



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Au-Pd/SrCO₃ PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO AERÓBICA DO ÁLCOOL BENZÍLICO

Itaciara Erliny Maria da Silva Melo

Carla Verônica Rodarte de Moura
Orientadora

Marco Aurélio Suller Garcia
Coorientador

Teresina – PI
2019

Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Au-Pd/SrCO₃ PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO AERÓBICA DO ÁLCOOL BENZÍLICO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química Inorgânica).

Itaciara Erliny Maria da Silva Melo

Carla Verônica Rodarte de Moura
Orientadora

Marco Aurélio Suller Garcia
Co-orientador

Teresina – PI
2019

Aos meus amados pais, Paulo do Nascimento Melo e Teresinha da Silva Melo, pelo apoio incondicional a minha formação pessoal e profissional.

Aos meus queridos irmãos, Itiara Cariny da Silva Melo de Carvalho, Jonny Clécio da Silva Melo e Jonnyellison da Silva Melo por sempre acreditarem no meu potencial.

Aos meus adorados sobrinhos, Benjamim Melo de Carvalho e Lucas Soares Brito Melo, que, ainda tão pequenos, me mostram o valor da vida.

Ao meu companheiro Elizio Feitosa Rodrigues Junior pela cumplicidade e apoio.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo do Nascimento Melo e Teresinha da Silva Melo, por se esforçarem tanto para que eu chegasse até aqui.

Aos meus irmãos, Itiara Cariny da Silva Melo de Carvalho, Jonny Clécio da Silva Melo e Jonnyellison da Silva Melo e meu cunhado Pablo Ricardo Cavalcante de Carvalho pelo apoio e por sempre me ajudarem sempre que preciso.

Ao meu companheiro, Elizio Feitosa Rodrigues Júnior, por me incentivar a continuar, por me ajudar a resolver qualquer problema e por sempre me escutar.

A minha orientadora, Dr^(a) Carla Verônica Rodarte de Moura pela dedicação, compreensão e suporte a meu crescimento profissional durante minha vida acadêmica.

Ao meu co-orientador, Dr. Marco Aurélio Suller Garcia, por não medir esforços para o término desse trabalho e por compartilhar seu conhecimento.

Ao professor Dr. Samuel Anderson Alves de Sousa, pela colaboração com a análise estatística dos dados do presente trabalho que foram essenciais e enriqueceram nosso estudo.

Ao Me. Bernardo Ferreira Pinto pela gentileza em ajudar nas questões relacionadas ao laboratório.

Aos meus amigos de laboratório Jefferson Magalhães Oliveira, Carla Martins Fontinele, Karla Patrícia Ribeiro Castro, Roberta Yonara Nascimento Reis, Pelrry da Silva Costa, Daiane Fossatti Dall'Oglio e Laíse Nayra dos Santos Pereira por sempre estarem disponíveis para me ajudar, assim como a todo o grupo do Laboratório de Biodiesel e Materiais.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao CNPq pela ajuda financeira.

Ao Laboratório interdisciplinar de materiais avançados (LIMAV) pelas análises de DRX.

Ao Laboratório de montagem supramolecular (LAS) pelo uso do banho ultrassônico utilizado no preparo das amostras de MET.

Ao Laboratório de Sínteses-Física-CCN-UFPI pelo uso do forno mufla.

*Não desças os degraus do sonho
Para não despertar os monstros.
Não subas aos sótãos - onde
Os deuses, por trás das suas máscaras,
Ocultam o próprio enigma.
Não desças, não subas, fica.
O mistério está é na tua vida!
E é um sonho louco este nosso mundo*

Mário Quintana

RESUMO

MELO, I. E. M. S. **Síntese e caracterização do catalisador Au-Pd/SrCO₃ para a reação de oxidação aeróbica do álcool benzílico.** 89 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.

A oxidação de álcoois gera produtos bastante importantes para diversos setores da indústria. Porém, o uso de oxidantes estequiométricos traz danos ao meio ambiente, além de terem um valor elevado. Nesse contexto, o oxigênio molecular (O₂) é uma alternativa limpa que deve ser explorada. Entretanto, a oxidação aeróbica de álcoois é pouco seletiva e apresenta baixa conversão. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ativos e seletivos poderia minimizar essa desvantagem, como nanopartículas de Au-Pd (Au-PdNps) suportadas em um material sólido. A escolha do suporte com características alcalinas, como o carbonato de estrôncio (SrCO₃), pode mitigar a adição de uma base solúvel necessária para iniciar o processo catalítico e que acrescenta uma etapa de separação ao fim do processo. Por conseguinte, o presente trabalho sintetizou o catalisador de Au-Pd/SrCO₃ para oxidação aeróbica do álcool benzílico. As Au-PdNps foram suportadas no SrCO₃ pela mistura do suporte com um sol de Au e Pd, previamente preparado pela redução das espécies metálicas com borohidreto de sódio (NaBH₄) e estabilizado com álcool polivinílico (PVA). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que as Au-PdNPs se distribuíram uniformemente pelo suporte e apresentaram tamanho médio de partícula de 4,64 ± 1,42 nm. A partir de planejamentos fatoriais (2⁴) completos, para as respostas de rendimento de benzaldeído e de benzoato de benzila, obtiveram-se as condições ótimas de reação de 1 bar de pressão de O₂, 2,5h, 120 °C e razão molar de Au:Pd de 1:1,5 para maximizar o rendimento de benzaldeído, e de 5 bar pressão de O₂, 2,5h, 120 °C e razão molar de Au:Pd de 1:1,5 para maximizar o rendimento de benzoato de benzila. Portanto, foi obtido um catalisador em que a seletividade da reação de oxidação aeróbica do álcool benzílico é mutável de acordo com a variação de uma condição, ou seja, a pressão de O₂. Ademais, o catalisador manteve atividade catalítica acima de 90% e seletividade para benzaldeído em torno de 80% após o sexto ciclo reacional. Conseqüentemente, SrCO₃ suportou Au-PdNPs com êxito, produzindo um catalisador heterogêneo com potencial para aplicações industriais.

Palavras-chave: catalisadores de Au-Pd, oxidação de álcoois, carbonato de estrôncio, planejamento fatorial, álcool benzílico.

ABSTRACT

MELO, I. E. M. S. **Synthesis and characterization of the Au-Pd/SrCO₃ catalyst for the aerobic oxidation reaction of benzyl alcohol.** 89 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.

Products from the oxidation of alcohols are important in several industrial areas. Nevertheless, the application of stoichiometric reagents is detrimental for the environment, in addition to their high values. In this scenario, molecular oxygen (O₂) is a green alternative that must be explored. However, aerobic oxidation of alcohols is not selective and has a low conversion. Thus, the development of highly active and selective heterogeneous catalysts could diminish this drawback. For that reason, Au-Pd nanoparticles (Au-PdNPs) supported on a solid material is an option. The choice of support with basic properties, such as strontium carbonate (SrCO₃), can mitigate the addition of a soluble base, which is necessary to start the catalytic process and adds a separation step at the end of the process. Therefore, we synthesized the Au-Pd/SrCO₃ catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol. The SrCO₃ supported the Au-PdNPs by mixing the support with an Au-Pd sol, previously prepared by reducing the metal species with sodium borohydride (NaBH₄) and stabilized with polyvinyl alcohol (PVA). Transmission electron microscopy (TEM) images showed that the Au-PdNPs are uniformly distributed all over the support and had an average particle size of 4.64 ± 1.42 nm. From the full factorial designs (2⁴) for benzaldehyde and benzyl benzoate yield responses, the optimal reaction conditions of 1 bar of O₂ pressure, 2.5h, 120 °C and Au-Pd molar ratio of 1:1.5 were obtained to maximize the benzaldehyde yield, while 5 bar of O₂ pressure, 2.5h, 120 °C, and Au-Pd molar ratio of 1:1.5 was observed to be important to maximize the benzyl benzoate yield. As a result, the catalyst is selective-switchable for the benzyl alcohol oxidation by change O₂ pressure of the system. Also, the catalyst maintained a catalytic activity over 90% and a benzaldehyde selectivity around 80% even after the sixth reaction cycle. Consequently, SrCO₃ successfully supported Au-PdNPs, yielding a heterogeneous catalyst with potential for industrial applications.

Keywords: Au-Pd catalysts, alcohol oxidation, strontium carbonate, factorial design, benzyl alcohol.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância

AuNPs – nanopartículas de ouro

Au-PdNPs - nanopartículas de ouro e paládio

BET – Método Brunauer-Emmett-Teller

CG – Cromatografia gasosa

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

FAAS – Espectroscopia de absorção atômica de chama

FT-IR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

GoF – *Goodness of Fit*

H₂-TPR- – Redução à temperatura programada de H₂

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MSR – Metodologia de superfície de resposta

NPs – nanopartículas

PVA – álcool polivinílico

VESTA – Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

R_p – $R_{profile}$

R_{wp} – $R_{weighted\ profile}$

STEM – Microscopia eletrônica de varredura por transmissão

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de catalisadores de nanoliga de Au-Pd suportadas em diferentes materiais para catalise da oxidação aeróbica de álcoois.....	33
Tabela 2. Planejamento fatorial completo 2^4 para triagem do efeito da temperatura, tempo de reação, pressão e razão molar Au:Pd no rendimento de benzoato de benzila e benzaldeído.	41
Tabela 3. Parâmetros de rede, volume da célula unitária, ocupância do sítio e posições atômicas obtidos pelo refinamento Rietveld do catalisador de Au-Pd/SrCO ₃	49
Tabela 4. Concentração de metais no catalisador Au-Pd/SrCO ₃ recém preparado e após o 6° ciclo.	52
Tabela 5. Planejamento fatorial completo 2^4 e respostas para os rendimentos de benzoato de benzila e benzaldeído.....	59
Tabela 6. Experimentos das diferentes razões molares de Au-Pd a 1 bar de pressão de O ₂ , 120°C por 2,5h.	60
Tabela 7. Dados adicionais para o planejamento composto central e respostas para o benzoato de benzila. Os fatores de pressão e tempo de reação foram mantidos em 5 e 2,5 h, respectivamente.	63
Tabela 8. Tabela ANOVA para os rendimentos de benzoato de benzila previstos pelo modelo quadrático	65
Tabela 9. Experimentos das diferentes razões molares de Au-Pd a 5 bar de pressão de O ₂ , 120°C por 2,5h.	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de oxidação de álcoois primários e secundários.....	21
Figura 2. Estrutura química do álcool benzílico	21
Figura 3. O ₂ em seu estado fundamental	23
Figura 4. Estrutura química do benzaldeído.....	24
Figura 5. Estrutura química do benzoato de benzila	25
Figura 6. Estrutura química do ácido benzoico.....	25
Figura 7. Ilustração esquemática de nanoligas em termos de padrões de misturas para um sistema binário	29
Figura 8. Ilustração de nanoliga suportada em SrCO ₃	35
Figura 9. Catalisadores de Au-Pd síntese PANCHAKARLA et al. (2016) (A); síntese CASTRO et al. (2018) (B); catalisador de Au-Pd/SrCO ₃ (C).	44
Figura 10. Espectro de FT-IR de SrCO ₃ comercial e SrCO ₃ calcinado a 960°C	45
Figura 11. Refinamento Rietveld do SrCO ₃ calcinado.....	46
Figura 12. Espectro de FT-IR de SrCO ₃ comercial, SrCO ₃ calcinado a e Au-Pd/SrCO ₃ (calcinado)	46
Figura 13. Refinamento Rietveld para o catalisador de Au-Pd/SrCO ₃	48
Figura 14. Célula unitária de SrCO ₃	48
Figura 15. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do catalisador Au-Pd/SrCO ₃	50
Figura 16. Imagens de MET e histograma de diâmetro médio de partícula para o catalisador antes e após o 6° uso: imagens do catalisador antes do uso – A, B, C; imagens do catalisador após 6° uso – D, E, F; histograma do catalisador antes do uso – G; histograma do catalisador após o uso.	51
Figura 17. Espectros de EDS do catalisador antes do uso (A) e do catalisador após o quinto reuso (B).....	53
Figura 18. Mapeamento químico de Au, Pd e Sr sobre a superfície do catalisador Au-Pd/SrCO ₃ recém preparado (A,B,C,D) e após o quinto reuso (E,F,G,H)	53
Figura 19. Perfil de H ₂ -TPR para SrCO ₃ e do catalisador Au-Pd/SrCO ₃	54
Figura 20. Espectro de XPS para o catalisador de Au-Pd/SrCO ₃	56
Figura 21. Triagem univariada da razão molar Au:Pd	58
Figura 22. Gráfico de Pareto para o planejamento experimental do rendimento de benzaldeído. A linha tracejada horizontal, correspondente a um nível de p = 0,05.. Os símbolos são apresentados na Tabela 1; XiXj significa a interação entre os fatores i e j.....	60
Figura 23. Gráfico de Pareto para o planejamento experimental para o rendimento de benzoato de benzila. A linha tracejada horizontal, correspondente a um nível de p = 0,05. Os símbolos são apresentados na Tabela 1; XiXj significa a interação entre os fatores i e j.....	62
Figura 24. Valores previstos versus valores experimentais para os rendimentos de benzoato de benzila (A); resíduos do modelo quadrático versus os números de casos (B); Gráfico de probabilidade normal para os resíduos do modelo quadrático (C)	66
Figura 25. Superfície de resposta obtida a partir do modelo quadrático	67
Figura 26. Possível via reacional para a oxidação sem solvente de álcool benzílico utilizando o catalisador Au-Pd/SrCO ₃ para a formação de benzaldeído	71
Figura 27. Possível via de reação para a oxidação livre de solvente do álcool benzílico utilizando o catalisador Au-Pd/SrCO ₃ para a formação de benzoato de benzila.....	72

Figura 28. Reusos do catalisador de Au-Pd/SrCO₃ para oxidação do álcool benzílico
.....73

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1 INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2	17
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
CAPÍTULO 3	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Reação de oxidação de álcoois	20
3.1.1 Oxidantes de álcoois	20
3.2 Principais produtos da reação de oxidação do álcool benzílico	23
3.2.1 Benzaldeído	23
3.2.2 Benzoato de benzila	24
3.2.3 Ácido benzoico	25
3.3 Catalisadores metálicos	26
3.3.1 Catalisadores de ouro	26
3.3.2 Catalisador de Au-Pd para a reação de oxidação de álcoois	27
3.3.3 Nanopartículas de Au-Pd suportadas.....	29
3.3.4 Carbonato de estrôncio (SrCO ₃)	34
CAPÍTULO 4	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Materiais	37
4.2 Preparação de catalisador	37
4.3 Caracterização do catalisador	37
4.4 Atividade catalítica	39
4.5 Planejamento experimental para atividade de catalisador	39
CAPÍTULO 5	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Caracterização do catalisador de Au-Pd/SrCO ₃	43
5.2 Planejamentos fatoriais para atividade de catalisador	56
5.2.1 Planejamento fatorial completo tendo o rendimento de benzaldeído	58
5.2.2 Planejamento fatorial completo tendo o rendimento de benzoato de benzila como resposta.....	61
5.3 Proposta de mecanismo	68
5.4 Ensaio de reuso do catalisador	72
CAPÍTULO 6	74
6 CONCLUSÃO	75

REFERÊNCIAS.....	77
------------------	----

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Os produtos das reações de oxidação de álcoois são fundamentais para diversos setores da indústria, como o farmacêutico e de perfumaria, de alimentos e de polímeros; assim, de maneira ampla, apresentam aplicações na química orgânica como moléculas base para a síntese de novas substâncias. Os oxidantes convencionais para a reação de oxidação de álcoois, a base de manganês e crômio, produzem resíduos perigosos ao meio ambiente e, por esse motivo, têm sido substituídos por oxigênio molecular como uma alternativa limpa para promover a reação (CHOUDHARY e DUMBRE, 2011; SUN et al., 2016; KIMI et al., 2018). Devido à diversidade de produtos que possam ser obtidos a partir da reação entre álcoois e O_2 , assim como a baixa conversão desse processo, é importante o desenvolvimento de catalisadores que aumentem a conversão e favoreçam a seletividade entre os produtos, de forma a produzir substâncias de maior valor agregado para a indústria.

Muitos catalisadores têm sido desenvolvidos para melhorar a conversão e a seletividade da reação de O_2 com álcoois, principalmente catalisadores heterogêneos provenientes de metais nobres suportados em um material sólido (SUN et al., 2016; SULTANA et al., 2017). Dentre os catalisadores mais ativos, pode-se destacar Au, Pt, Pd, assim como a combinação bimetálica de Au-Pd (SUN et al., 2016). Catalisadores monometálicos de Au e Pd são considerados os catalisadores com maior atividade na reação aeróbica de álcoois (SUN et al., 2016; CHE et al., 2017). No entanto, a formação de uma nanoliga de Au-Pd apresenta maior conversão e melhor seletividade do que os catalisadores monometálicos desses mesmos elementos (GALVANIN et al., 2018). Ademais, para um melhor controle da performance do material, a forma das partículas de Au-Pd e a interação entre metais e suporte são fundamentais (SUN et al., 2016; GALVANIN et al., 2018).

Nanopartículas de Au-Pd (Au-PdNPs) suportadas em materiais sólidos podem ser reutilizadas, minimizando o alto custo pelo uso desses metais nobres. Outro aspecto a se destacar é que a escolha do suporte pode afetar a atividade do catalisador, sendo de extrema importância na produção de catalisadores de Au e de Au-Pd (HARUTA, 2003). Dentre os suportes utilizados para Au-PdNPs pode-se citar TiO_2 para oxidação aeróbica do álcool benzílico (MIEDZIAK et al., 2011; AL-RIFAI et al., 2016; GALVANIN et al., 2018), CeO_2 para alquilação do álcool benzílico (BAI et

al., 2017), matriz de fibra de aço para a oxidação da benzilamina (GUO et al., 2011) e grafeno dopado de ferro para a oxidação do álcool benzílico (SUN et al., 2016).

Além da interação do suporte e dos metais, também é necessário considerar outros fatores na busca de uma maior conversão e melhor seletividade no desenvolvimento de um novo catalisador para oxidação aeróbica de álcoois. Normalmente, a adição de uma base solúvel externa (NaOH, K_2CO_3) ao meio reacional é responsável pela abstração do hidrogênio do grupo O-H, favorecendo a oxidação do álcool por AuNPs e Au-PdNPs (MIEDZIAK et al., 2011; SUN et al., 2016). Para evitar mais uma etapa de separação ao fim do processo catalítico, metais nobres têm sido suportados em materiais que sejam intrinsecamente básicos como o MgO, $Mg(OH)_2$ ou a hidrotalcita (ZHOU, et al., 2015;). CASTRO et al. (2018) relata o uso de $Sr(OH)_2$ como suporte intrinsecamente básico para nanopartículas de Au (AuNPs) para oxidação do álcool benzílico, sistema que diminuiu a quantidade de K_2CO_3 necessária para a reação, mantendo alta conversão e boa seletividade. Os autores perceberam que o uso, embora baixo, de K_2CO_3 foi necessário para a estabilidade do catalisador, o que é uma desvantagem que deve ser superada.

Carbonatos são bases de Lewis insolúveis em água e podem ser efetivos para suportar AuNPs (CAI et al., 2006; YANG et al., 2009; KIRANDA et al., 2018). O composto $SrCO_3$ pode conter apenas uma fase cristalina, dependendo de sua procedência e processo pelo qual é submetido. Tem como principais aplicações a produção de compostos de estrôncio importantes para a indústria, a produção de tintas, pigmentos e fogos de artifício (BURLESON, 2003; RUSSELL, 2009; CHEN et al., 2010). Todavia não há relatos na literatura do uso desse material para a impregnação de Au-PdNPs.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar o catalisador de Au-Pd/SrCO₃ para catalisar de forma seletiva a reação de oxidação aeróbica do álcool benzílico.

2.2 Objetivos Específicos

- Entender, por meio da análise multivariada, como a variação de parâmetros como proporção de ouro e paládio, tempo de reação, temperatura e pressão inicial (quantidade de O₂) afetam a conversão e seletividade da reação de oxidação aeróbica do álcool benzílico;
- Caracterizar o catalisador Au-Pd/SrCO₃ pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT), redução à temperatura programada de H₂ (H₂-TPR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), e espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS);
- Reutilizar o catalisador Au-Pd/SrCO₃;
- Propor mecanismos de reação para oxidação aeróbica do álcool benzílico catalisada pelo catalisador Au-Pd/SrCO₃.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

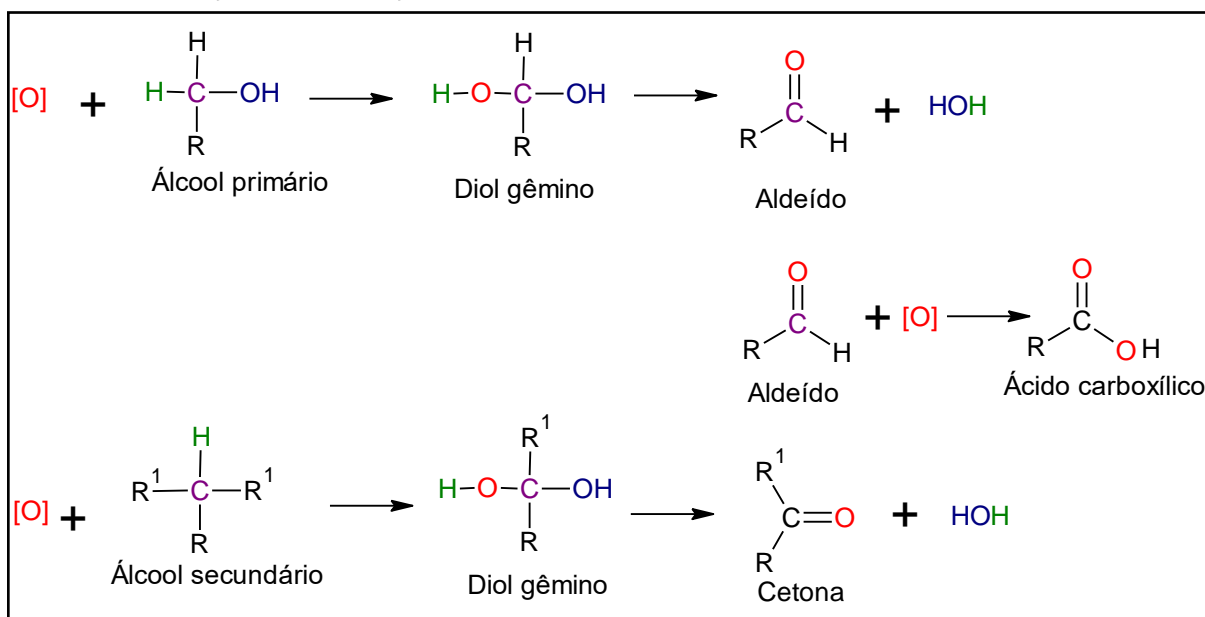
3.1 Reação de oxidação de álcoois

A química está presente em diferentes áreas, permeando a forma de vida moderna. A catálise é essencial para a produção de materiais utilizados diariamente como o plástico, encontrado no computador que usamos ou nas embalagens que envolvem os alimentos que compramos no supermercado, a borracha que compõe os pneus de carros ou os botões do controle da televisão, assim como na síntese de substâncias utilizadas para higiene pessoal ou para curar doenças.

