ and Al₂O₃.

Journal of Materials Science, v. 52, n. 24, p. 13764–13778, 2017.

SMITH, J. M. **Ingeniería de la Cinética Química**. [s.l: s.n.].

SOUZA, M. C. P.; LENZI, G. G.; COLPINI, L. M. S.; JORGE, L. M. M.; SANTOS, O. A. A. Photocatalytic discoloration of reactive blue 5G dye in the presence of mixed oxides and with the addition of iron and silver. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 393–402, 2011.

STEEN, E. VAN; SEWELL, G. S.; MAKHOTHE, R. A.; MICKLETHWAITE, C.; MANSTEIN, H.; LANGE, M. DE; O'CONNOR, C. T. TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO₂Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 162, n. 2, p. 220–229, 1996.
STRATAKIS, M.; GARCIA, H. Catalysis by supported gold nanoparticles: beyond aerobic oxidative processes. TL - 112. **Chemical reviews**, v. 112 VN-, n. 8, p. 4469–4506, 2012.

TANAKA, S.; LIN, J.; KANETI, Y. V.; YUSA, S.; JIKIHARA, Y.; NAKAYAMA, T.; ZAKARIA, M. B.; ALSHEHRI, A. A.; YOU, J.; HOSSAIN, M. S. A.; YAMAUCHI, Y. Gold nanoparticles supported on mesoporous iron oxide for enhanced CO oxidation reaction. **Nanoscale**, 2018.

TAYLOR, H. S. A Theory of the Catalytic Surface. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 108, n. 745, p. 105–111, 1925.

TCHAPLYGUINE, M.; MIKKELÄ, M. H.; ZHANG, C.; ANDERSSON, T.; BJÖRNEHOLM, O. Gold oxide nanoparticles with variable gold oxidation state. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 16, p. 8937–8943, 2015.

THOMPSON, D. T. An overview of gold-catalysed oxidation processes. **Topics in Catalysis**, v. 38, n. 4, p. 231–240, 2006.

TODAY, C.; UNIVERSIT, Z.; UNIVERSIT, C. L. Surface acidity and basicity: general Surface acidity and basicity: General concepts. v. 41, n. September 2015, p. 169–177, 1998.

TRIMM, D. L. Catalyst design for reduced coking (review). **Applied Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 263–290, 1983.

TSUBOTA, S.; HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; UEDA, A.; NAKAHARA, Y. Preparation of highly dispersed gold on Titanium and Magnesium Oxide. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 63, p. 695–704, 1991.

TSUNOYAMA, H.; SAKURAI, H.; NEGISHI, Y.; TSUKUDA, T. Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 26, p. 9374–9375, 2005.

VOSS, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; MEDFORD, A. J.; VOJVODIC, A.; HUMMELSHØJ, J. S.; VOSS, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDDT, F.; BLIGAARD, T.; NILSSON, A.; NØRSKOV, J. K. ChemInform Abstract: From the Sabatier Principle to a Predictive Theory of Transition - Metal Heterogeneous Catalysis heterogeneous catalysis q. **Journal of Catalysis**, v. 328, n. August, p. 36–42, 2015.

WANG, H.; FAN, W.; HE, Y.; WANG, J.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T. Selective oxidation of alcohols to aldehydes / ketones over copper oxide-supported gold catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 10–19, 2013.

WANG, H.; SHI, Y.; HARUTA, M.; HUANG, J. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in water catalyzed by gold nanoparticles supported on imidazole containing crosslinked polymer. **Applied Catalysis A: General**, v. 536, p. 27–34, 2017.

WISNIAK, J. The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. **Educación Química**, v. 21, n. 1, p. 60–69, 2010.

WU, P.; BAI, P.; YAN, Z.; ZHAO, G. X. S. Gold nanoparticles supported on mesoporous silica: origin of high activity and role of Au NPs in selective oxidation of cyclohexane. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 18817, 2016.

YANG, K.; MENG, C.; LIN, L.; PENG, X.; CHEN, X.; WANG, X.; DAI, W.; FU, X. A heterostructured TiO₂-C₃N₄ support for gold catalysts: a superior preferential oxidation of CO in the presence of H₂ under visible light irradiation and without visible light irradiation. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 3, p. 829–839, 2016.

YANG, N.; BENT, S. F. Investigation of inherent differences between oxide supports in heterogeneous catalysis in the absence of structural variations. **Journal of Catalysis**, v. 351, p. 49–58, 2017.

YOSHITAKE, H.; IWASAWA, Y. Electronic metal support interaction in platinum catalysts under deuterium-ethene reaction conditions and the microscopic nature of the active sites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 15, p. 1329–1334, 1992.

ZANELLA, R.; DELANNOY, L.; LOUIS, C. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. **Applied Catalysis A: General**, v. 291, n. 1–2, p. 62–72, 2005.

ZANELLA, R.; GIORGIO, S.; HENRY, C. R.; LOUIS, C. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 31, p. 7634–7642, 2002.

ZHOU, Y.; JIN, C.; LI, Y.; SHEN, W. Dynamic behavior of metal nanoparticles for catalysis. **Nano Today**, 2018.