Devido a crescente preocupação em diminuir os impactos ambientais causados pelas ações humanas, há uma busca persistente por formas alternativas mais verdes de produzir os bens de consumo usados diariamente pela população mundial. Por exemplo, a produção de tintas, detergentes, plásticos, cosméticos, medicamentos e aditivos alimentícios envolvem os produtos da reação de oxidação de álcoois como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos (SHARMA et al., 2016).

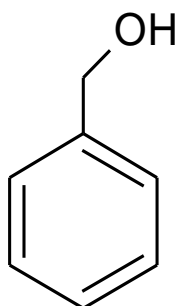
3.1.1 Oxidantes de álcoois

A oxidação de álcoois pode produzir aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, dióxido de carbono e água, de acordo com a estrutura do álcool reagente. Álcoois sofrem oxidação quando são expostos a agentes oxidantes, como uma solução aquosa de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) ou de permanganato de potássio ($KMnO_4$) em meio ácido. Para oxidação acontecer, de acordo com a Figura 1, um oxigênio nascente presente no meio ataca o carbono ligado à hidroxila na molécula de álcool; o carbono passa a se ligar a duas hidroxilas, formando uma espécie bastante instável chamada de diol gêmeo. Em seguida, água e uma nova substância são formadas, como um aldeído, um ácido carboxílico ou uma cetona, dependendo do tipo álcool que reagiu. Álcoois primários oxidam para aldeídos e posteriormente para ácido carboxílico (Figura 1). Álcoois secundários formam cetonas quando oxidados (Figura 1). E, álcoois terciários normalmente não são oxidados, por não possuírem uma ligação C-H no carbono da hidroxila. (TOJO e FERNÁNDEZ, 2006)

Figura 1. Reação de oxidação de álcoois primários e secundários

Fonte: Arquivo pessoal

A reação de oxidação catalítica do álcool benzílico (Figura 2) é uma reação modelo para estudar a oxidação seletiva de álcoois. A oxidação em fase líquida do álcool benzílico é catalisada por vários catalisadores de metais de transição e ocorre suavemente devido à ativação do anel aromático (DELLA PINA et al., 2012). Esse álcool tem sido freqüentemente usado como um teste de referência da atividade de catalisadores de ouro; o efeito da substituição do anel na reatividade tem grande interesse científico, por se tratar de uma substituição simples que pode levar a inferências mais claras sobre o sistema, facilitando o estudo (DELLA PINA et al., 2012; SHARMA et al., 2016).

Figura 2. Estrutura química do álcool benzílico

Fonte: arquivo pessoal.

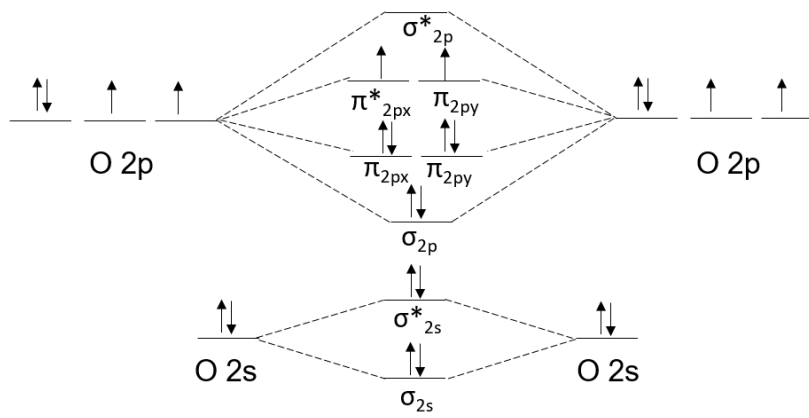
O álcool benzílico é um álcool primário, logo se espera como produtos da sua oxidação um aldeído e um ácido carboxílico. Obviamente, esses são os produtos esperados para uma catálise homogênea clássica, outros produtos podem ser esperados para uma catálise heterogênea. Os oxidantes tradicionalmente utilizados na oxidação de álcool benzílico são os compostos de crômio (HOLUM, 1961; LEE e SPITZER, 1970; ZHAN e THOMPSON, 2004; CAINELLI e CARDILLO, 2012), permanganatos (REGEN e KOTEEL, 1977; MENGER e LEE, 1981; ZHAN e THOMPSON, 2004), óxido de rutênio (VIII) (BERKOWITZ e RYLANDER, 1958; ZHAN e THOMPSON, 2004), TPAP/NMO (perrutenato de tetra-n-propilamônio/N-óxido de N-metilmorfolina) (GRIFFITH et al., 1987; LEY et al., 1994; ZHAN e THOMPSON, 2004), compostos de dimetilsulfóxido (DMSO) ativado (ZHAN e THOMPSON, 2004), ou reagente periodinano de Dess-Martin (DESS e MARTIN, 1983).

Embora os oxidantes tradicionais sejam bastante efetivos, algumas desvantagens estão relacionadas ao seu uso. Tais oxidantes liberam metais pesados no meio ambiente. Além disso, as reações de oxidação de álcoois normalmente ocorrem em solventes orgânicos halogenados, como hidrocarbonetos clorados, que também causam danos ao meio ambiente (ZHAN e THOMPSON, 2004). Diante da importância e da quantidade de produtos da oxidação de álcoois necessária para fins industriais, torna-se claro a substituição de oxidantes tradicionais por alternativas mais verdes. Assim, oxigênio molecular e ar tem se mostrado como oxidantes ambientalmente mais seguros e mais baratos que os convencionais, produzindo apenas água como subproduto (ZHAN e THOMPSON, 2004).

A molécula de oxigênio no seu estado fundamental é um tripleto com dois elétrons desemparelhados ocupando dois orbitais moleculares degenerados, uma espécie de diradical, como representa a Figura 3 (HUTCHINGS, 2008). Essa configuração facilita a ativação do oxigênio por vias radicalares concorrentes em uma reação de oxidação, ou seja, reações competitivas na fase líquida ou gasosa. Assim, o oxigênio tripleto reage diretamente com o substrato sem a intervenção de um catalisador, dificultando a seletividade do sistema e a consequente produção de substâncias indesejáveis (HUTCHINGS, 2008). Embora esse efeito seja minimizado devido à maioria dos substratos orgânicos de interesse se apresentarem em estados singletos, esse fator torna as reações de oxidação bastante complexas, dificultando essa área de estudo (HUTCHINGS, 2008). Portanto, muitos são os esforços para desenvolver uma catálise aeróbica eficiente e seletiva, principalmente na busca de

novos catalisadores (ZHAN e THOMPSON, 2004). É nesse contexto, que Au-PdNPs suportadas mostram-se como uma saída interessante e eficiente para oxidação aeróbica de álcoois.

Figura 3. O₂ em seu estado fundamental



Fonte: arquivo pessoal.

3.2 Principais produtos da reação de oxidação do álcool benzílico

O álcool benzílico é um álcool primário presente em diversos tipos de plantas, mas ocorre em maior quantidade em plantas do gênero *Allium* (NIJSSEN et al., 2000; SCOGNAMIGLIO et al., 2012). É sinteticamente produzido na indústria pela hidrólise do cloreto de benzila. Esse álcool é um líquido transparente, de odor levemente adocicado, parcialmente solúvel em água e solúvel em álcoois e éter etílico (ARCTANDER, 1969; SCOGNAMIGLIO et al., 2012).

São nos setores de fragrâncias, de tintas e revestimentos, alimentício e farmacêutico as principais aplicações do álcool benzílico. Apenas na indústria de fragrâncias, a demanda global de álcool benzílico é de 100-1000 tons por ano (SCOGNAMIGLIO et al., 2012). Os principais produtos da reação de oxidação do álcool benzílico catalisada por metais de transição são benzaldeído, benzoato de benzila, ácido benzoico, tolueno e éter dibenzílico (CARDONA e PARMEGGIANI, 2014; SUN et al., 2016; CHE et al., 2017; SULTANA et al., 2017).

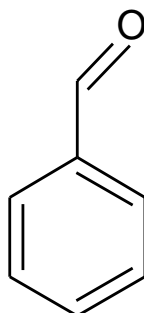
3.2.1 Benzaldeído

Benzaldeído (Figura 4), o aldeído aromático mais simples, é um composto orgânico volátil (RAHMAN et al., 2018). Seu alto valor agregado é atribuído a sua

grande importância para a química orgânica como um intermediário para síntese de novas moléculas que são utilizadas na indústria de perfumaria, de flavorizantes, de aditivos plásticos, de corantes, agroquímica e farmacêutica (CHOUDHARY et al., 2003; LIU et al., 2018; RAHMAN et al., 2018).

O benzaldeído é parcialmente solúvel em água, tem odor adocicado semelhante ao de amêndoas, sendo um dos principais componentes de amêndoas amargas, podendo ser encontrado e extraído de diversas fontes naturais. É considerado seguro como aditivo alimentício nos Estados Unidos e como flavorizante na União Europeia (ANDERSEN, 2006; RAHMAN et al., 2018). Há diversas formas de sintetizar esse aldeído. Além da oxidação parcial do álcool benzílico, a oxidação do tolueno, hidrogenação do ácido benzoico, eletro-oxidação indireta do tolueno e hidrólise do cloreto de benzila são formas de produção do benzaldeído (CHOUDHARY et al., 2003; LIU et al., 2018).

Figura 4. Estrutura química do benzaldeído

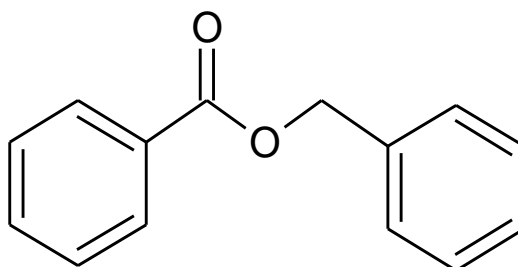


Fonte: arquivo pessoal.

3.2.2 Benzoato de benzila

O benzoato de benzila (Figura 5) é um éster incolor produzido pela condensação do álcool benzílico e do ácido benzoico, ou pela reação de Tishchenko a partir do benzaldeído (KOÇKAYA e KILIÇ, 2014). Esse éster é utilizado para tratar sarna, uma doença infecciosa presente na África, na composição de repelentes de abelhas em plantações de canola e alfafa, em formulações cosméticas, plastificantes e solventes de diversas reações químicas (GLAZIOU et al., 1993; BROOKS e GRACE, 2002; LY et al., 2009; SAHEBZADEH et al., 2009; VIANA et al., 2016).

Figura 5. Estrutura química do benzoato de benzila

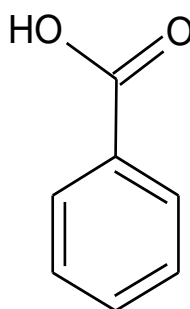


Fonte: arquivo pessoal.

3.2.3 Ácido benzoico

O ácido benzoico (Figura 6) é um pó cristalino branco em temperatura ambiente, parcialmente solúvel em água e naturalmente encontrado em plantas como ameixas, canela e cravo (SIEBER et al., 1995; CABALLERO et al., 2003; PERERA e SMITH, 2013).

Figura 6. Estrutura química do ácido benzoico



Fonte: arquivo pessoal.

É uma das substâncias químicas mais antigas usadas como conservantes nos segmentos alimentício, farmacêutico e cosmético (BRANEN et al., 2005; HONG et al., 2009). Isso se deve a característica do ácido benzoico em diminuir a multiplicação de diversos micro-organismos (CABALLERO et al., 2003). No entanto, sua baixa solubilidade em água dificulta seu uso como preservativo em produtos com grande quantidade de água, como é o caso de refrigerantes (CABALLERO et al., 2003). Logo, seus derivados mais solúveis são utilizados; dentre eles, o mais importante é o benzoato de sódio, que é cerca de 200 vezes mais solúvel em água e quando

dissolvido diminui o pH do refrigerante e libera ácido benzoico não dissociado, que tem ação de conservante (NAIR, 2001; CABALLERO et al., 2003). Ressaltando que isso não acontece em meio alcalino, uma vez que o ácido benzoico se dissocia em íons nessa condição e perde sua capacidade de conservação (CABALLERO et al., 2003).

3.3 Catalisadores metálicos

Em contraste à catálise homogênea, a catálise heterogênea apresenta como prerrogativa a fácil recuperação e reciclagem do catalisador. Na indústria, muitas reações são catalisadas por catalisadores heterogêneos e subsidiam as necessidades dos setores farmacêuticos, químico e da agricultura (ERTL et al., 1997; ZHAO e JIN, 2018). Assim, um dos principais objetivos da comunidade científica é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos mais eficientes. Catalisadores heterogêneos metálicos têm sido utilizados em importantes reações químicas, como a oxidação e a hidrogenação, e muitos são os esforços para aumentar a atividade catalítica e seletividade desses materiais (ZHAO e JIN, 2018).

3.3.1 Catalisadores de ouro

O ouro sempre despertou a fascinação humana devido a sua beleza, sendo considerado um sinônimo de riqueza em muitas civilizações antigas. Atualmente, sua atividade catalítica também fascina a comunidade científica. Contudo, diante de propriedades como estabilidade e ductilidade que o ouro apresenta, acreditou-se por muito tempo que o ouro era inativo para catálise (HUTCHINGS, 2008).

Até a década de 1980, era senso comum que a propriedade do ouro havia sido totalmente estudada, como afirmou BOND (1972). Ele acreditava que poderia apenas melhorar a atividade e seletividade de metais do grupo VIII, como paládio e platina, segundo SCHWANK (1985). BOND (1972) foi o primeiro a catalisar a reação de hidrogenação de mono-olefinas com ouro, mas seu desempenho não se apresentou melhor que platina e paládio, com uso já estabelecido naquela época (HUTCHINGS, 2008). HARUTA et al. (1987) e HUTCHINGS (1985) deram um passo à frente ao que se acreditava impossível; eles demonstraram a atividade de um catalisador heterogêneo de AuNPs suportadas para a reação de oxidação de CO em baixas

temperaturas e hidrocloração do acetileno, que detinha melhores resultados que os catalisadores até então estudados para esse tipo de processo reacional (HUTCHINGS, 2008; PRIECEL et al., 2016).

A partir das observações pioneiras de HUTCHINGS (1985) e HARUTA et al. (1987), muitos são os estudos do uso de ouro como catalisador. Dentre as principais aplicações pode-se citar síntese total e catálise heterogênea (HOFFMANN-RÖDER e KRAUSE, 2005; HASHMI e RUDOLPH, 2008), reações anaeróbicas (CORMA e GARCIA, 2008; STRATAKIS e GARCIA, 2012), fotocatálise (CHEHADI et al., 2019), e reações de oxidação (CATTANEO et al., 2019; GUALTEROS et al., 2019).

PRATI e ROSSI (1998), PORTA et al. (2000) e PRATI e MARTRA (1999) foram os primeiros a demonstrar, de forma bastante sistemática e clara, que AuNPs eram bastante ativas na oxidação de álcoois, além de dióis e polióis, utilizando Au/C. Nesses estudos, foi possível observar que a adição de uma base, como o NaOH, favorecia a reação, pois considera-se que este componente age na extração do primeiro hidrogênio de uma molécula de álcool. Em um estudo subsequente, BIELLA e ROSSI (2003) perceberam que a adição de base não era necessária utilizando o mesmo catalisador para uma reação em fase gasosa, mantendo uma alta atividade catalítica. Subsequentemente, COMOTTI et al. (2005) e BELTRAME et al. (2006) utilizaram um catalisador similar, e obtiveram uma alta atividade na oxidação de glucose e sorbitol. MERTENS et al. (2005), em seus dois trabalhos publicados em 2005, confirmaram a atividade do ouro como catalisador na oxidação de dióis, utilizando 1-2-dióis com ouro coloidal. Ainda em 2005, TSUNOYAMA et al. (2005) demonstrou a oxidação do álcool benzílico com gás oxigênio em meio aquoso com nanoagregados de ouro estabilizado com polímeros.

3.3.2 Catalisador de Au-Pd para a reação de oxidação de álcoois

As aplicações de Pd na catálise homogênea e heterogênea são reportadas há muitos anos. Por exemplo, a oxidação aeróbica do etileno para o acetaldeído catalisada por Pd/Cu é conhecida como processo de Wacker, desenvolvida em 1959 (SMIDT et al., 1959; ZHAN e THOMPSON, 2004). Na oxidação aeróbica de álcoois, o uso de paládio foi primeiro reportado por BLACKBURN e SCHWARTZ (1977) onde álcoois secundários foram oxidados para cetonas em temperatura ambiente.

A utilização de catalisadores bimetálicos de Au-Pd pode ser feita para diversas reações como a oxidação de CO (GAO et al., 2009), hidrodecloração de cloretos de arila (KARANJIT et al., 2015), hidrogenação de 1,3-butadieno (HUGON et al., 2010) e oxidação de álcoois primários (ENACHE et al., 2006).

Nanopartículas (NPs) bimetálicas são constituídas de dois metais diferentes que melhoram a propriedades de um catalisador em relação a uma monometálica (TOSHIMA e YONEZAWA, 1998; SHARMA et al., 2017). Quer seja para aplicações de caráter tecnológico, quer seja para elucidar questões científicas, catalisadores bimetálicos são bastante estudados. NPs constituídas de dois metais ajudam a esclarecer a relação da atividade do catalisador e da estrutura das partículas que causam a catálise (TOSHIMA e YONEZAWA, 1998). As propriedades das NPs bimetálicas dependem dos metais constituintes e do tamanho de partícula, pois essas oferecem efeitos ópticos, eletrônicos, térmicos e catalíticos únicos, que não são alcançados com NPs formadas por apenas um elemento químico (SHARMA et al., 2017). A transferência de carga ocasionada pela presença de dois metais devido ao efeito eletrônico aumenta a atividade do catalisador (SHARMA et al., 2017).

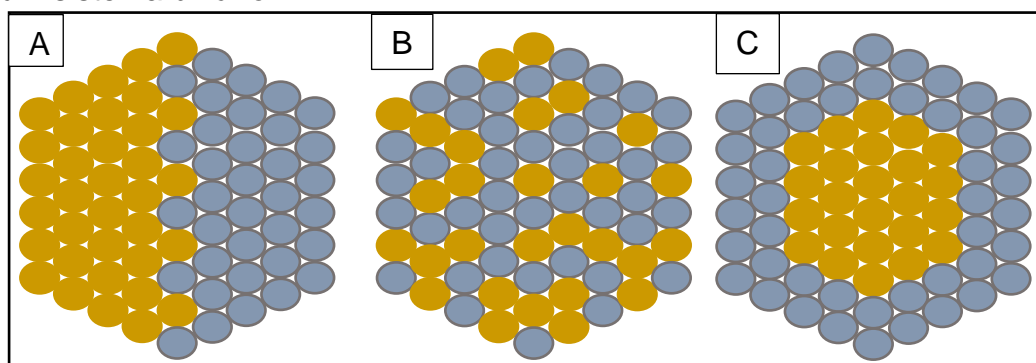
A teoria de bandas pode explicar como a transferência de elétrons entre os metais em uma nanopartícula bimetálica ocorre. Quando aproximamos um átomo de outro, seus níveis de energia sofrem uma pequena perturbação. A aproximação de um grande número de átomos ocasiona uma grande quantidade de níveis de energia próximos no espaço, gerando uma banda de energia. Uma estrutura metálica com elementos do grupo VIII (como o paládio) possuem uma banda parcialmente preenchida, ou seja, uma banda de condução. Quando em contato com um metal do grupo IB, que possuem bandas totalmente preenchidas, a banda de condução do metal do grupo VIII é preenchida a uma maior extensão do que o metal do grupo VIII sozinho. Conseqüentemente, a substituição de um dos metais em uma estrutura metálica do grupo VIII por um metal do grupo IB introduz mais elétrons na banda de condução do elemento do grupo VIII. Logo, mudando o metal para formação da liga, pode-se perceber como esse fator afeta a atividade catalítica. (SINFELT, 1977)

NPs bimetálicas podem ser produzidas a partir de sais metálicos por meio de redução sucessivas desses sais, que levam a formação de uma estrutura em *core-shell*, ou pelo método bastante simples de corredução, que se difere da produção de NPs monometálicas pela quantidade de precursores. Além disso, podem ser obtidas pela preparação de complexos duplos, na qual é utilizado um único precursor

contendo ambos os metais para formar a nanopartícula bimetálica, e eletrólise de metais, na qual, metais na forma mássica ou (*bulk*) são oxidados e então reduzidos por um método eletroquímico que proporciona o controle do tamanho de partícula pela densidade de corrente utilizada. (TOSHIMA e YONEZAWA, 1998)

Uma liga é caracterizada pela mistura de duas ou mais espécies metálicas. As nanoligas têm geometria e padrões de mistura diferente das ligas com partículas de tamanhos maiores (FERRANDO et al., 2008; SHAN et al., 2014). Considerando que os metais em uma nanoliga podem estar em uma única fase ou apresentar fases diferentes, há três tipos principais para os padrões de mistura para nanoligas bimetálicas (Figura 7). Primeiramente, os metais podem estar em diferentes fases segregadas, compartilhando uma interface mista ou poucas ligações heterometálicas (Figura 7). Os metais também podem estar misturados em estruturas quimicamente ordenadas ou aleatórias (Figura 7B). Além disso, eles podem estar alinhados em estrutura de *core-shell* (Figura 7C). A forma geométrica e o arranjo atômico da nanoliga dependem das condições de preparo e de uso, assim como de fatores como as energias superficiais do elemento componente, forças relativas de ligações homoatômicas vs. heteroatômicas, diferenças entre os tamanhos atômicos, transferência de carga entre as diferentes espécies atômicas e força de ligação dos ligantes de superfície ou materiais de suporte. (SHAN et al., 2014)

Figura 7. Ilustração esquemática de nanoligas em termos de padrões de misturas para um sistema binário



Fonte: SHAN et al. (2014) com modificações

3.3.3 Nanopartículas de Au-Pd suportadas

Como previamente mencionado, durante muito tempo acreditou-se que o ouro não poderia ser utilizado como catalisador em virtude de ser inerte em condições

naturais (ou seja, na forma mássica, ou *bulk*). O Au tem um ponto de fusão bem mais baixo (1063 °C) quando comparado com os outros metais do grupo VIII, como paládio (1772°C) ou platina (1552 °C) (SHEN et al., 2018). Essa característica impede que o Au seja depositado em suportes de forma altamente distribuída por métodos convencionais de impregnação, que envolvem calcinação do material (HARUTA, 2003; SHEN et al., 2018).

Quando um método tradicional é utilizado, como o método de impregnação simples, para produzir NPs de Au metálico, produz-se partículas com diâmetro médio menor que 5 nm; AuNPs de 2 nm por exemplo, tem um ponto de fusão estimado de menos que 327 °C, devido ao efeito quântico de tamanho (HARUTA, 2003). Dessa forma, essas AuNPs tendem a se coalescer e aumentar o tamanho de partícula, obtendo-se partículas com diâmetro médio de 30 nm, diminuindo a atividade catalítica do Au (HARUTA, 2003). Com o mesmo método de impregnação consegue-se produzir partículas de 3 nm de diâmetro para outros metais, com Pt (HARUTA, 2003). HARUTA et al. (1987) reportou que AuNPs com outros metais de transição foram altamente ativas para oxidação de CO. Mais tarde, foi comprovado que a alta atividade do Au era em virtude da dispersão homogênea das NPs em metais de óxidos metálicos como Fe₂O₃, Co₃O₄ e NiO (HARUTA et al., 1989; HARUTA et al., 1993).

HARUTA et al. (1993) produziu Au/ α -Fe₂O₃ por coprecipitação com AuNPs com diâmetros médios de 3-5 nm e desvio padrão de aproximadamente 30%. Embora AuNPs tenham sido calcinadas a cerca de 400 °C, as espécies mantiveram seu tamanho, fato atribuído à interação das AuNPs com suportes de óxido metálico por meio de contato epitaxial, mantendo a interação entre suporte e metal, impedindo que as NPs se agreguem (HARUTA, 2003). Ou seja, o suporte estabiliza o sistema.

Dessa forma, muitos estudos reportam a importância da interação metal-suporte para controlar a atividade catalítica. Todavia, COMOTTI et al. (2004) comparou AuNPs não suportadas (NPs coloidais) com suportadas sob as mesmas condições; ambos os sistemas apresentaram a mesmas taxas iniciais de conversão para a oxidação de glucose a ácido glucónico. A partir desse fato pode-se concluir que a importância do suporte tem efeito limitado na atividade catalítica nesse tipo de reação de oxidação. Ainda assim, a interação entre suporte e catalisador gera um sistema catalítico estável (HUTCHINGS, 2008).

Muitos são os métodos para suportar AuNPs assim como de Au-Pd. Entre as abordagens mais comuns, pode-se citar aquelas que promovem adsorção ou

deposição de um precursor de ouro (ASCHWANDEN, 2010). A redução do metal ocorre durante a calcinação e pode ser completamente atingida em atmosfera de hidrogênio a altas temperaturas. Técnicas que se baseiam nesse conceito são a impregnação, deposição de vapor químico e deposição-precipitação (ASCHWANDEN, 2010; ALI et al., 2014). Outras formas de síntese são aquelas que partem dos precursores das AuNPs e do suporte (o suporte é preparado durante a síntese) como a deposição de complexos de organo-ouro e coprecipitação (ASCHWANDEN, 2010; ALI et al., 2014). Outra abordagem é a deposição no suporte de NPs estabilizadas de ouro coloidal (ASCHWANDEN, 2010).

Ao se misturar uma solução coloidal de NPs estabilizadas de ouro com um determinado suporte, produz-se um catalisador de ouro suportado (ASCHWANDEN, 2010). GRUNWALDT et al. (1999) relata a produção de um coloide de AuNPs com tamanho controlado pela redução de HAuCl_4 com tetrakis hidroximetil fosfônio cloreto (THPC). A solução coloidal foi adsorvida em TiO_2 ou ZrO_2 em pH abaixo do ponto isoelétrico do óxido. Colóides bimetálicos de Au-Pd também podem promover a síntese de um catalisador de Au-PdNPs suportadas como PdAu/ TiO_2 , PdAu/ SiO_2 , PdAu/C, (GUCZI et al., 2003; BIANCHI et al., 2005; NAKAGAWA et al., 2005; NUTT et al., 2005; BOND et al., 2006).

Para controlar o tamanho de partícula, há relatos na literatura de AuNPs recobertas com alcanatiol utilizando um sistema bifásico (BRUST et al., 1994; FINK et al., 1998), alquilamina (LEFF et al., 1996) e envolvidas por polímeros como o PVP (polivinilpirrolidona). PVP é o estabilizante da solução coloidal formada pelas AuNPs. TSUNOYAMA et al. (2009) observou que o uso de PVP protegeu o tamanho dos *nanoclusters* de Au, mantendo seu tamanho em 1,5 nm, A atividade catalítica para oxidação de álcoois desse sistema foi maior do que *nanoclusters* de Au com maior tamanho de partícula. KHANNA et al. (2005) relatam o uso de álcool polivinílico (PVA) como estabilizante, uma vez que esse sistema permite que AuNPs sejam formadas em meio aquoso, o que permite sua aplicação em áreas médicas devido a sua atoxicidade.

O PVA se apresenta como um agente estabilizante versátil que causa uma dispersão homogênea independentemente do suporte escolhido (VILLA et al., 2013). SIGNORETTO et al. (2016) compararam duas formas de sintetizar AuNPs para a oxidação de glucose: deposição-precipitação e o método coloidal, comparando três

tipos diferentes de surfactantes (PVP, PVA e THPC). O melhor método de síntese foi o método coloidal utilizando PVA.

A imobilização de Au-PdNPs mergulhando o suporte em um sol formado de PVA é bastante reportada na literatura, produzindo NPs dispersas e com tamanho controlado. GALVANIN et al. (2018) produziu uma nanoliga de Au-Pd suportada em TiO₂ utilizando PVA como estabilizante com tamanho médio de partícula de 2,0 ± 0,6 nm, sem calcinação, que foram ativas para hidrogenação de cinamaldeído. GANDARIAS et al. (2015) também produziram uma Au-Pd/TiO₂ utilizando um sol de PVA para uma efetiva oxidação de n-butanol causada por NPs de tamanho entre 2-4 nm de diâmetro médio. LOPEZ-SANCHEZ et al. (2008) preparou um catalisador de Au-Pd/C pela técnica de sol com tamanho de partícula metálica média entre 4-7 nm, bastante ativas para oxidação do álcool benzílico. PRITCHARD et al. (2013) estudaram uma estrutura *core-shell* dos metais nos catalisadores de Au-Pd/TiO₂ e Au-Pd/C, após calcinação a 200°C, com tamanho médio de partícula de 5,3 nm e 4,6 nm, respectivamente. Ambos os catalisadores foram ativos para oxidação de álcool benzílico e a síntese direta de peróxido de hidrogênio. Catalisadores bimetálicos de Au-Pd suportados em diferentes materiais para oxidação de álcoois são mostrados na Tabela 1.

Muitos agentes redutores podem transformar Au³⁺ em Au⁰ e Pd²⁺ em Pd⁰ em conjunto com a estabilização por PVA, sendo o borohidreto de sódio (NaBH₄) comumente utilizado (LOPEZ-SANCHEZ et al., 2008; PRITCHARD et al., 2013; CATTANEO et al., 2018). O NaBH₄ promove uma rápida redução das espécies de acordo com a reação 1 e 2 (HOHNSTEDT et al., 1965)

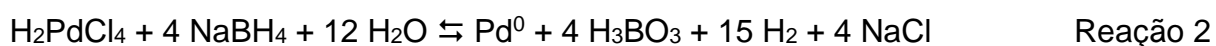
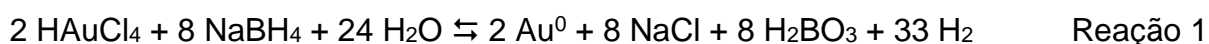


Tabela 1. Exemplos de catalisadores de nanoliga de Au-Pd suportadas em diferentes materiais para catalise da oxidação aeróbica de álcoois.

Suporte	Conversão (%)	Seletividade p/ o produto com maior rendimento (%)	Método de imobilização das NPs	Substrato	Tamanho médio de partícula	Condições de reação	Referência
TiO ₂	65,3	92,1	Sol (PVA)	n-butanol	2 ±0,6 nm	6 h, 100 °C, 3 bar de O ₂ ,	GANDARIAS et al. (2015)
C	81,1	44,61	Sol (PVA)	álcool benzílico	2-4 nm	2h, 120 °C, 150 psi de O ₂	LOPEZ-SANCHEZ et al. (2008)
TiO ₂	≈40	≈60	Sol (PVA)	álcool cinamílico	<10 nm	2 h, 120 °C, 3 bar de O ₂	RUCINSKA et al. (2018)
Al ₂ O ₃	83,3	90,5	-	álcool benzílico	-	8 h, 100 °C, 0,2 MPa de O ₂	ENACHE et al. (2006)
TiO ₂	74,5	95,2					
SiO ₂	35,7	97,3					
Fe ₂ O ₃	63,4	74,9					
C	69,2	53,9					
MgO	2,6	100	Sol (PVA)	1-octanol	4,34	8 h, 120 °C, 1 bar de O ₂	ALSHAMMARI et al. (2017)
MnO ₂	3,2	63,2					

3.3.4 Carbonato de estrôncio (SrCO₃)

A escolha do suporte afeta diretamente a atividade e a seletividade de um catalisador de reações de oxidação. SIGNORETTO et al. (2016) comparou três suportes para AuNPs para oxidação de glucose: CeO₂, ZrO₂ e TiO₂. Foi observado que CeO₂ era um melhor suporte para o sistema devido a características de aprisionar e liberar moléculas de O₂ e por favorecer a formação de NPs bastante pequenas. GUALTEROS et al. (2019) também comparou três suportes para AuNPs para oxidação de álcool benzílico (TiO₂, SiO₂ e Al₂O₃), concluindo que Au/Al₂O₃ apresentou a maior conversão, acima de 70% por 5 ciclos consecutivos, na presença de uma base externa (K₂CO₃). Claramente, a escolha do suporte é essencial, assim como o estudo de suportes facilmente acessíveis.

Nos primeiros estudos envolvendo a oxidação de álcoois por AuNPs, percebeu-se que a presença de uma base externa (NaOH) era essencial para extração do primeiro H, primeira diferença observada com relação aos catalisadores de Pt e Pd, que são efetivos em meio ácido ou básico, embora não sejam muito seletivos (HUTCHINGS, 2008). No entanto, o uso de um aditivo básico (NaOH) também foi necessário na oxidação de glicerol com NPs bimetálicas de Au-Pd suportadas em Al₂O₃ e MgO de acordo com DODEKATOS et al. (2018). Por conseguinte, a adição de bases solúveis ao meio reacional permite a oxidação aeróbica em fase líquida de álcoois catalisada por NPs de Au ou Au-Pd, aumentando uma etapa a mais de separação para retirada da base no fim do processo. Assim sendo, bases insolúveis poderiam minimizar essa desvantagem e ser usadas como suporte.

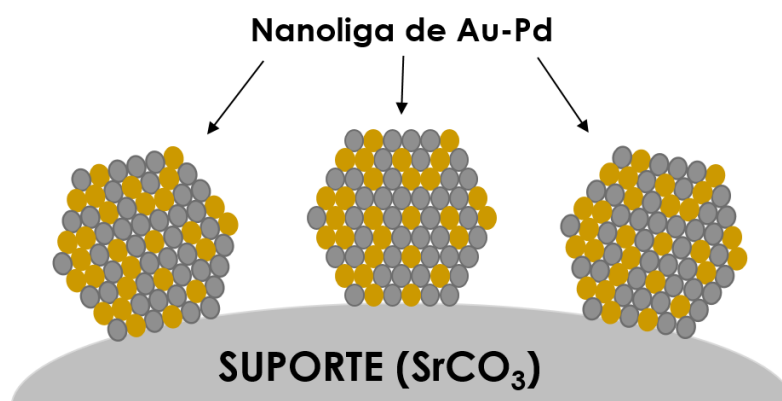
Carbonatos são bases de Lewis insolúveis em água. Alguns estudos relatam o uso de carbonatos para suportar AuNPs. Carbonato de cálcio (CaCO₃) suportou eficientemente AuNPs para aplicações biomédicas, segundo KIRANDA et al. (2018) e CAI et al. (2006). YANG et al. (2009) estudou carbonatos metálicos de Zn, Bi, Ce, La, Zr para produção de catalisadores de ouro na oxidação de álcool benzílico. No trabalho citado, percebeu-se que a atividade do catalisador era dependente da basicidade do suporte, ou seja, quanto maior a basicidade do material, maior atividade, uma vez que a quebra da ligação de O-H do álcool pode ocorrer nos sítios básicos do catalisador.

CASTRO et al. (2018) averiguou o uso de um suporte com características alcalinas e reportou pela primeira vez na literatura o uso de um composto de estrôncio

(uma mistura de SrO, SrCO₃, Sr(OH)₂•H₂O, e Sr(OH)₂) para suportar AuNPs para a oxidação seletiva de álcool benzílico. O catalisador apresentou atividade de em torno de 50% de conversão, sem adição de uma base externa. Entretanto, a presença de K₂CO₃ foi necessária para manter a seletividade e estabilidade do catalisador por 5 usos, indicando que o suporte era um bom candidato. Embora os bons resultados apresentados, não há na literatura relatos do uso de compostos de estrôncio para suportar Au-PdNPs. Para a produção de óxido e hidróxido de estrôncio, é normalmente necessária a calcinação do carbonato de estrôncio (SrCO₃) acima de 900 °C (ROBBINS et al., 1995). Para evitar-se uma etapa de síntese, que aumenta o tempo de preparação e energia térmica e visto que carbonatos podem ser suportes de AuNPs, cria-se o interesse de se utilizar apenas SrCO₃.

SrCO₃ é um carbonato mineral naturalmente encontrado na forma de estroncianita. Suas principais aplicações são na produção de compostos de estrôncio importantes para a indústria, na remoção de chumbo de soluções através do processo de zinco eletrolítico, fabricação de vidro de absorção de raios X para tubos de raios catódicos, na produção de tintas, pigmentos e fogos de artifício (BURLESON, 2003; RUSSELL, 2009; CHEN et al., 2010). A estroncianita contém apenas uma fase cristalina, a fase ortorrômbica. Essa característica torna o material um sistema modelo para averiguar a formação de biominerais (KÜTHER et al., 2001; SASTRY et al., 2001; CHEN et al., 2010). Sob temperaturas acima de 920 °C, SrCO₃ sofre mudança de fase de ortorrômbica para hexagonal assim como a decomposição para SrO (ROBBINS et al., 1995; CHEN et al., 2010). Neste sentido, o SrCO₃ seria uma opção inovadora para suportar nanoligas de Au-Pd, como ilustra a Figura 8.

Figura 8. Ilustração de nanoliga suportada em SrCO₃



Fonte: arquivo pessoal.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Todos os produtos químicos usados nos experimentos foram de grau analítico, comprados da Sigma-Aldrich e usados sem purificação adicional.

4.2 Preparação de catalisador

O suporte do catalisador consiste de um carbonato de estrôncio comercial (SrCO_3). Uma solução previamente preparada de 5% em peso de cloreto de paládio(II) em HCl a 10% em peso foi adicionada a uma solução de cloreto de ouro (III) (HAuCl_4 , base 99,99% de metais vestigiais, 30% em HCl diluído) diluída em água destilada (30 mL). As quantidades dos sais metálicos variaram de acordo com os estudos realizados, que serão especificados posteriormente. Após uma agitação magnética de 5 minutos à temperatura ambiente, foi adicionado 0,6 mL de uma solução aquosa de álcool polivinílico a 2,0% em peso (PVA, 80%) e o sistema foi ainda agitado durante 5 min. Em seguida, uma solução aquosa de (NaBH_4) fresca foi adicionada gota à gota sob agitação magnética. Um excesso de NaBH_4 foi sempre adicionado à mistura principal, 5 vezes (mol/mol) a mais em relação as diferentes proporções molares de Au: Pd. Após o escurecimento da solução, a agitação foi mantida por mais 30 minutos. Em seguida, adicionaram-se 500 mg do suporte ao sol preparado e agitou-se durante 2 h, à temperatura ambiente. Finalmente, a suspensão foi centrifugada a 2000 rpm durante 2 min. O catalisador foi seco a 50°C durante 5 h antes de ser armazenado em um frasco âmbar. O pó escurecido foi designado como Au-Pd/ SrCO_3 .

4.3 Caracterização do catalisador

Todas as caracterizações referentes ao catalisador foram feitas no catalisador de Au-Pd/ SrCO_3 na razão molar de 1:1.5 (Au: Pd). A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do suporte e do catalisador foi feita pelo espectrofotômetro Spectrum 100 (Perkin Elmer, Massachusetts, EUA), programado para medir 32 varreduras cumulativas a 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas como pastilhas de KBr.

A cristalinidade do catalisador antes do uso foi averiguada por difração de raios X (DRX) através de um difratograma Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corp, Kyoto, Japan) com radiação Cu K α (1,5418 Å), operando a 40 kV e 40 mA. O refinamento de Rietveld da amostra foi realizado usando o software Rex 0.8.2. A representação da célula unitária de Au-Pd/SrCO₃ foi modelada pelo VESTA (Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural versão, 3.4.0, JP-Minerals, Ibaraki, Japan) e Diamond (versão 3.2g, Crystal Impact GbR, Bonn, Alemanha).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores de Au-Pd/SrCO₃ recém preparado e após o 6° uso foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai G² F20 (Thermo Fisher Scientific, Massachussets, EUA) operando a 200 kV com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS). Os mapas de distribuição dos elementos foram registrados com espectrometria de raios X dispersiva de energia (detector EDS). As amostras para microscopia foram preparadas gotejando a suspensão dos catalisadores em isopropanol sobre um gride de cobre revestido com carbono, seguido de secagem sob condições ambientais.

O teor de metais do catalisador recém-preparado e após o 6° ciclo foi medido utilizando um Espectrofotômetro de Absorção Atômica Shimadzu AA-6300 (FAAS). O procedimento de digestão das amostras foi realizado utilizando ácido nítrico concentrado e ácido clorídrico na proporção de 1:3 (HNO₃:HCl) sob aquecimento a 115 °C por 2 h.

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do catalisador foram obtidos com o espectrômetro ESCA equipado com um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios-X monocromada XM 1000 (Scientia Omicron, Uppsala, Suécia) em Al K (1486,7 eV). A fonte de raios-X foi usada com uma potência de 280 W, uma vez que o espectrômetro trabalhou em um modo de energia constante de 50 eV. A calibração dos espectros XPS para o acúmulo de carga foi realizada usando o pico C 1s (BE = 284,8 eV).

A redução com temperatura programada de hidrogênio (H₂-TPR) foi realizada em um instrumento ChemBET-Pulsar (Quantachrome Instrumebts, Boynton Beach, Estados Unidos) equipado com um detector de condutividade térmica. Para tal, 0,05 g do catalisador foi seco sob um fluxo de He a 120 °C durante 1 h e depois arrefecido até à 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 aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.4 Atividade catalítica

Todas as reações de oxidação utilizaram álcool benzílico como modelo de reação e foram realizadas em um reator Fisher-Porter sob pressão de O₂. As reações foram realizadas em diferentes temperaturas sob diferentes pressões em um agitador magnético acoplado a uma placa de aquecimento. Em uma reação típica, 1 mL (9,6 mmol) de álcool benzílico e 43,5 mg do catalisador foram adicionados ao reator. Em seguida, O₂ foi adicionado com pressão previamente determinada. A mistura resultante foi agitada magneticamente a 500 rpm a um tempo de reação e temperatura selecionados. Após um tempo de reação específico, o catalisador foi separado dos produtos por centrifugação. Em seguida, 20 µL de solução reacional foram misturados com 1 mL de cloreto de metileno (CH₂Cl₂) para determinar os rendimentos do produto de oxidação por cromatografia gasosa (GC-2010 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japão) usando uma coluna capilar Carbowax e p-xileno como padrão interno. Para a reciclagem do catalisador, o Au-Pd/SrCO₃ foi lavado com CH₂Cl₂ antes de cada ciclo. A conversão do álcool benzílico, a seletividade e o rendimento dos produtos foram calculados como segue:

$$\text{Conversão} = \frac{\text{Álcool}_{\text{início}, \text{mol}} - \text{Álcool}_{\text{final}, \text{mol}}}{\text{Álcool}_{\text{início}, \text{mol}}} \times 100\%$$

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Produto de interesse}_{\text{mol}}}{\text{Todos os produtos}_{\text{mol}}} \times 100\%$$

$$\text{Rendimento} = \text{Seletividade do produto de interesse} \times \text{Conversão}$$

4.5 Planejamento experimental para atividade de catalisador

Dois planejamentos fatoriais completos com quatro variáveis independentes (2⁴) foram realizados com o objetivo de triagem dos fatores estatisticamente significativos para o desempenho do catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico, em termos de benzoato de benzila e rendimento de benzaldeído. As variáveis investigadas e seus níveis (não codificados) foram: pressão (1 e 5 bar),

temperatura (80 e 120 °C), tempo de reação (0,5 e 2,5 h) e razão molar de Au-Pd (1:0,1 e 1:1,5). Quanto ao rendimento de benzoato de benzila, os fatores significativos foram a temperatura e a razão molar de Au:Pd, além da interação entre eles. Portanto, visando obter um modelo adequado, novos experimentos foram realizados com níveis adicionais (temperatura: 71,7 e 128,3 °C; razão molar Au-Pd: 1:0 e 1:1,8) mantendo as demais variáveis em níveis adequados (pressão: 5 bar e tempo de reação: 2,5 h), apontados pelos resultados do planejamento experimental fatorial completo 2^4 . Além disso, para acessar a variação experimental para uso na validação do modelo por Análise de Variância (ANOVA), foram realizadas triplicatas (três) no ponto central. Após essa etapa, utilizou-se a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para alcançar uma melhor visualização proporcionada pelo modelo matemático. Posteriormente, experimentos replicados considerando apenas a razão molar Au-Pd foram realizados para encontrar o valor ótimo dessa variável, maximizando o rendimento do benzoato de benzila.

Para a dependência do rendimento de benzaldeído nas variáveis, apenas a razão molar Au-Pd foi apontada como significativa, então, como exemplo de benzoato de benzila, um valor ótimo para a razão molar Au-Pd foi pesquisado para maximizar o rendimento de benzaldeído, mantendo os outros fatores em níveis adequados (pressão: 1 bar, tempo de reação: 2,5 h e temperatura: 120°C). *One-way* ANOVA foi utilizada para acessar a significância da razão molar de Au-Pd nos rendimentos citados, considerando seus níveis. Para diferenças estatisticamente significantes entre as médias, foi utilizada uma comparação em pares com o teste de Tukey (teste *post hoc*), onde a significância estatística foi estabelecida em $p < 0,05$. A Tabela 2 resume todos os níveis (codificados e não codificados) de todas as variáveis estudadas. Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente em dias diferentes para evitar erros sistemáticos. O software estatístico utilizado para cálculos foi o STATISTICA® (versão 10.0, StatSoft Inc., Tulsa, EUA).

Tabela 2. Planejamento fatorial completo 2^4 para triagem do efeito da temperatura, tempo de reação, pressão e razão molar Au: Pd no rendimento de benzoato de benzila e benzaldeído.

Variáveis	Símbolos	Níveis dos fatores				
		$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
Razão molar Au: Pd	X_1	1:0*	1:0,1	1:0,8	1:1,5	1:1,6*
Pressão (bar)	X_2	-	1	-	5	
Tempo de reação (h)	X_3	-	0.5	-	2.5	-
Temperatura (°C)	X_4	71,3	80	100	120	128,7

*os verdadeiros códigos dessas variáveis são -1,14 e +1,14

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do catalisador de Au-Pd/SrCO₃

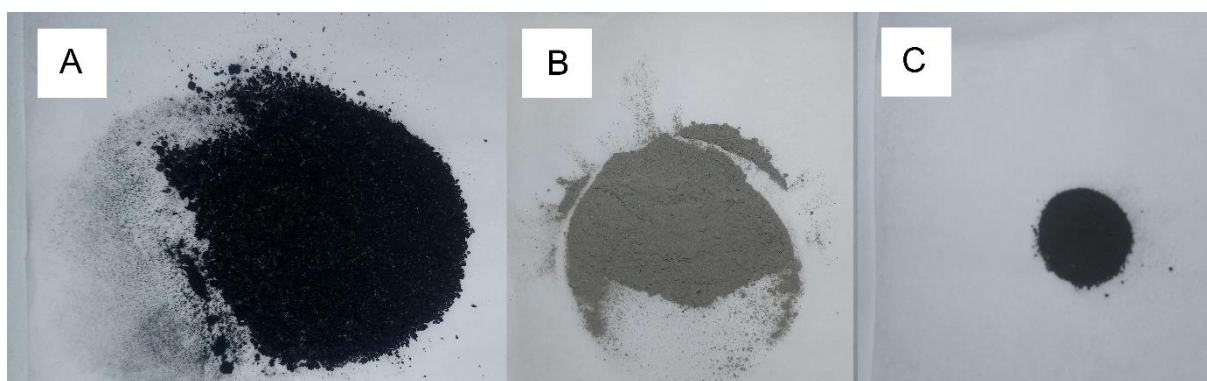
O método científico é constituído das etapas de observação, questionamento, hipótese, experimentação, análise e conclusão. Obviamente, essas etapas podem indicar que há uma solução melhor para um determinado problema e todo o processo precisa ser repetido para que a nova hipótese seja averiguada. Diante da busca por catalisadores heterogêneos mais eficazes e seletivos para oxidação de álcoois, o presente trabalho almejou a impregnação de Au-PdNPs em um suporte com características alcalinas, produzindo-se o catalisador de Au-Pd/SrCO₃. No entanto, o caminho utilizado para tal objetivo foi bastante tortuoso e muitos testes foram feitos até a produção do catalisador final, que apresentou uma alta atividade e seletividade para a oxidação do álcool benzílico, como será discutido ao longo desse trabalho.

Devido ao anseio de estudar compostos de estrôncio, por serem tão poucos discutidos na literatura para a finalidade de suporte de NPs de metais nobres para oxidação de álcoois, tentou-se suportar Au-PdNPs em nanotubos de cobalto e estrôncio. Os nanotubos de cobalto e estrôncio foram feitos de acordo com PANCHAKARLA et al. (2016) com modificações. Nitrato de estrôncio e acetato de cobalto tetra hidratado, em uma razão molar de 3:4, foram dissolvidos em água de alta pureza (18,2 M Ω.cm) e aquecidos a 90 °C até a formação de um gel. Em seguida o material (Figura 9A) foi colocado em uma mufla por 12 h a 900 °C. Em seguida, 100 mg do material foram levados ao ultrassom durante 10 min em 17 mL de solução de NaOH (0,75 M). O sobrenadante foi então levado a um reator de aço a 200 °C durante 12 h, para tratado hidrotérmico. O material sólido foi separado e lavado várias vezes com água *de alta pureza* até atingir um pH 7 e, posteriormente, seco. As AU-PdNPs foram suportadas nesse material, contudo, a atividade do catalisador não foi significativa, levando a não utilização desse material em estudos futuros.

CASTRO et al. (2018) relatou o uso de Sr(OH)₂ como suporte para AuNPs. As condições ótimas encontradas para oxidação do álcool benzílico foram de 2,5 h, 2 bar de O₂ e 140 °C, alcançando 67,4% de conversão e seletividade de 78,7% para benzaldeído. O suporte foi sintetizado pela reação entre uma solução de nitrato de estrôncio e hidróxido de sódio, na qual o precipitado branco produzido foi calcinado a 1100 °C, obtendo-se um material com três fases cristalinas confirmadas por DRX,

onde a porção predominante foi da fase de $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Em busca das melhores condições para produção de Au-PdNPs suportadas em um composto de estrôncio, o presente trabalho utilizou um suporte de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ para tal (o catalisador é mostrado na Figura 9B), repetindo as condições apresentadas para síntese do suporte de CASTRO et al. (2018), que produziu um catalisador de Au suportado em $\text{Sr}(\text{OH})_2$ para oxidação do álcool benzílico. Todavia, a conversão não foi significativa, indicando que uma nova abordagem deviria ser adotada.

Figura 9. Catalisadores de Au-Pd síntese PANCHAKARLA et al. (2016) (A); síntese CASTRO et al. (2018) (B); catalisador de Au-Pd/ SrCO_3 (C).



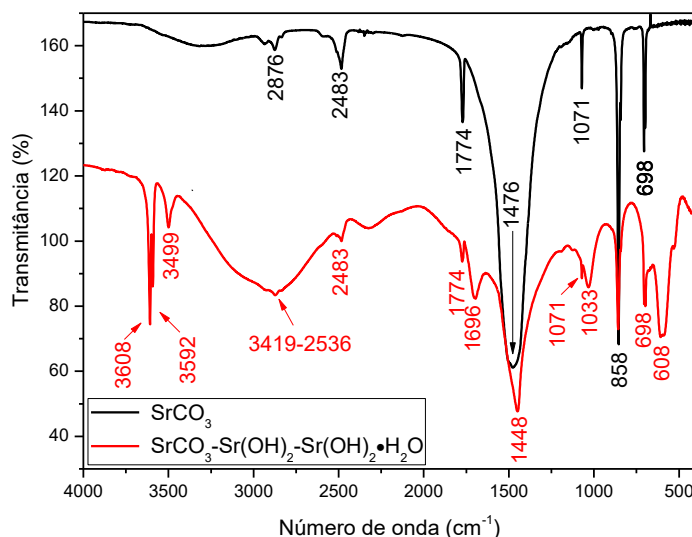
Fonte: arquivo pessoal.

A ideia de uma síntese mais simples para o suporte tornou-se lúcida, uma vez que menos etapas de produção levam a uma maior economia de energia e de reagentes, causando menos impactos ambientais. Por conseguinte, calcinou-se SrCO_3 comercial a $960\text{ }^\circ\text{C}$ por 8h objetivando-se a produção de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (ROBBINS et al., 1995). As NPs metálicas foram suportadas nesse material em meio aquoso e em acetona. No entanto, a atividade catalítica do material feito em acetona não foi significativa. Para a síntese em água, com o material obtido, uma primeira reação foi feita a $100\text{ }^\circ\text{C}$, 3 bar de pressão de O_2 , 2,5h, 500 rpm e sem adição de base externa, obtendo-se a conversão de $\geq 99\%$, indicando que o suporte escolhido era um ótimo candidato para catalisar a oxidação de álcool benzílico.

A Figura 10 mostra o espectro na região do infravermelho do SrCO_3 comercial e do material obtido após a calcinação do SrCO_3 . Teoricamente, o íon carbonato (CO_3^{2-}) isolado apresenta uma simetria D_{3h} e possui quatro modos vibracionais (ALAVI e MORSALI, 2010; WU et al., 2011; TIPCOMPOR et al., 2012). Os números de onda desses modos para o SrCO_3 foram observados em 1071 cm^{-1} para ν_1 , em 858 cm^{-1}

para ν_2 , em 1476 cm^{-1} para ν_3 e em 698 cm^{-1} para ν_4 (LI, et al. 2015). A absorção em 1476 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações assimétricas de estiramento C–O (ALAVI e MORSALI, 2010; WU et al., 2011; TIPCOMPOR et al., 2012). As bandas de absorção em 858 cm^{-1} e 698 cm^{-1} , podem ser atribuídas às vibrações de deformação fora do plano e de deformação no plano do grupo CO_3^{2-} (TIPCOMPOR, et al. 2012; WU, et al. 2011; ALAVI, et al. 2010). A banda de baixa intensidade em 1071 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento simétrico de C–O do carbonato (WU et al., 2011; TIPCOMPOR et al., 2012). Para o material após a calcinação, as bandas de carbonato permaneceram (1448 , 1071 , 858 , 698 cm^{-1}), algumas vezes com pequenos deslocamentos. As bandas que aparecem entre 3608 e 3499 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de OH^- , sugerindo a presença de Sr-OH . Foi observado uma larga absorção na faixa entre 3413 - 2536 cm^{-1} que correspondem a estiramento de moléculas de H_2O , indicando a presença de um composto hidratado (ALAVI e MORSALI, 2010).

Figura 10. Espectro de FT-IR de SrCO_3 comercial e SrCO_3 calcinado a 960°C



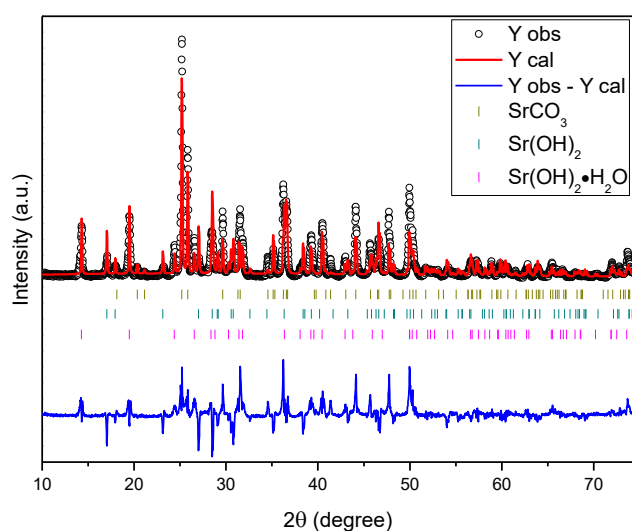
Fonte: arquivo pessoal.

A Figura 11 apresenta o difratograma do SrCO_3 calcinado a 960°C . O refinamento Rietveld mostrou que há três fases cristalinas na amostra, como indicado pelo espectro de infravermelho. O padrões de difração do refinamento foram indexados para SrCO_3 (ICSD 202793), Sr(OH)_2 (ICSD 26029), $\text{Sr(OH)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ICSD

60661). Segundo o refinamento, o material é composto de uma mistura de 34,76% de SrCO_3 , 34.48% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e 30.753% de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em massa.

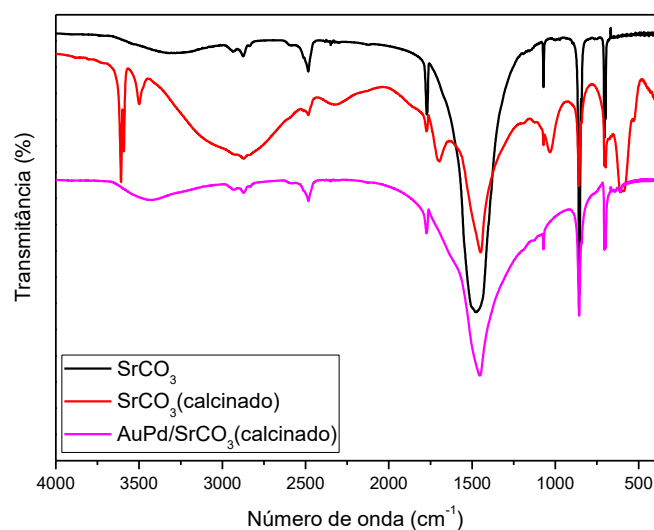
Curiosamente, a mistura de fases cristalinas indicadas pelo espectro de FT-IR e confirmadas pelo difratograma de raios X, não foi observada após o processo de impregnação das NPs de Au e Pd no suporte. O espectro de FT-IR do material após imobilização das NPs, apresenta apenas bandas características de SrCO_3 e desaparecimento das bandas características $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (Figura 12).

Figura 11. Refinamento Rietveld do SrCO_3 calcinado



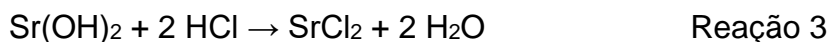
Fonte: arquivo pessoal.

Figura 12. Espectro de FT-IR de SrCO_3 comercial, SrCO_3 calcinado a e Au-Pd/ SrCO_3 (calcinado)



Fonte: arquivo pessoal.

Uma forma de explicar o desaparecimento das fases de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ seria sua dissolução em meio aquoso, aquele utilizado para a síntese das NPs. A solubilidade dessas substâncias é cerca de 1.77 g/100 mL; como utilizou-se 50 mL de água destilada em cada síntese, a dissolução poderia ter acontecido. No entanto, CASTRO et al. (2018) também fizeram a síntese de um catalisador de ouro suportado em $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e não observaram tal fato. Outra possibilidade mais aceitável seria devido a presença de ácido clorídrico (HCl) durante a dissolução dos precursores de Au e Pd. Sabe-se que HCl pode reagir com $\text{Sr}(\text{OH})_2$ para formar SrCl_2 , como observado na reação 3, que é um sal bastante solúvel em água, meio utilizado para produzir as NPs suportadas. Portanto, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ter sido convertido para SrCl_2 e então dissolvido, fato indicado experimentalmente, pois observou-se a diminuição de massa inicial de suporte de 500 mg (utilizado na síntese do catalisador) para menos 300 mg ao final do processo, e a medida que a concentração de HCl aumentava, diminuía-se a massa final do material, até mesmo seu total desaparecimento, sugerindo que o suporte estava sendo dissolvido no sobrenadante. Por conseguinte, o suporte utilizado nas etapas seguintes do estudo foi SrCO_3 comercial (Figura 9C).

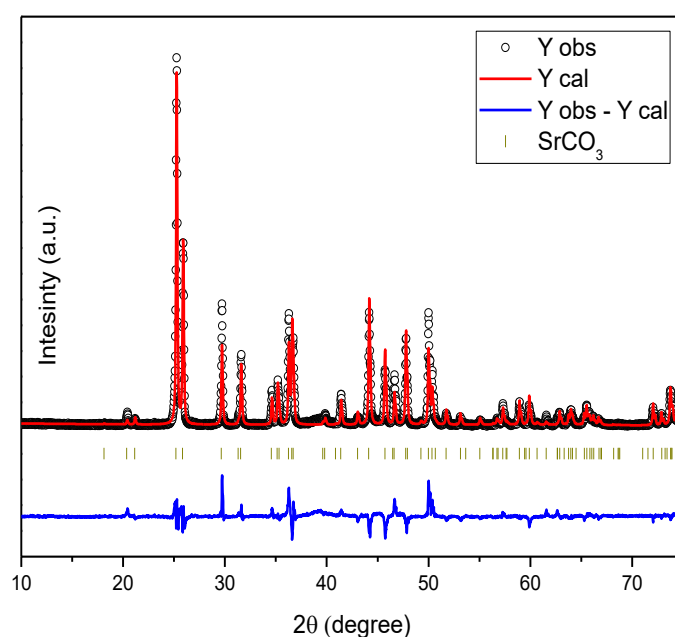


A etapa do processo de imobilização pode promover alguma modificação no suporte, dessa forma, foram necessárias caracterizações para averiguar a identidade específica do material. Os difratogramas de DRX do catalisador Au-Pd/ SrCO_3 é mostrado na Figura 13. O difratograma corresponde ao carbonato apenas, uma vez que a baixa concentração de NPs de Au-Pd (2 w% em relação ao suporte) dificultou a observação de seus picos de difração no DRX. Os principais picos de difração observados para o SrCO_3 são posicionados em ângulos 2θ de $25,21^\circ$, $25,89^\circ$, $29,61^\circ$, $31,51^\circ$, $34,48^\circ$, $35,09^\circ$, $36,23^\circ$, $36,60^\circ$, $41,32^\circ$, $44,05^\circ$, $45,65^\circ$, $46,7^\circ$, $47,7^\circ$, $49,98^\circ$, que correspondem aos planos de (111), (021), (002), (012), (102), (200), (112), (130), (220), (221), (041), (202), (132), (113), respectivamente. Tal informação pode ser atribuída à fase ortorrômbica de SrCO_3 (LU et al., 2018).

Realizamos um refinamento de Rietveld para identificar a pureza e cristalinidade da fase. A Tabela 3 mostra os parâmetros de rede, volume estrutural unitário, ocupação do local e posições atômicas determinadas a partir do refinamento. A fase SrCO_3 é isoestrutural com uma simetria de grupos de pontos D_{3h} (mmm) e

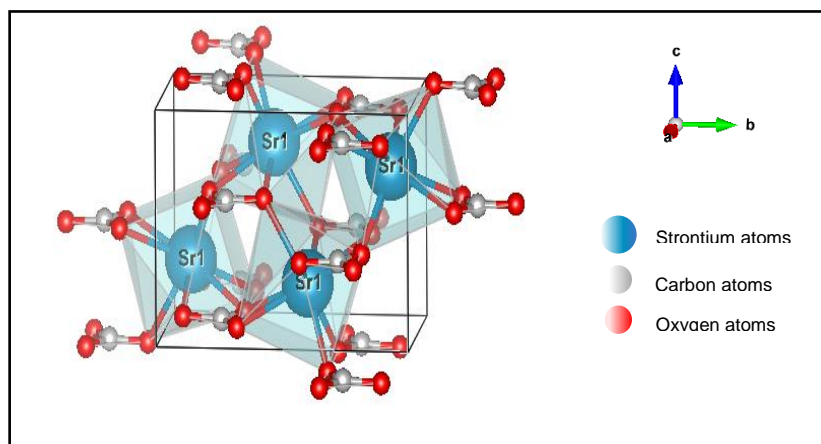
constantes de rede da seguinte forma: $a = 5,0923 (2) \text{ \AA}$; $b = 8,3893 (8)$, $c = 6,0100 (9) \text{ \AA}$. O refinamento de Rietveld se ajustou bem aos dados experimentais, com valores para *Goodness of Fit* (GoF), R_{profile} (Rp) e $R_{\text{weighted profile}}$ (Rwp) de 3,5075%, 0,2058% e 0,2550%, respectivamente. Todos os resultados confirmaram uma fase única composta de SrCO_3 em uma estrutura ortorrômbica (ICSD 202793), (Figura 10). Uma representação esquemática do conjunto de coordenação de SrCO_3 é mostrada na Figura 14. A estrutura pertence ao grupo espacial cristalino D_{2h}^{16} (Pmnc) com $Z = 4$.

Figura 13. Refinamento Rietveld para o catalisador de Au-Pd/ SrCO_3



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 14. Célula unitária de SrCO_3



Fonte: arquivo pessoal.

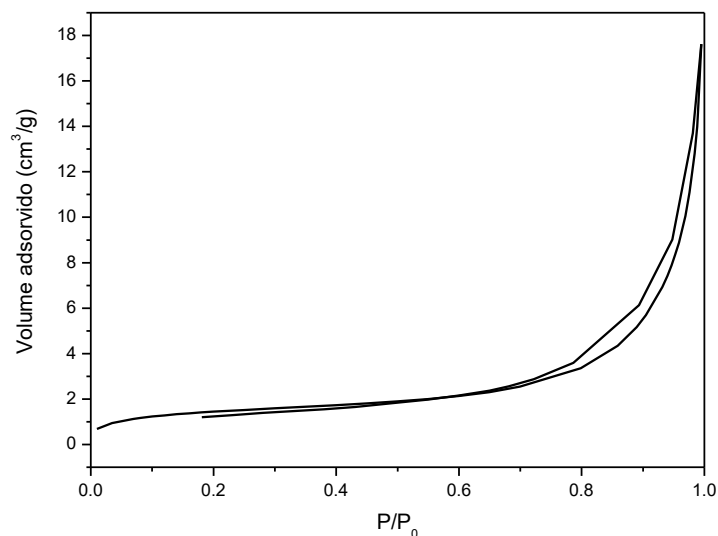
Tabela 3. Parâmetros de rede, volume da célula unitária, ocupância do sítio e posições atômicas obtidos pelo refinamento Rietveld do catalisador de Au-Pd/SrCO₃.

Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	Ocupância
Sr1	4c	.m.	0,25000	0,41619(4)	0,75678(7)	1
C1	4c	.m.	0,25000	0,75873(4)	-0,08547(7)	1
O1	4c	.m.	0,25000	0,91118(5)	-0,09501(9)	1
O2	8d	1	0,46785(6)	0,68183(3)	-0,08610(6)	1

[Fase única para SrCO₃; Pmcn (62) – Ortorrômbico (a=5.0923(2) Å; b=8.3893(8), c=6.0100(9) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$; V=256.75(5) Å³ Z=4; a/b=0.6070, b/c=1.3959, c/a=1.1802; R_p=0.205%, R_{wp}=0.255%; R_{exp}=0.072%; $\chi^2=12.302$ and GoF=3.507]

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do catalisador Au-Pd/SrCO₃ (Figura 15) é do tipo 3, atribuída a sólidos não porosos (SCHMAL, 2016), o que era esperado, uma vez que SrCO₃ comercial foi utilizado. A área superficial determinada pelo método BET foi de 5,3 m²/g, uma área superficial bem menor do que o SrCO₃ mesoporoso produzido por HOU et al. (2009) ou as submicro esferas de SrCO₃ sintetizadas por ZHU et al. (2010) ou ainda o SrCO₃ não poroso obtido por LI et al. (2012), que apresentaram áreas superficiais de 118 m² g⁻¹, 40,2 m² g⁻¹, 14.9 m² g⁻¹, respectivamente. A pequena área superficial é resultado do uso de SrCO₃ comercial, pois, como observado nas imagens de MET (Figura 13) as NPs se distribuem sobre a superfície de um sólido não poroso. Como será discutido no decorrer do trabalho, a interação metal-suporte levou a uma alta atividade catalítica e boa seletividade, mesmo utilizando-se um suporte não poroso; isso sugere que aumentando a área superficial do SrCO₃ pode-se obter uma maior carga de NPs sobre o suporte e, conseqüentemente, melhores resultados, como uma massa menor de catalisador para catalisar a oxidação do álcool. Dessa forma, trabalhos futuros podem averiguar essa suposição.

Figura 15. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do catalisador Au-Pd/SrCO₃

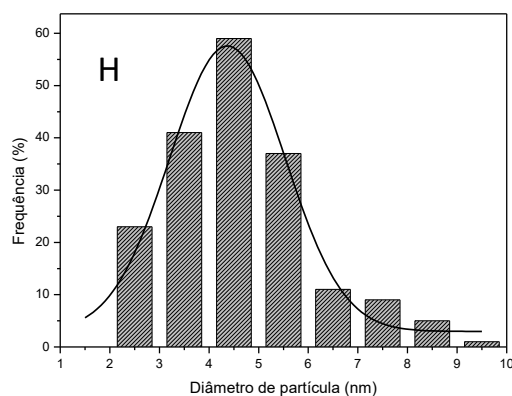
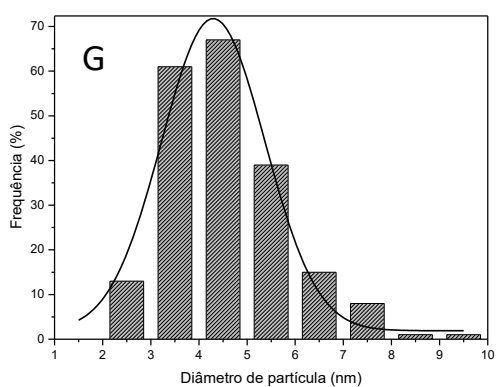
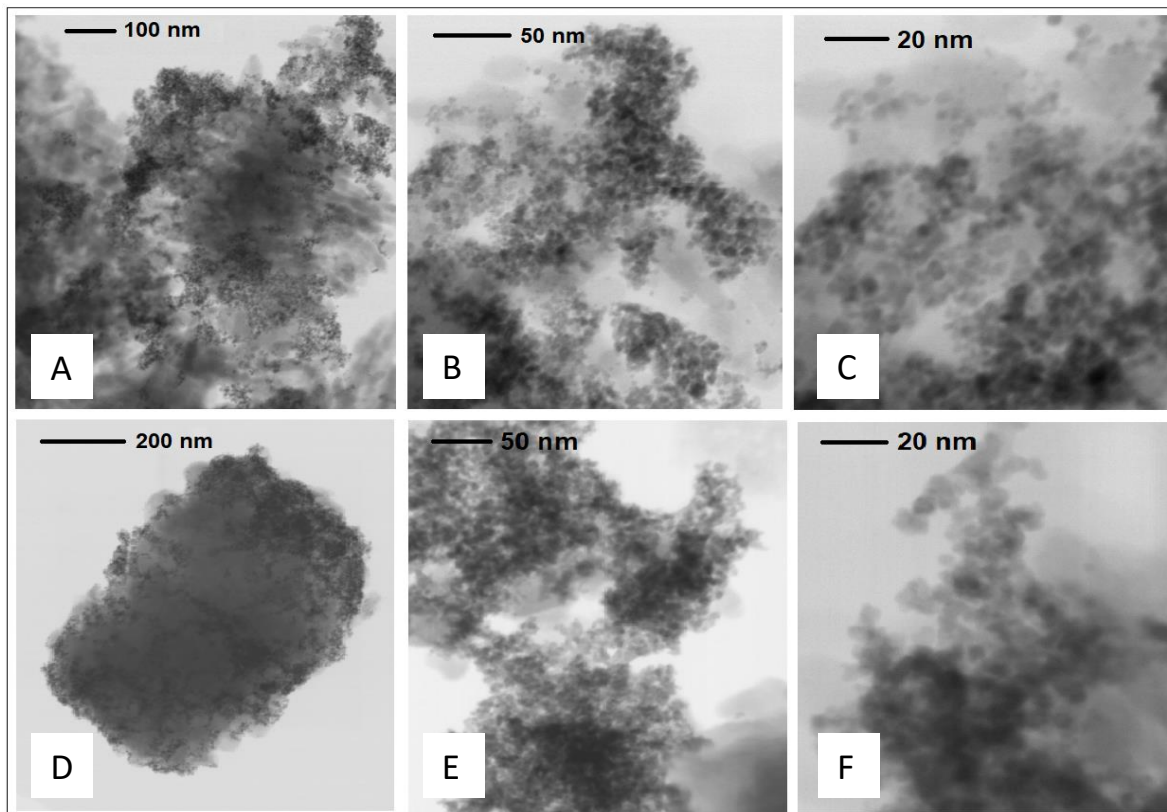


Fonte: arquivo pessoal.

A Figura 16 ilustra as micrografias de MET para o catalisador antes e após o 6º uso. Nas Figuras 17A, 17B e 17C pode-se observar que as NPs de Au-Pd, no catalisador antes do uso, se distribuíram uniformemente pelo suporte, com poucas aglomerações, apresentando um formato arredondado e tamanho médio de partícula de $4,55 \pm 1,22$ nm (Figura 17G). Nas Figuras 17D, 17E e 17F são apresentadas as micrografias para o catalisador após o 6º uso, confirmando que as NPs se mantiveram arredondas e bem distribuídas pelo suporte, sem coalescência e tamanho médio de partícula de $4,64 \pm 1,42$ nm (Figura 17F), indicando que não houve alteração do sistema mesmo após o uso.

Os catalisadores foram sintetizados para ter 2,0% em peso de metal em diferentes proporções, o que foi confirmado por FAAS (Tabela 4). A quantidade em massa de metais no catalisador em relação a massa de suporte antes do uso foi de 2,25%, próxima ao valor teórico, e após o 6º ciclo foi de 2,69%. Tais resultados indicam que não houve lixiviação das Au-PdNPs. As diferenças entre o valor teórico e o calculado por FAAS, assim como um valor maior após os ciclos, podem ser explicados por flutuações amostrais, ou seja, o suporte poderia abrigar Au-PdNPs de forma não totalmente homogênea, assim uma determinada região da superfície do material pode ter mais NPs que outras regiões.

Figura 16. Imagens de MET e histograma de diâmetro médio de partícula para o catalisador antes e após o 6º uso: imagens do catalisador antes do uso – A, B, C; imagens do catalisador após 6º uso – D, E, F; histograma do catalisador antes do uso – G; histograma do catalisador após o uso.



Fonte: arquivo pessoal.

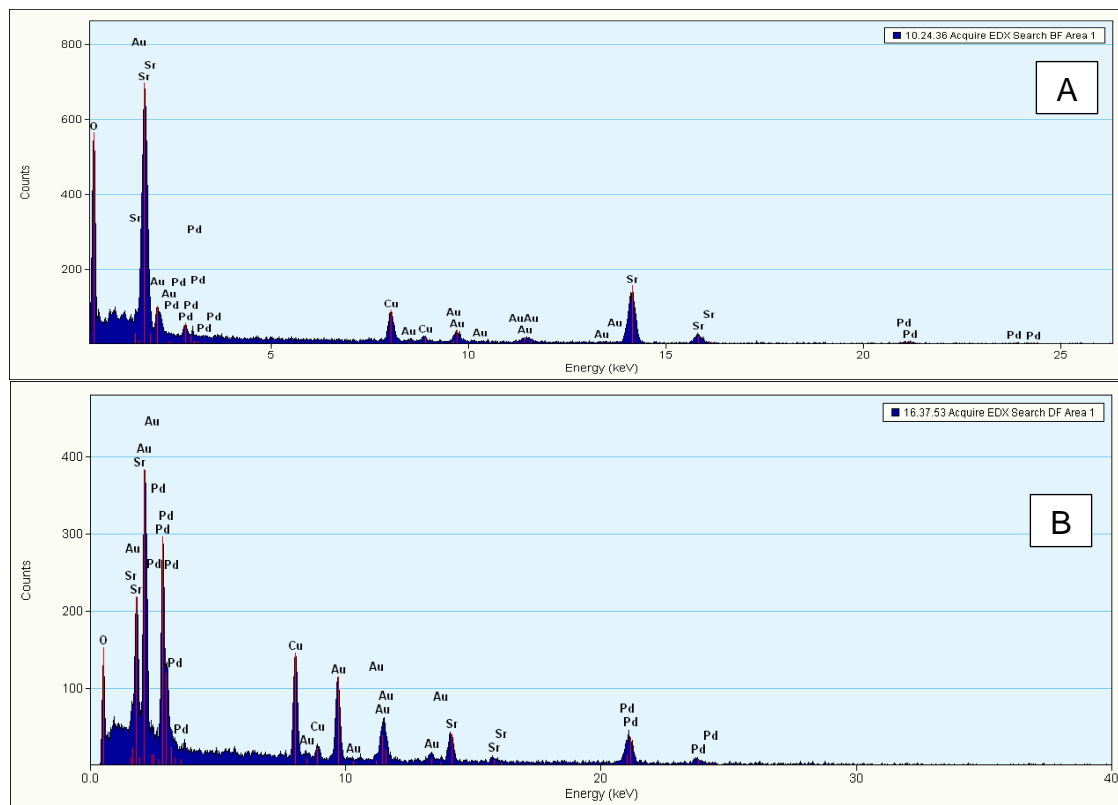
Tabela 4. Concentração de metais no catalisador Au-Pd/SrCO₃ recém preparado e após o 6° ciclo.

Catalisador Au-Pd/SrCO₃	Recém preparado		Após o 6° ciclo	
Massa (mg)*	32,4		29,1	
Concentração (ppm)	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 1	Replicata 2
	4,86	4,72	5,30	5,15
Concentração média (ppm)	4,79		5,23	
Massa dos metais em relação a massa do suporte (%)	2,25		2,69	

*Massa de amostra utilizada para 15 mL de água (alíquota analisada dessa solução foi de 1,5 mL para cada replicata)

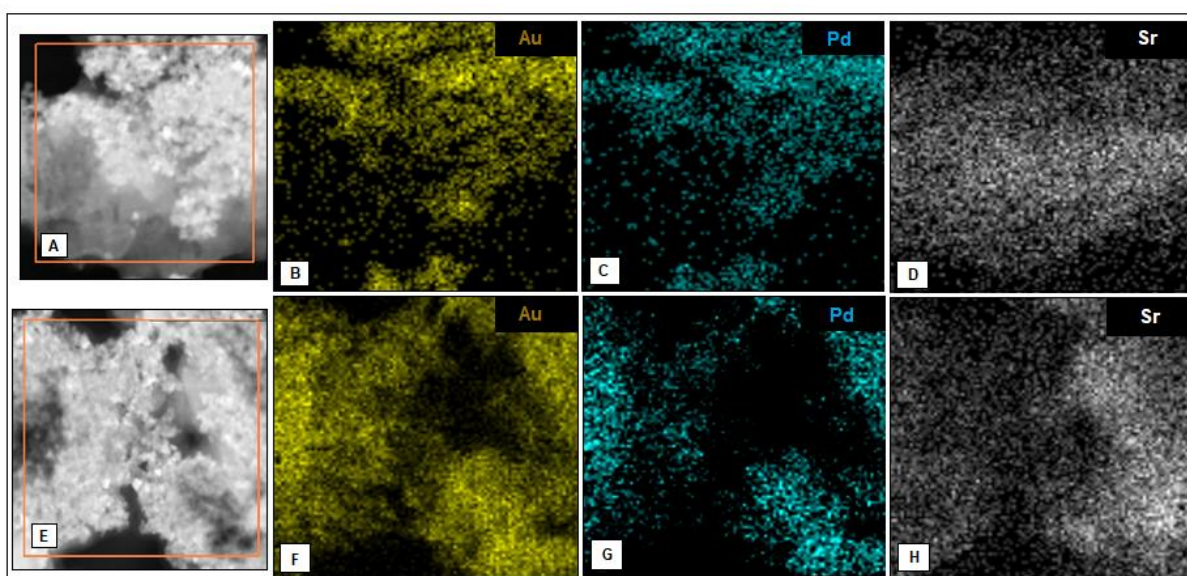
A composição do catalisador também foi investigada em detalhes através de estudos de análise elementar utilizando microscopia de varredura por transmissão (STEM). O mapeamento elementar (Figura 18) mostra as NPs individuais distribuídas igualmente por todo o suporte, de acordo com o procedimento de síntese. A Figura 18A-D ilustra as imagens do mapeamento elementar para o catalisador Au-Pd/SrCO₃ antes do uso, onde as distribuições espaciais de Au e Pd estão quase sobrepostas entre si, uma vez que o Au e Pd são misturados nas NPs de Au-Pd de acordo com o interdifusão atômica apresentada pelo material (EDWARDS et al., 2008; MIZUKOSHI et al., 2010; XU et al., 2010; PASINI et al., 2011; WANG et al., 2014). Tais misturas fornecem um grande corpo de interfaces de metais, favorecendo a atividade catalítica do sistema (CUI et al., 2011), sugerindo a formação de uma liga entre as espécies metálicas. Além disso, a distribuição espacial do Sr é uniforme, conforme a Fig. 3D. O mapeamento elementar para o catalisador após o sexto uso (Figura 18E-F) não apresentou agregação quando comparado com o catalisador antes de ser utilizado. Além disso, as análises de FAAS não apresentaram lixiviação de metal nos ciclos sucessivos. Estes resultados sugerem que o catalisador pode ter potencial industrial considerando o uso direto do catalisador.

Figura 17. Espectros de EDS do catalisador antes do uso (A) e do catalisador após o quinto reuso (B)



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 18. Mapeamento químico de Au, Pd e Sr sobre a superfície do catalisador Au-Pd/SrCO₃ recém preparado (A,B,C,D) e após o quinto reuso (E,F,G,H)

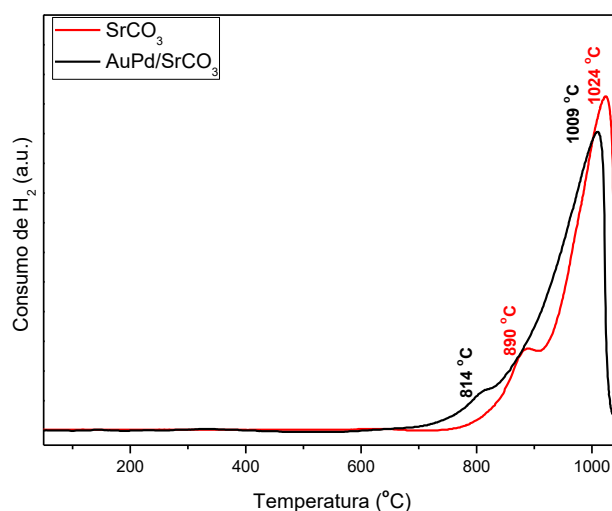


Fonte: arquivo pessoal.

O estado de oxidação do metal pode ser decisivo para a atividade do catalisador. Portanto, análises de H₂-TPR foram realizadas para o suporte SrCO₃ e para o catalisador de Au-Pd/SrCO₃, visando obter dados sobre os estados de oxidação dos metais. Como mostrado na Figura 19, SrCO₃ apresenta um evento térmico a 890 °C e que pode ser atribuído à redução do composto devido à dessorção das espécies de carbonato (GALLERT et al., 2017) e a 1024 °C que pode estar relacionado a decomposição do carbonato para CO ou, eventualmente, para CH₄ (GHELAMALLAH et al., 2018).

Após a imobilização dos metais, não foram detectados novos picos de redução, confirmando que a redução das espécies de Au e Pd pelo NaBH₄ foi eficiente. No entanto, o deslocamento das temperaturas de redução para valores mais baixos (814 e 1009 °C) do catalisador pode ser atribuído a algum tipo de interação entre os metais e o suporte. A observação pode ser explicada devido a absorção de H₂ nas superfícies de Pd (JANOŠEVIĆ et al., 2011) ou Au-Pd (SANDOVAL et al., 2017), que enfraquecem a ligação H-H, diminuindo a barreira de ativação de H₂. Assim, o H₂ está mais disponível para a redução do composto de estrôncio. Tal característica é muito importante para reações de catálise, uma vez que interações fortes geralmente aumentam a atividade catalítica de um dado sistema (KE et al., 2014). Além disso, a modulação da estrutura eletrônica por transferência de elétrons entre os metais também pode ser muito expressiva no aprimoramento do desempenho de um catalisador (ZHAO e JIN, 2018).

Figura 19. Perfil de H₂-TPR para SrCO₃ e do catalisador Au-Pd/SrCO₃

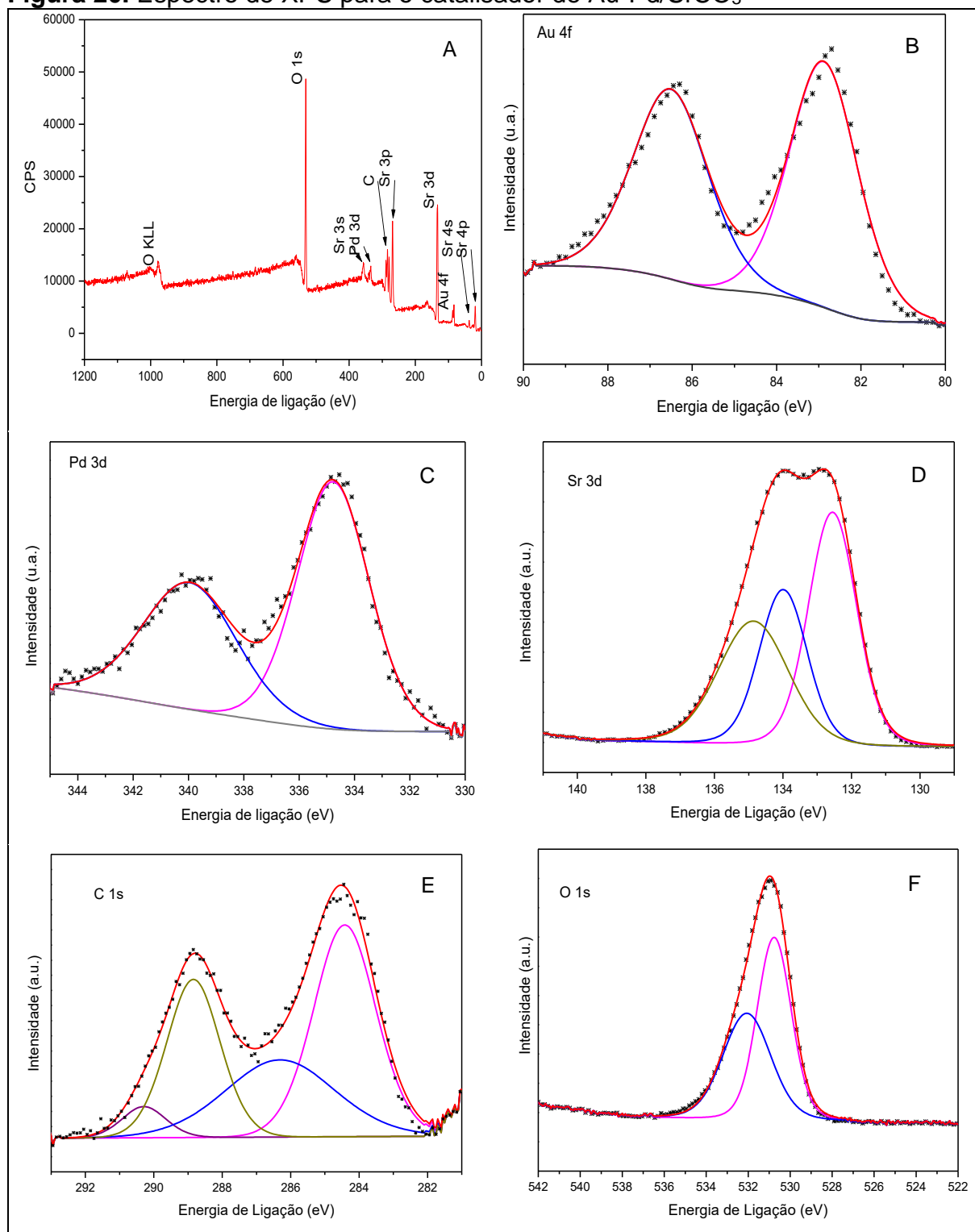


Fonte: arquivo pessoal.

Para confirmar os estados de oxidação dos metais também foram realizadas as análises de XPS. O espectro de baixa resolução de XPS para Au-Pd/SrCO₃ (Figura 20A) revelou a presença de Au, Pd, Sr, O e C, como esperado. A figura 20B apresenta o espectro de XPS de alta resolução para o Au 4f com energias de ligação que sugerem espécies Au⁰ (Au 4f_{7/2}, 82,9 eV; Au 4f_{5/2}, 86,5 eV). Tais valores estão de acordo com a literatura (WANG et al., 2013) e era esperado pelo processo de síntese, uma vez que um excesso de 5 vezes de NaBH₄ foi empregado para garantir a redução total dos metais. Embora o espectro não sugira a presença de Au³⁺, tais espécies não podem ser completamente excluídas. A deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução para Pd 3d (Figura 20C) apresentou a presença apenas da espécie química de Pd⁰ (Pd 3d_{5/2}, 334,8 eV; Pd 3d_{3/2}, 340,0 eV). A pequena alteração da energia de ligação de Pd⁰ da amostra de Au-Pd/SrCO₃ em relação a literatura pode estar relacionada ao sistema bimetálico produzido (TAUCHER et al., 2016). Além disso, uma pequena contribuição do Pd²⁺ pode ser considerada (DUTTA et al., 2015).

De acordo com a Figura 20D, a energia de ligação de 134,8 eV para Sr 3d_{1/2} corresponde a Sr-O-C, enquanto as outras duas energias de ligação são atribuídas a ligações Sr-O (Sr d_{3/2}, 132,5 eV; Sr d_{3/2}, 134,0 eV) (NERANTZAKI et al., 2015). Os picos de C 1s (Figura 20E) são característicos do suporte de carbonato, corroborando com os resultados anteriormente apresentados. As energias de ligação de 284,4 e 286,3 eV são tipicamente picos de carbono adventício. A energia de 288,8 eV pode ser associada ao carbonato, enquanto os 290,3 eV podem ser atribuídos ao componente C1 s do hidrocarboneto (SHCHUKAREV e KOROLKOV, 2004). Os picos de O 1s (Figura 20F) tendem a ser amplos devido à sobreposição de componentes. O melhor ajuste foi alcançado com dois picos individuais em energias de ligação de 530,7 e 532,1 eV, que são designados como espécies C–OH e C–O–C, respectivamente (WANG et al., 2017).

Figura 20. Espectro de XPS para o catalisador de Au-Pd/SrCO₃



Fonte: arquivo pessoal.

5.2 Planejamentos fatoriais para atividade de catalisador

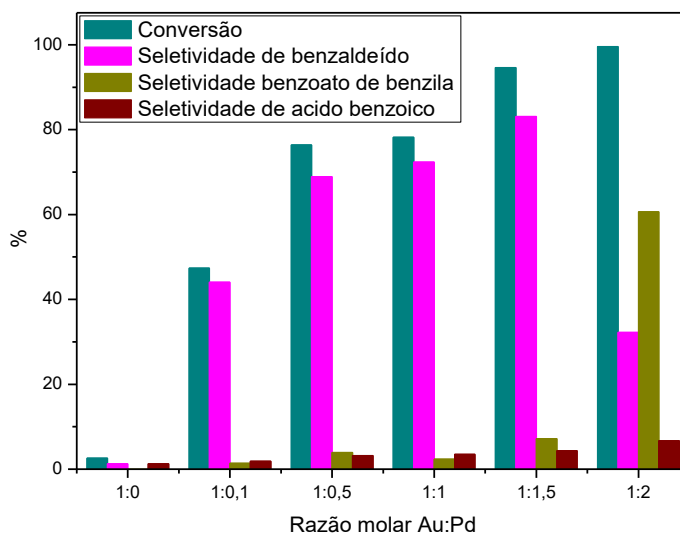
Testes catalíticos prévios utilizando o material proposto mostraram que os principais produtos observados na reação de oxidação foram benzaldeído e benzoato

de benzila, dependendo das condições da reação, com teor inexpressivo de ácido benzoico. Por meio de uma abordagem univariada, foi realizada uma triagem da razão molar Au:Pd, a qual foi utilizada para escolha dos parâmetros para a metodologia multivariada utilizada no planejamento experimental proposto.

As condições averiguadas foram de 3 bar de pressão de O₂, 100 °C e 2,5h de reação, a razões molares de Au:Pd analisadas foram de 1:0, 1:0,1, 1:0,5, 1:1, 1:1,5 e 1:2. Como observado na Figura 21, a conversão aumentou com o aumento da quantidade molar de Pd. Embora o rendimento de benzaldeído também tenha aumentado com o aumento da quantidade molar de Pd, na faixa de 1:0 (Au:Pd) a 1:1,5 (Au:Pd), alcançando cerca de 80%, a uma proporção maior de Pd, seu rendimento decresceu para cerca de 30% na razão molar de Au:Pd de 1:2, e o rendimento de benzoato de benzila alcançou aproximadamente 60%. Esse fato ofereceu os primeiros indícios que o catalisador de Au-Pd/SrCO₃ poderia mudar sua seletividade de acordo com as condições de reação e que estudos mais aprofundados deveriam ser feitos além da análise univariada, como um planejamento fatorial que se baseia na análise multivariada.

Como o benzaldeído apresentou uma maior seletividade durante a maior parte da faixa estudada de razão molar Au:Pd, se escolheu para o planejamento experimental as razões molares que apresentaram um aumento no rendimento desse produto (1:0 a 1:1,5), e os demais valores de temperatura, pressão de O₂ e tempo de reação foram escolhidos em torno dos valores utilizados na triagem univariada da razão molar Au:Pd, como será descrito no decorrer do trabalho. Foi inesperado, que mesmo nessa faixa, o catalisador tenha variado sua seletividade para uma produção significativa de benzoato de benzila.

À primeira vista, foi bastante surpreendente que apenas a modulação das condições de reação e as razões Au:Pd tivessem tal efeito sobre a seletividade do catalisador, sem qualquer aditivo ou mudança no solvente, como proposto anteriormente na literatura (SARINA et al., 2013). Então, a análise multivariada das condições de reação foi proposta para avaliar como uma determinada variável escolhida pode afetar a seletividade para os principais produtos da oxidação do álcool benzílico para o sistema aqui estudado. Os testes foram realizados individualmente para cada formação de produto, na tentativa de mostrar profundamente como as condições de reação afetariam a via de reação.

Figura 21. Triagem univariada da razão molar Au:Pd

Fonte: arquivo pessoal.

5.2.1 Planejamento fatorial completo tendo o rendimento de benzaldeído

Planejamentos fatoriais completos consistindo em 16 experimentos são mostrados na Tabela 5, onde também podem ser vistas as respostas da oxidação do álcool benzílico em termos de rendimentos de benzoato de benzila e de benzaldeído. Os planejamentos fatoriais completos consistindo em 16 ensaios experimentais (Tabela 5) para os rendimentos de benzaldeído como resposta mostraram um coeficiente de determinação (R^2) de 0,72, ou seja, as variáveis independentes (fatores) foram capazes de explicar 72% da variação da variável dependente em torno da média global. Entre as variáveis investigadas, apenas a razão molar de Au-Pd apresentou efeito marginalmente significativo sobre o rendimento de benzaldeído, conforme apontado pelo gráfico de Pareto de efeitos padronizados na Figura 22.

O valor positivo do efeito significativo da razão molar de Au-Pd indica que a maximização da resposta é obtida quando esse fator é movido para níveis mais altos. Os fatores tempo de reação, pressão e temperatura não apresentaram significância estatística no rendimento de benzaldeído, contudo, o modelo sugere que o rendimento aumenta quando esses parâmetros são definidos nos níveis mais alto, mais baixo e mais alto, respectivamente. Ademais, através do gráfico de Pareto na Figura 22, pode-se ver que o tempo de reação é mais importante do que a pressão e a temperatura para a resposta.

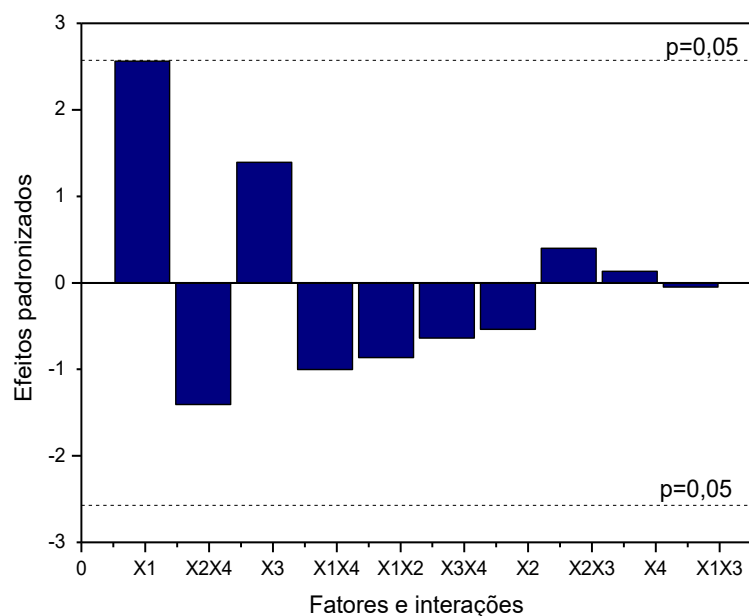
Tabela 5. Planejamento fatorial completo 2^4 e respostas para os rendimentos de benzoato de benzila e benzaldeído.

Experimentos	Variáveis*				Rendimento de benzaldeído (%)	Rendimento de benzoato de benzila (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄		
1	-1	-1	-1	-1	2,60	0,03
2	+1	-1	-1	-1	21,00	0,40
3	-1	+1	-1	-1	1,28	0,62
4	+1	+1	-1	-1	27,91	1,18
5	-1	-1	+1	-1	5,87	0,09
6	+1	-1	+1	-1	48,38	0,77
7	-1	+1	+1	-1	9,98	0,23
8	+1	+1	+1	-1	76,22	11,89
9	-1	-1	-1	+1	2,75	0,64
10	+1	-1	-1	+1	63,23	1,50
11	-1	+1	-1	+1	6,43	0,31
12	+1	+1	-1	+1	13,61	76,94
13	-1	-1	+1	+1	25,92	0,54
14	+1	-1	+1	+1	52,31	42,25
15	-1	+1	+1	+1	33,57	0,67
16	+1	+1	+1	+1	6,98	83,47

*De acordo com as descrições da Tabela 2.

De modo a entender o significado da razão molar de Au-Pd no rendimento de benzaldeído, foi realizada uma *one-way* ANOVA das triplicatas das razões molares de Au-Pd de 1:1,5, 1:2 e 1:4. Como apontado pelo planejamento fatorial completo, as variáveis remanescentes foram ajustadas da seguinte forma: 1 bar para pressão de O₂, 2,5h para tempo de reação e 120 °C para temperatura. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Figura 22. Gráfico de Pareto para o planejamento experimental do rendimento de benzaldeído. A linha tracejada horizontal, correspondente a um nível de $p = 0,05$. Os símbolos são apresentados na Tabela 1; X_iX_j significa a interação entre os fatores i e j



Fonte: arquivo pessoal

Tabela 6. Experimentos das diferentes razões molares de Au-Pd a 1 bar de pressão de O_2 , $120^\circ C$ por 2,5h.

Razão molar Au:Pd	Rendimento de benzaldeído
1:1.5	71,49
	71,56
	78,22
1:2	67,51
	68,34
	66,79
1:4	67,28
	65,78
	65,31

A ANOVA indicou que as médias da produção de benzaldeído nos níveis da razão molar de Au-Pd (grupos) apresentaram diferença significativa ao nível de confiança de 95%. O valor F calculado foi de 40,01 e o valor p foi de 0,00034, como resultado, a variação entre níveis é estatisticamente diferente da variação dentro do nível. O teste *post hoc* de diferença significativa entre as médias revelou que a média do rendimento de benzaldeído na razão molar de Au-Pd de 1: 1,5 foi diferente das outras na relação molar de Au-Pd de 1: 2 e 1: 4, enquanto estas últimas duas médias são iguais entre se (teste de *Tukey*, $p < 0,05$). Em outras palavras, não há diferença na escolha da razão molar de Au-Pd de 1: 2 ou 1: 4 como condição de reação para a produção de benzaldeído, mas há diferença na escolha da razão molar de Au-Pd de 1: 1,5 para o mesmo. Consequentemente, a média do rendimento de benzaldeído foi maior na proporção molar de Au-Pd de 1:1,5, a razão molar ideal escolhida para a produção de benzaldeído. Portanto, as condições ótimas para maximizar o rendimento de benzaldeído é de 1 bar pressão de O_2 , 2,5h para o tempo de reação, 120 °C para a temperatura e razão molar de Au: Pd de 1:1,5.

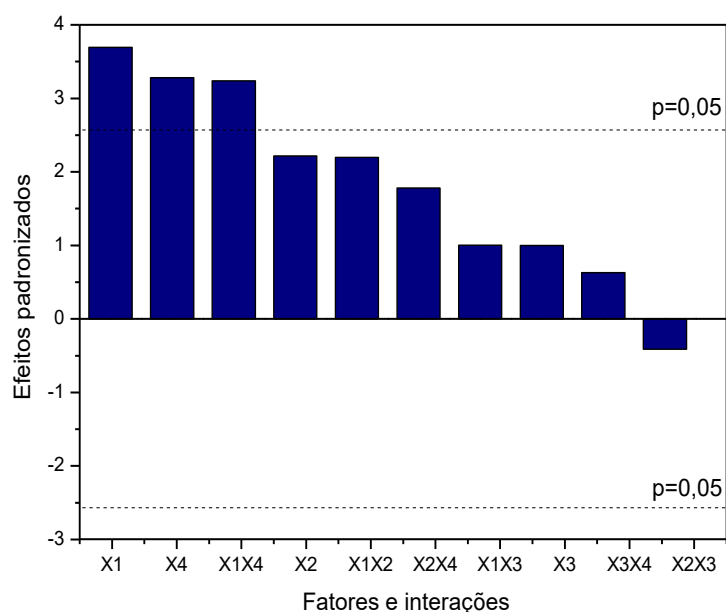
5.2.2 Planejamento fatorial completo tendo o rendimento de benzoato de benzila como resposta

Os planejamentos fatoriais completos consistindo em 16 ensaios experimentais (Tabela 5) para os rendimentos de benzoato de benzila como resposta mostraram um coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,91 indicando que as variáveis independentes foram capazes de explicar 91% da variação da variável dependente em torno da média global. Entre as variáveis investigadas, a temperatura e a razão molar de Au-Pd mostraram efeito significativo sobre o rendimento de benzoato de benzila, conforme apontado pelo Gráfico de Pareto de efeitos padronizados na Figura 23. O gráfico de Pareto mostra tanto a magnitude quanto a importância dos parâmetros e a linha horizontal tracejada corresponde ao valor da distribuição *t* de *student* com 95% de confiança ($p = 0,05$) e graus de liberdade adequados. O valor positivo do efeito significativo da interação entre a variável temperatura e a razão molar de Au-Pd indica que a maximização da resposta é obtida quando ambos os fatores são movidos, simultaneamente, para níveis mais altos.

Os fatores tempo de reação e pressão não mostraram significância estatística no rendimento de benzoato de benzila, ou seja, suas modificações entre os níveis

estudados não foram capazes de promover uma mudança significativa na resposta. Todavia, para investigações adicionais, como o modelo sugere que o rendimento é aumentado quando esses parâmetros são definidos nos níveis mais altos, é razoável manter a pressão em 5 bar e o tempo de reação em 2,5 h. Neste contexto, um planejamento composto central foi proposto para obter um modelo quadrático relacionando aos fatores significativos e o rendimento de benzoato de benzila. Para isso, novos experimentos foram realizados com níveis adicionais de temperatura (71,7 e 128,3 °C) e razão molar de Au-Pd (1:0 e 1:1,6), consistindo de pontos axiais, além de três repetições no ponto central (de acordo com a Tabela 2). As replicatas nos pontos centrais, além de fornecer um novo nível, são úteis para acessar a variação experimental usada na validação do modelo quadrático pela ANOVA. A parte fatorial do desenho composto central corresponde aos experimentos 8, 7, 15 e 16 na Tabela 5. Os dados adicionais para o planejamento composto central são apresentados na Tabela 7.

Figura 23. Gráfico de Pareto para o planejamento experimental para o rendimento de benzoato de benzila. A linha tracejada horizontal, correspondente a um nível de $p = 0,05$. Os símbolos são apresentados na Tabela 1; X_iX_j significa a interação entre os fatores i e j



Fonte: arquivo pessoal

Tabela 7.

Tabela 7. Dados adicionais para o planejamento composto central e respostas para o benzoato de benzila. Os fatores de pressão e tempo de reação foram mantidos em 5 e 2,5 h, respectivamente.

Experimentos	Variáveis*		Rendimento de benzoato de benzila (%)
	X ₁	X ₄	
17	-1,14	0	0,49
18	+1,14	0	27,24
19	0	$-\sqrt{2}$	1,27
20	0	$+\sqrt{2}$	42,90
21	0	0	4,88
22	0	0	3,76
23	0	0	4,98

*De acordo com a Tabela 2.

Como se pode ver na Tabela 7, os níveis para a razão molar de Au-Pd são ligeiramente diferentes de $\pm\sqrt{2}$ ($\pm 1,41$) que consiste no valor (denominado alfa ou α) para rotatividade e ortogonalidade, quando se trata de um fatorial que parte de um planejamento completo e tem dois fatores. Um planejamento experimental é chamado de rotativo se a variância de suas estimativas depender apenas da distância dos pontos centrais, ou seja, se a precisão da resposta estimada for igual para todos os pontos situados em uma circunferência centralizada no centro do planejamento (com mais fatores, poderia ser uma esfera ou uma hiper esfera). Além disso, para planejamentos experimentais, pode-se dizer que dois fatores são ortogonais entre si quando variam independentemente. No entanto, os critérios rotativos ou ortogonais podem não ser rigorosamente seguidos devido a restrições práticas na região do desenho, isto é, um determinado valor pode não ser viável e um valor vizinho pode ter que ser escolhido (CANDIOTI et al., 2014). Os valores ajustados ($\pm 1,14$) correspondem à razão molar Au-Pd igual a 1:0 e 1:1,6. Esses valores foram definidos de tal forma, porque inicialmente a razão molar de Au-Pd de 1:0,1 foi ajustada no nível igual a -1, assim o código igual a $-\sqrt{2}$ traria a nova razão para um valor negativo fisicamente impossível. Portanto, o planejamento experimental proposto, utilizando níveis codificados para a razão molar de Au-Pd como $\pm 1,14$, que é próximo de ser

rotável e próximo ao ortogonal, devido à pequena diferença do valor para atingir as condições de rotatividade e ortogonalidade.

O planejamento composto central resultou no modelo quadrático apresentado pela Equação 1,

$$Y = 4.08(\pm 1.65) + 16.36(\pm 1.03)X_1 + 9.66(\pm 1.19)X_1^2 + 18.91(\pm 1.13)X_4 + 9.02(\pm 1.60)X_4^2 + 17.78(\pm 1.46)X_1X_4$$

onde Y representa o rendimento de benzoato de benzila, X_1 e X_4 representam a razão molar de Au-Pd e a temperatura (como mostrado na Tabela 2), X_1X_4 representa a interação entre os fatores.

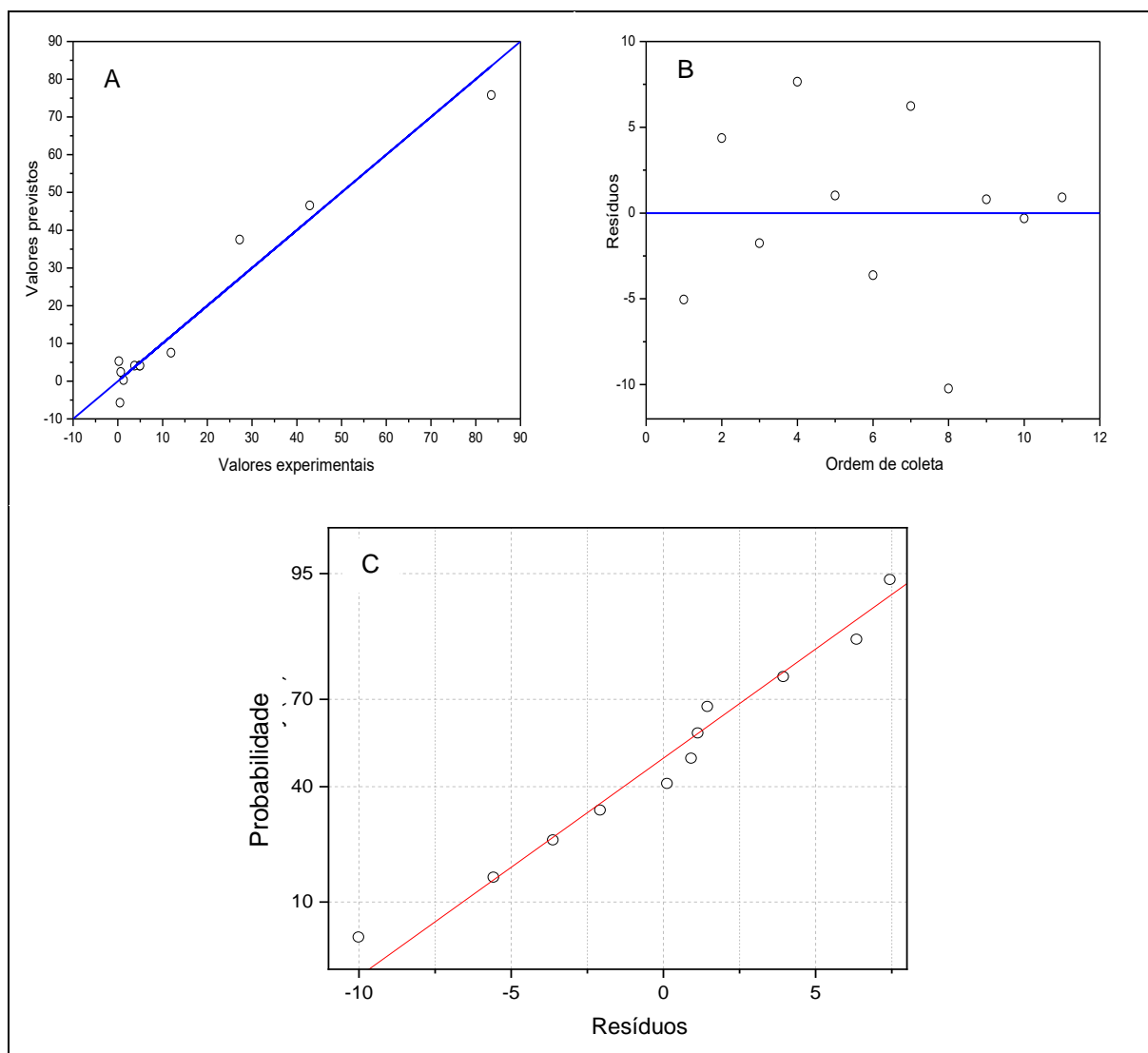
Na Equação 1, os intervalos de confiança a 95% de probabilidade são apresentados entre parênteses para cada parâmetro. O modelo quadrático apresentou coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado (adj- R^2) de 0,96 e 0,92, respectivamente, indicando que os fatores podem explicar grande parte da variação em torno da média global e, também, que os fatores do modelo não sobrecarregam o conjunto de dados. A ANOVA do modelo é mostrada na Tabela 8 onde a significância dos parâmetros é avaliada. Pode-se observar que todos os parâmetros são significativos a 95% do nível de confiança, com p-valores menores que 0,05. Portanto, a variação explicada pelo modelo é significativamente maior que a variação residual, ou seja, a regressão é significativa. Por outro lado, o modelo quadrático apresentou uma pequena falta de ajuste, sendo que o valor F obtido foi de 192,3 próximo ao valor F crítico. Apesar disso, foram observadas apenas pequenas variações entre os valores preditos e observados, como pode ser visto na Figura 24A, que mostra a parcela dos rendimentos previstos e experimentais de benzoato de benzila. Além disso, observou-se que a distribuição dos resíduos é bastante normal, como se pode observar no gráfico de resíduos apresentado na Figura 24B e no gráfico de probabilidade normal na Figura 24C.

Tabela 8. Tabela ANOVA para os rendimentos de benzoato de benzila previstos pelo modelo quadrático

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
X_1	2141,645	1	2141,645	4667,928	0,000214
X_1^2	558,724	1	558,724	1217,795	0,000820
X_4	2364,229	1	2364,229	5153,070	0,000194
X_4^2	271,325	1	271,325	591,380	0,001687
X_1X_4	1265,225	1	1265,225	2757,683	0,000362
Falta de ajuste	264,704	3	88,235	192,316	0,005177
Erro puro	0,918	2	0,459		
Total	6752,151	10			

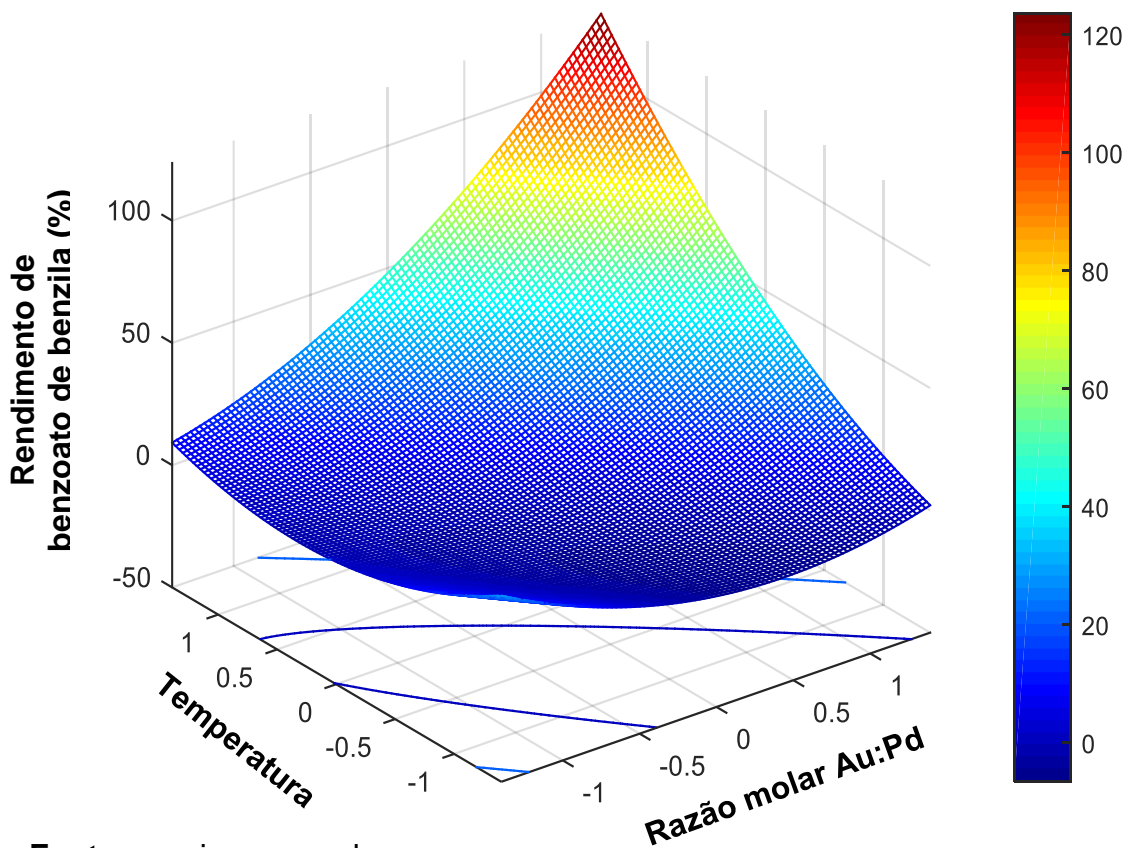
Através do modelo quadrático, a superfície de resposta foi obtida e é mostrada na Figura 25. Como observado, a superfície de resposta mostra um aumento no rendimento de benzoato de benzila quando ambos os fatores, temperatura e razão molar de Au-Pd, são movidos para os níveis mais altos, simultaneamente. Assim, seria razoável realizar uma otimização adicional em torno dos níveis mais altos dos fatores. No entanto, o aumento da temperatura ligado ao valor de pressão selecionado anteriormente de 5 bar pode danificar o reator Fisher-Porter usado como sistema de reacional. O reator Fisher-Porter é usado para reações de pequena escala, como foi o caso; contudo, a reator de vidro pode suportar pressões muito mais baixas do que em um reator de metal, dificultando o nível superior empregado para tal variável. Portanto, foi possível avaliar as condições do estudo considerando a manutenção de 5 bar de pressão, atingindo 120 ° C, a fim de evitar problemas críticos. Neste cenário, foi realizada uma última otimização, nas condições mencionadas, avaliando apenas o aumento da razão molar Au-Pd para o rendimento de benzoato de benzila. Para isso, foram realizados experimentos replicados para proporções molares de Au-Pd de 1:1,5, 1:2 e 1:4. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Figura 24. Valores previstos versus valores experimentais para os rendimentos de benzoato de benzila (A); resíduos do modelo quadrático versus os números de casos (B); Gráfico de probabilidade normal para os resíduos do modelo quadrático (C)



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 25. Superfície de resposta obtida a partir do modelo quadrático



Fonte: arquivo pessoal

A *One-way* ANOVA indicou que as médias dos rendimentos de benzoato de benzila nos níveis da razão molar de Au-Pd não apresentaram diferença significativa no nível de confiança de 95%. O valor F calculado foi de 1,30 e o valor p foi de 0,34, portanto, a variação entre níveis é estatisticamente igual à variação dentro do nível. Basicamente, isso significa que não há diferença utilizar o catalisador na proporção de 1:1,5 e 1:2 ou 1:1,5 e 1:4. A razão molar de Au:Pd de 1:1,5 foi então escolhida. Dessa forma, sob a faixa experimental aqui estudada, as melhores condições para obtenção de benzoato de benzila são: pressão 5 bar, tempo de reação 2,5h, temperatura 120 °C e razão molar de Au:Pd de 1:1,5, garantindo condições de segurança para o sistema e o maior rendimento possível. Como pode ser notado, as condições ótimas para benzaldeído e benzoato de benzila são as mesmas, mudando apenas o valor de pressão, isso significa que obtivemos um catalisador em que a seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico é mutável de acordo com a variação de pressão.

Tabela 9. Experimentos das diferentes razões molares de Au-Pd a 5 bar de pressão de O₂, 120°C por 2,5h.

Razão molar Au:Pd	Rendimento de benzoato de benzila
1:1,5	83,47
	78,08
	72,50
1:2	61,52
	65,46
	79,89
1:4	68,47
	74,43
	76,83

Fonte: arquivo pessoal.

5.3 Proposta de mecanismo

Propostas para o mecanismo de oxidação do álcool benzílico para produzir benzaldeído e benzoato de benzila foram baseadas nas condições de reação usadas para a otimização do nosso catalisador. Tal sistema é complexo, uma vez que engloba gás, líquido (o substrato) e interação entre as NPs e o suporte. Devido à possibilidade de múltiplos caminhos de reação e alguma incerteza, as observações são de alguma forma limitadas. No entanto, os dados experimentais densos aqui apresentados e os fundamentos teóricos da literatura nos fizeram acreditar que fomos capazes de apresentar algumas percepções do mecanismo de reação para o catalisador proposto.

O estudo multivariado possibilitou a análise da interação entre as variáveis escolhidas pelo sistema. Considerando as limitações do reator de vidro, o modelo sugerido indicou claramente que as variáveis significativas para a produção de benzilbenzoato foram temperatura e relação molar Au:Pd, enquanto que apenas a razão molar dos metais apresentou efeito significativo sobre a seletividade ao benzaldeído. Assim, o modelo otimizado indicou que mantendo inalteradas todas as variáveis do sistema (120 °C, 2,5h, e Au:Pd proporção molar de 1:1,5), exceto uma (pressão), assim, o catalisador é capaz de mudar a seletividade da reação de

oxidação 1. Tal característica é altamente desejável, uma vez que a quimiosseletividade é um desafio para sistemas catalíticos. O modelo mostrou que a mudança de condição, a pressão, mudou a seletividade: 1 bar é suficiente para a obtenção de benzaldeído; enquanto 5 bar de pressão de O₂ provaram ter o melhor efeito na produção de benzoato de benzila. Tais achados foram essenciais para proposta de mecanismos.

NEPAK e SRINIVAS (2015) mostraram que o suporte básico para catalisadores de Au influencia as propriedades eletrônicas e a atividade de oxidação do catalisador. Nesse estudo, apresentou-se um nanotubo de titanato modificado com estrôncio como um dos sistemas mais proeminentes entre os íons alcalinos e alcalino-terrosos, mostrando a importância da escolha do suporte. Nosso resultado relacionado à razão molar Au: Pd de 1:1,5 é similar ao observado por SARINA et al. (2013), que encontraram que a relação molar de Au: Pd de 1:1,86 foi a heterogeneidade de carga ótima para a oxidação do álcool benzílico. A diferença pode ser explicada pela abordagem do tipo estudo: o presente trabalho utilizou a análise multivariada, e o estudo citado aplica uma metodologia univariada, sem considerar a possível interação entre as variáveis do sistema.

Experimentos branco mostraram que a atividade do suporte em si é negligenciável, o seja, a atividade catalítica é devida as NPs de Au-Pd, o que está de acordo com os estudos realizados por CUI et al. (2011). Foi demonstrado que a diferença de eletronegatividade entre Pd e Au, faz com que a superfície rica em elétrons seja ligeiramente carregada positivamente (CUI et al., 2011). Essa heterogeneidade é a razão para a melhor atividade catalítica observada para sistemas Au-Pd, (TANG e HENKELMAN, 2009) o que pode explicar por que nosso catalisador não apresenta a necessidade de ter aditivos, como adição de base externa. No entanto, a basicidade intrínseca do suporte precisa ser considerada, uma vez que desempenha um papel importante para o desempenho catalítico. Assim, a escolha de um suporte de fase única facilita as inferências sobre o sistema. Nosso sistema está de acordo com a literatura, uma vez que os sistemas de Au-Pd limitam a formação de tolueno, dificultando a via de desproporção necessária para sua formação (MIEDZIAK et al., 2011). Além disso, por similaridade com a química de carbocátion, a formação de tolueno provavelmente não acontece sob condições básicas, condições estas, onde se espera que a quebra da ligação O–H seja favorecida em vez da quebra da ligação C–O do álcool benzílico. Consequentemente, parece factível que os sítios

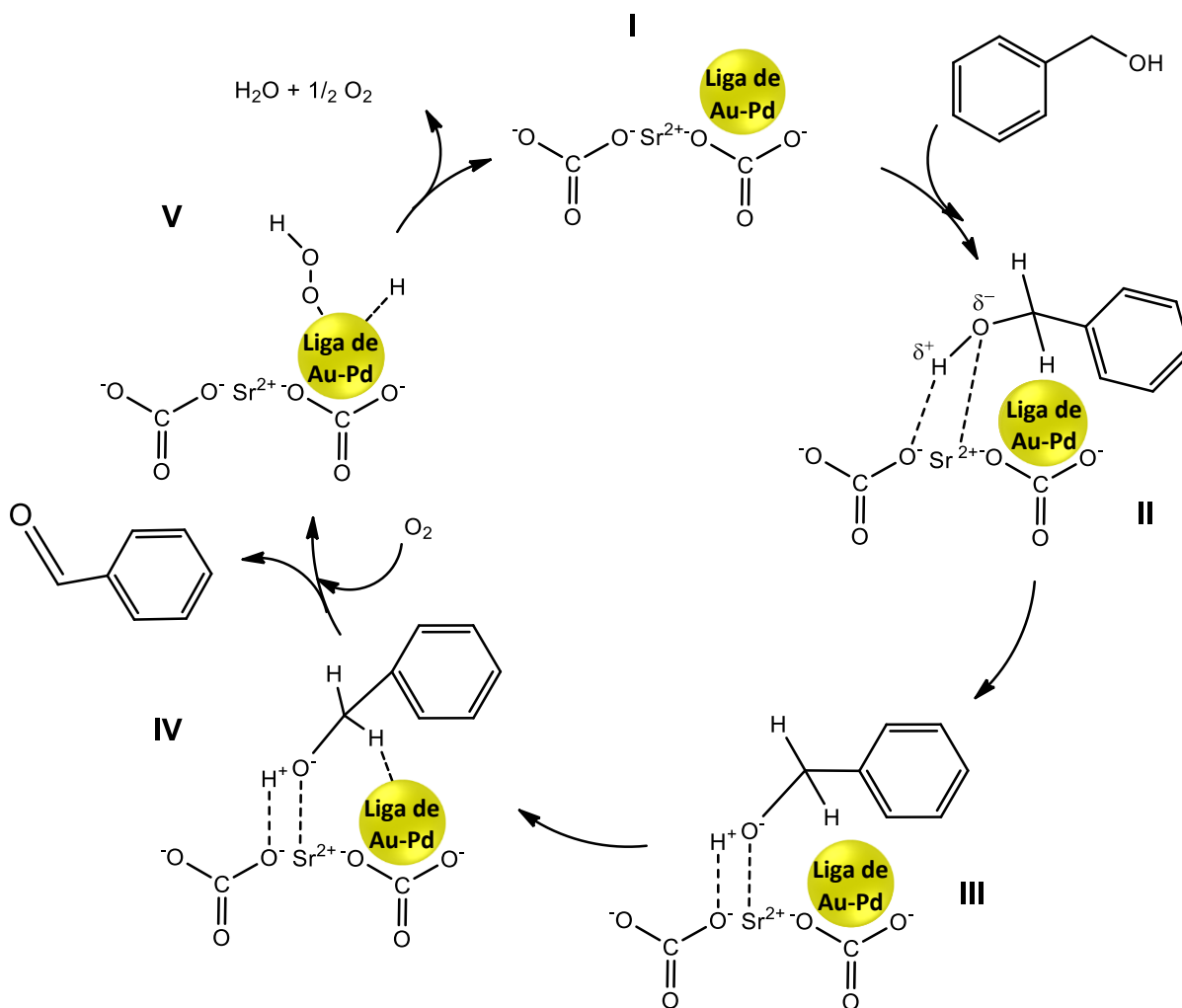
catalíticos apropriados estejam localizados perto da borda das partículas de metal, onde há interações metal-suporte. No entanto, considerando que a alta pressão favorece a produção de benzoato de benzila e que baixas pressões produzem benzaldeído, acreditamos que a concentração de O_2 possa levar a diferentes mecanismos de reação para a formação de ambos os produtos. Tem sido proposto que as diferenças na seletividade para sistemas de Au-Pd podem ser explicadas por uma diminuição na adsorção de oxigênio em suas superfícies (SAVARA et al., 2017).

À luz do exposto, podemos comentar o mecanismo de reação com base nos dados experimentais que apresentamos. A Figura 26 mostra o mecanismo de reação para a formação de benzaldeído, ilustrando que a reação procede devido a sinergia entre os NPs de Au-Pd e os sítios básicos na superfície da $SrCO_3$ (I). Na primeira etapa, o álcool benzílico interage com o sítio básico Sr^{2+} do suporte (II), causando uma abstração do H^+ pelo O^- do carbonato, produzindo um intermediário alcóxido (III) na interface da liga Au-Pd e a superfície do suporte. Na segunda etapa (IV), propomos que o intermediário se coordena com a liga de Au-Pd para formar uma ligação metal-H instável (metal-alcoolato). Este intermediário sofre eliminação de β -hidreto, que forma espécies de hidreto metálico e libera o produto (benzaldeído). Então, a superfície rica em elétrons da liga ativa o oxigênio molecular e produz espécies de oxigênio ativadas, que retiram o H da superfície da liga, produzindo água e oxigênio como subproduto e restaurando o catalisador para um novo ciclo catalítico (V). (NEPAK e SRINIVAS, 2015)

A Figura 27 mostra o mecanismo de reação para a formação de benzoato de benzila, que aplica o mesmo princípio do mecanismo anterior, ou seja, a sinergia entre os NPs de Au-Pd e os sítios básicos do suporte (I). No entanto, aparentemente os sítios básicos têm pouco impacto sobre a seletividade, uma vez que o aumento da pressão levou à mudança de seletividade. Assim, o mecanismo proposto para a formação de benzoato de benzila envolve espécies de oxigênio não apenas para abstração de H, como visto no mecanismo de produção de benzaldeído. Inicialmente, o álcool benzílico interage com o sítio básico Sr^{2+} do suporte (II), formando um intermediário alcóxido (III), onde as espécies de oxigênio que interagem com a liga atacam diretamente o $-CH_2-$. Tal mecanismo proporciona coordenação da porção do substrato com as formações de liga e metal-H, eliminando a água. O substrato coordenado forma um intermediário carboniloxil (IV). Em seguida, há a interação de

uma nova molécula de álcool benzílico com um sítio vizinho básico, produzindo o benzoato de benzila (V) e restaurando o catalisador. (SAVARA et al., 2017)

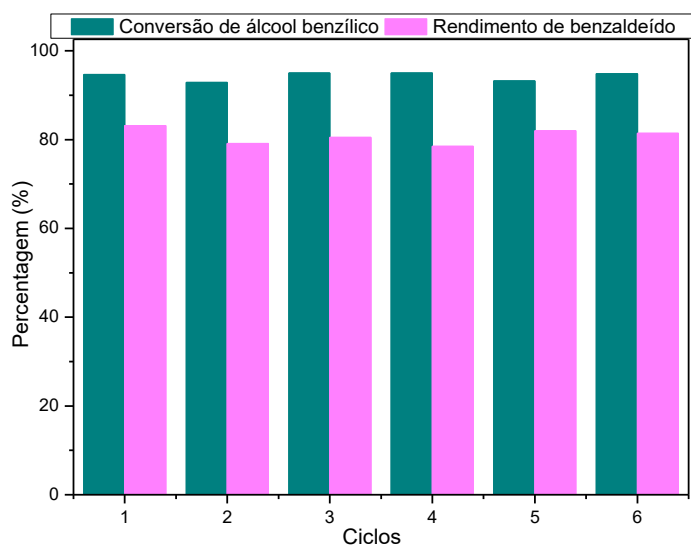
Figura 26. Possível via reacional para a oxidação sem solvente de álcool benzílico utilizando o catalisador Au-Pd/SrCO₃ para a formação de benzaldeído



Fonte: arquivo pessoal.

desempenho; além disso, de um ciclo para o outro, foi lavado apenas com CH_2Cl_2 e seco em estufa por 2 horas. Este resultado sugere que não ocorreram processos de desativação e que o catalisador pode ser usado por mais vezes. A seletividade também se manteve, podendo ser mudada para benzoato, segundo os dados apresentados no presente trabalho, ou produzir uma maior seletividade para benzaldeído, dependendo das condições escolhidas.

Figura 28. Reusos do catalisador de Au-Pd/SrCO₃ para oxidação do álcool benzílico



Fonte: arquivo pessoal.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho produziu um catalisador de Au-Pd/SrCO₃ para oxidação aeróbica do álcool benzílico. A método de imobilização das NPs a partir de um sol pré-formado pelos metais e estabilizado por PVA produziu partículas pequenas ($4,55 \pm 1,22$ nm), uniformes, bem distribuídas pelo suporte e com formato arredondado, como confirma a imagens de MET. O mapeamento químico também comprovou a distribuição das NPs por toda a superfície do suporte, ainda indicou a formação de uma nanoliga de Au-Pd. O uso de borohidreto de sódio para redução dos metais foi eficiente e comprovado pelas técnicas de XPS e H₂-TPR. A escolha de SrCO₃ para suportar NPs de Au-Pd foi acertada devido à alta atividade catalítica, a não adição de bases externas, a boa seletividade dos produtos e a não lixiviação das NPs após seis usos de acordo com FAAS, indicando uma forte interação metal-suporte. Além disso, não houve mudança estrutural do sistema, assim como não houve mudança na distribuição das partículas no suporte, como sugerem as análises de MET e mapeamento químico, e que ainda do diâmetro médio de partícula se manteve após o sexto ciclo ($4,64 \pm 1,42$ nm).

A oxidação aeróbica do álcool benzílico catalisada pelo Au-Pd/SrCO₃ produziu três produtos sob a janela experimental estuda: benzaldeído, benzoato de benzila e ácido benzoico. Independente das condições de reação, o rendimento de ácido benzoico foi baixo (<10%) e não variou, porém, os rendimentos de benzaldeído e benzoato de benzila foram bastante expressivos, dependendo dos parâmetros que o sistema foi submetido. Para entender melhor o sistema e alcançar as condições ótimas para maximizar a produção de um determinado produto, construiu-se planejamentos fatoriais completos para o rendimento de benzaldeído e de benzoato de benzila. As variáveis escolhidas para análise multivariada foram temperatura, pressão de O₂, tempo de reação e razão molar de Au-Pd. Para o benzaldeído, apenas a razão molar de Au-Pd foi importante para afetar o sistema, concluindo-se que o aumento para níveis mais altos, aumentava o rendimento do produto. Os fatores significativos para o benzoato de benzila foram a temperatura, razão molar de Au-Pd e a interação entre esses fatores, levando a se inferir que níveis mais altos dessas variáveis aumentam o rendimento do produto, dentro das condições estudadas. As condições ótimas para maximizar as respostas foram de 1 bar pressão de O₂, 2,5h, 120 °C e razão molar de Au:Pd de 1:1,5 para o rendimento de benzaldeído e de 5 bar

pressão de O₂, 2,5h, 120 °C e razão molar de Au:Pd de 1:1,5. Portanto, foi obtido um catalisador em que a seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico é mutável de acordo com a variação de pressão, fato bastante interessante principalmente para aplicações industriais.

A proposta de mecanismo para catalisadores heterogêneos enriquece o conhecimento científico, uma vez que a rota reacional nesse tipo de catalise não é clara como na catalise homogênea. Considerando a informação que a pressão de O₂ foi determinante para a mudança de seletividade do catalisador, foi possível propor o mecanismo de reação para ambos os produtos estudados no planejamento fatorial. A proposta de mecanismo também foi possível devido a constatação de uma fase única ortorrômbica de SrCO₃ pelo refinamento Rietveld, o que simplificou os sistemas e levou a inferências mais claras sobre a rota reacional do catalisador, assim como a interação do substrato e os sítios básicos do suporte.

Por fim, o catalisador foi utilizado por seis ciclos sem perda de atividade, mantendo a seletividade para benzaldeído, afirmando sua estabilidade. Dessa forma, houve-se êxito na síntese do catalisador de Au-Pd/SrCO₃ para oxidação aeróbica do álcool benzílico, com características excepcionais de alta atividade catalítica, boa seletividade para benzaldeído e benzoato de benzila, seletividade mutável dependente de apenas uma condição reacional, reusabilidade e estabilidade catalítica.

REFERÊNCIAS

- AL-RIFAI, N.; GALVANIN, F.; MORAD, M.; CAO, E.; CATTANEO, S.; SANKAR, M.; DUA, V.; HUTCHINGS, G.; GAVRIILIDIS, A. Hydrodynamic effects on three phase micro-packed bed reactor performance—Gold—palladium catalysed benzyl alcohol oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 149, p. 129-142, 2016.
- ALAVI, M. A.; MORSALI, A. Syntheses and characterization of Sr (OH) 2 and SrCO₃ nanostructures by ultrasonic method. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 17, n. 1, p. 132-138, 2010.
- ALI, M. E.; RAHMAN, M. M.; SARKAR, S. M.; HAMID, S. B. A. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 209, 2014.
- ALSHAMMARI, H.; ALHUMAIMESS, M.; ALOTAIBI, M. H.; ALSHAMMARI, A. S. Catalytic activity of bimetallic AuPd alloys supported MgO and MnO₂ nanostructures and their role in selective aerobic oxidation of alcohols. **Journal of King Saud University-Science**, v. 29, n. 4, p. 561-566, 2017.
- ANDERSEN, A. Final report on the safety assessment of benzaldehyde. **International journal of toxicology**, v. 25, p. 11-27, 2006.
- ARCTANDER, S. **Perfume and flavor chemicals:(aroma chemicals)**. Allured Publishing Corporation, 1969.
- ASCHWANDEN, L. **Novel routes for the synthesis of efficient gold catalysts in aerobic oxidations**. 2010. ETH Zurich
- BAI, M.; XIN, H.; GUO, Z.; GUO, D.; WANG, Y.; ZHAO, P.; LI, J. α -Alkylation of ketones with primary alcohols driven by visible light and bimetallic gold and palladium nanoparticles supported on transition metal oxide. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 617-626, 2017.
- BELTRAME, P.; COMOTTI, M.; DELLA PINA, C.; ROSSI, M. Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, n. 1, p. 1-7, 2006.
- BERKOWITZ, L. M.; RYLANDER, P. N. Use of ruthenium tetroxide as a multi-purpose oxidant. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 24, p. 6682-6684, 1958.
- BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis today**, v. 102, p. 203-212, 2005.
- BIELLA, S.; ROSSI, M. Gas phase oxidation of alcohols to aldehydes or ketones catalysed by supported gold. **Chemical communications**, n. 3, p. 378-379, 2003.

BLACKBURN, T. F.; SCHWARTZ, J. Homogeneous catalytic oxidation of secondary alcohols to ketones by molecular oxygen under mild conditions. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 5, p. 157-158, 1977.

BOND, G. The catalytic properties of gold. **Gold Bulletin**, v. 5, n. 1, p. 11-13, 1972.

BOND, G. C.; LOUIS, C.; THOMPSON, D. T. **Catalysis by gold**. World Scientific, 2006.

BRANEN, A. L.; DAVIDSON, P. M.; SOFOS, J. N. **Antimicrobials in food**. CRC Press, 2005.

BROOKS, P.; GRACE, R. Ivermectin is better than benzyl benzoate for childhood scabies in developing countries. **Journal of paediatrics and child health**, v. 38, n. 4, p. 401-404, 2002.

BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D. J.; WHYMAN, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 801-802, 1994.

BURLESON, M. **The ceramic glaze handbook: Materials, techniques, formulas**. Lark Books, 2003.

CABALLERO, B.; TRUGO, L.; FINGLAS, P. **Encyclopedia of food sciences and nutrition: Volumes 1-10**. Elsevier Science BV, 2003.

CAI, W.-Y.; XU, Q.; ZHAO, X.-N.; ZHU, J.-J.; CHEN, H.-Y. Porous gold-Nanoparticle- CaCO₃ hybrid material: preparation, characterization, and application for horseradish Peroxidase assembly and direct electrochemistry. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 2, p. 279-284, 2006.

CAINELLI, G.; CARDILLO, G. **Chromium oxidations in organic chemistry**. Springer Science & Business Media, 2012.

CANDIOTI, L. V.; DE ZAN, M. M.; CAMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123-138, 2014.

CARDONA, F.; PARMEGGIANI, C. **Transition metal catalysis in aerobic alcohol oxidation**. Royal Society of Chemistry, 2014.

CASTRO, P. R.; GARCIA, A. S.; C DE ABREU, W.; DE SOUSA, A. A.; DE MOURA, V. R.; COSTA, C. S.; 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.

CATTANEO, S.; FREAKLEY, S. J.; MORGAN, D. J.; SANKAR, M.; DIMITRATOS, N.; HUTCHINGS, G. J. Cinnamaldehyde hydrogenation using Au-Pd catalysts

prepared by sol immobilisation. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 6, p. 1677-1685, 2018.

CATTANEO, S.; STUCCHI, M.; VILLA, A.; PRATI, L. Gold Catalysts for the Selective Oxidation of Biomass-Derived Products. **ChemCatChem**, 2019.

CHE, J.; HAO, M.; YI, W.; KOBAYASHI, H.; ZHOU, Y.; XIAO, L.; FAN, J. Selective suppression of toluene formation in solvent-free benzyl alcohol oxidation using supported Pd-Ni bimetallic nanoparticles. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 11, p. 1870-1879, 2017.

CHEHADI, Z.; GIRARDON, J.-S.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F.; JRADI, S. Thermoplasmonic-induced energy-efficient catalytic oxidation of glycerol over gold supported catalysts using visible light at ambient temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 572, p. 9-14, 2019.

CHEN, Y.; HUANG, Y.; JIANG, W. Study on thermal properties of nanocrystalline strontianite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 28-30, p. 1530-1532, 2010.

CHOUDHARY, V. R.; CHAUDHARI, P. A.; NARKHEDE, V. S. Solvent-free liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 4, p. 171-175, 2003.

CHOUDHARY, V. R.; DUMBRE, D. K. Solvent-free selective oxidation of primary alcohols-to-aldehydes and aldehydes-to-carboxylic acids by molecular oxygen over MgO-supported nano-gold catalyst. **Catalysis Communications**, v. 13, n. 1, p. 82-86, 2011.

COMOTTI, M.; DELLA PINA, C.; MATARRESE, R.; ROSSI, M. The catalytic activity of "naked" gold particles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 43, p. 5812-5815, 2004.

COMOTTI, M.; DELLA PINA, C.; MATARRESE, R.; ROSSI, M.; SIANI, A. Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts: Part 2. Sugars. **Applied Catalysis A: General**, v. 291, n. 1-2, p. 204-209, 2005.

CORMA, A.; GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 2096-2126, 2008.

CUI, C.-H.; YU, J.-W.; LI, H.-H.; GAO, M.-R.; LIANG, H.-W.; YU, S.-H. Remarkable enhancement of electrocatalytic activity by tuning the interface of Pd-Au bimetallic nanoparticle tubes. **ACS nano**, v. 5, n. 5, p. 4211-4218, 2011.

DELLA PINA, C.; FALLETTA, E.; ROSSI, M. Update on selective oxidation using gold. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 1, p. 350-369, 2012.

DESS, D.; MARTIN, J. Readily accessible 12-I-5 oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 48, n. 22, p. 4155-4156, 1983.

DODEKATOS, G.; ABIS, L.; FREAKLEY, S. J.; TÜYSÜZ, H.; HUTCHINGS, G. J. Glycerol Oxidation Using MgO-and Al₂O₃-supported Gold and Gold–Palladium Nanoparticles Prepared in the Absence of Polymer Stabilizers. **ChemCatChem**, v. 10, n. 6, p. 1351-1359, 2018.

DUTTA, S.; RAY, C.; MALLICK, S.; SARKAR, S.; ROY, A.; PAL, T. Au@ Pd core–shell nanoparticles-decorated reduced graphene oxide: a highly sensitive and selective platform for electrochemical detection of hydrazine. **RSC Advances**, v. 5, n. 64, p. 51690-51700, 2015.

EDWARDS, J. K.; CARLEY, A. F.; HERZING, A. A.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using supported Au–Pd catalysts. **Faraday Discussions**, v. 138, p. 225-239, 2008.

ENACHE, D. I.; EDWARDS, J. K.; LANDON, P.; SOLSONA-ESPRIU, B.; CARLEY, A. F.; HERZING, A. A.; WATANABE, M.; KIELY, C. J.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts. **Science**, v. 311, n. 5759, p. 362-365, 2006.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. Handbook of heterogeneous catalysis. 1997.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical reviews**, v. 108, n. 3, p. 845-910, 2008.

FINK, J.; KIELY, C. J.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D. J. Self-organization of nanosized gold particles. **Chemistry of materials**, v. 10, n. 3, p. 922-926, 1998.

GALLERT, T.; CASANOVA, M.; PUZZO, F.; STRAZZOLINI, P.; TROVARELLI, A. SO₂ resistant soot oxidation catalysts based on orthovanadates. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 120-124, 2017.

GALVANIN, F.; SANKAR, M.; CATTANEO, S.; BETHELL, D.; DUA, V.; HUTCHINGS, G. J.; GAVRIILIDIS, A. On the development of kinetic models for solvent-free benzyl alcohol oxidation over a gold-palladium catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 196-210, 2018.

GANDARIAS, I.; MIEDZIAK, P. J.; NOWICKA, E.; DOUTHWAITE, M.; MORGAN, D. J.; HUTCHINGS, G. J.; TAYLOR, S. H. Selective Oxidation of n-Butanol Using Gold-Palladium Supported Nanoparticles Under Base-Free Conditions. **ChemSusChem**, v. 8, n. 3, p. 473-480, 2015.

GAO, F.; WANG, Y.; GOODMAN, D. W. CO oxidation over AuPd (100) from ultrahigh vacuum to near-atmospheric pressures: CO adsorption-induced surface segregation

and reaction kinetics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 33, p. 14993-15000, 2009.

GHELAMALLAH, M.; KACIMI, S.; GRANGER, P. Effects of alkaline earth metals on the surface, structure, and reactivity of α -alumina. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 11, n. 9, p. 221, 2018.

GLAZIOU, P.; CARTEL, J.; ALZIEU, P.; BRIOT, C.; MOULIA-PELAT, J.; MARTIN, P. Comparison of ivermectin and benzyl benzoate for treatment of scabies. **Tropical medicine and parasitology: official organ of Deutsche Tropenmedizinische Gesellschaft and of Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ)**, v. 44, n. 4, p. 331-332, 1993.

GRIFFITH, W. P.; LEY, S. V.; WHITCOMBE, G. P.; WHITE, A. D. Preparation and use of tetra-n-butylammonium per-ruthenate (TBAP reagent) and tetra-n-propylammonium per-ruthenate (TPAP reagent) as new catalytic oxidants for alcohols. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 21, p. 1625-1627, 1987.

GRUNWALDT, J.-D.; KIENER, C.; WÖGERBAUER, C.; BAIKER, A. Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via "size-controlled" gold colloids. **Journal of Catalysis**, v. 181, n. 2, p. 223-232, 1999.

GUALTEROS, J. A.; GARCIA, M. A.; DA SILVA, A. G.; RODRIGUES, T. S.; CÂNDIDO, E. G.; E SILVA, F. A.; FONSECA, F. C.; QUIROZ, J.; DE OLIVEIRA, D. C.; DE TORRESI, S. I. C. Synthesis of highly dispersed gold nanoparticles on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the solvent-free oxidation of benzyl alcohol under low metal loadings. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 1, p. 238-251, 2019.

GUCZI, L.; BECK, A.; HORVATH, A.; KOPPÁNY, Z.; STEFLER, G.; FREY, K.; SAJO, I.; GESZTI, O.; BAZIN, D.; LYNCH, J. AuPd bimetallic nanoparticles on TiO₂: XRD, TEM, in situ EXAFS studies and catalytic activity in CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 204, p. 545-552, 2003.

GUO, H.; KEMELL, M.; AL-HUNAITI, A.; RAUTIAINEN, S.; LESKELÄ, M.; REPO, T. Gold-palladium supported on porous steel fiber matrix: Structured catalyst for benzyl alcohol oxidation and benzyl amine oxidation. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 13, p. 1260-1264, 2011.

HARUTA, M. When gold is not noble: catalysis by nanoparticles. **The chemical record**, v. 3, n. 2, p. 75-87, 2003.

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.

HARUTA, M.; TSUBOTA, S.; KOBAYASHI, T.; KAGEYAMA, H.; GENET, M. J.; DELMON, B. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. **Journal of Catalysis**, v. 144, n. 1, p. 175-192, 1993.

HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; IIJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal of catalysis**, v. 115, n. 2, p. 301-309, 1989.

HASHMI, A. S. K.; RUDOLPH, M. Gold catalysis in total synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1766-1775, 2008.

HOFFMANN-RÖDER, A.; KRAUSE, N. The golden gate to catalysis. **Organic & biomolecular chemistry**, v. 3, n. 3, p. 387-391, 2005.

HOHNSTEDT, L.; MINIATAS, B.; WALLER, S. M. C. Aqueous Sodium Borohydride Chemistry. The Colnage Metals, Copper, Silver, and Gold. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 9, p. 1163-1164, 1965.

HOLUM, J. R. Study of the chromium (VI) oxide-pyridine complex. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 4814-4816, 1961.

HONG, H.; LIANG, X.; LIU, D. Assessment of benzoic acid levels in milk in China. **Food Control**, v. 20, n. 4, p. 414-418, 2009.

HOU, Y.; KONG, A.; ZHAO, X.; ZHU, H.; SHAN, Y. Synthesis of high surface area mesoporous carbonates in novel ionic liquid. **Materials Letters**, v. 63, n. 12, p. 1061-1064, 2009.

HUGON, A.; DELANNOY, L.; KRAFFT, J.-M.; LOUIS, C. Selective hydrogenation of 1, 3-butadiene in the presence of an excess of alkenes over supported bimetallic gold– palladium catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 24, p. 10823-10835, 2010.

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.

_____. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis. **Chemical Communications**, n. 10, p. 1148-1164, 2008.

JANOŠEVIĆ, A.; PAŠTI, I.; GAVRILOV, N.; MENTUS, S.; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G.; KRSTIĆ, J.; STEJSKAL, J. Micro/mesoporous conducting carbonized polyaniline 5-sulfosalicylate nanorods/nanotubes: Synthesis, characterization and electrocatalysis. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 19-20, p. 2179-2184, 2011.

KARANJIT, S.; JINASAN, A.; SAMSOOK, E.; DHITAL, R. N.; MOTOMIYA, K.; SATO, Y.; TOHJI, K.; SAKURAI, H. Significant stabilization of palladium by gold in the bimetallic nanocatalyst leading to an enhanced activity in the hydrodechlorination of aryl chlorides. **Chemical Communications**, v. 51, n. 64, p. 12724-12727, 2015.

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. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 9, p. 3141-3150, 2014.

KHANNA, P.; GOKHALE, R.; SUBBARAO, V.; VISHWANATH, A. K.; DAS, B.; SATYANARAYANA, C. PVA stabilized gold nanoparticles by use of unexplored albeit conventional reducing agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, n. 1, p. 229-233, 2005.

KIMI, M.; JAIDIE, M. M. H.; PANG, S. C. Bimetallic Cu-Ni nanoparticles supported on activated carbon for catalytic oxidation of benzyl alcohol. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 112, p. 50-53, 2018.

KIRANDA, H. K.; MAHMUD, R.; ABUBAKAR, D.; ZAKARIA, Z. A. Fabrication, Characterization and Cytotoxicity of Spherical-Shaped Conjugated Gold-Cockle Shell Derived Calcium Carbonate Nanoparticles for Biomedical Applications. **Nanoscale research letters**, v. 13, n. 1, p. 1, 2018.

KOÇKAYA, E. A.; KILIÇ, A. Developmental toxicity of benzyl benzoate in rats after maternal exposure throughout pregnancy. **Environmental toxicology**, v. 29, n. 1, p. 40-53, 2014.

KÜTHER, J.; BARTZ, M.; SESHADRI, R.; VAUGHAN, G. B.; TREMEL, W. Crystallization of SrCO₃ on a self-assembled monolayer substrate: an in-situ synchrotron X-ray study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 503-506, 2001.

LEE, D. G.; SPITZER, U. A. Aqueous dichromate oxidation of primary alcohols. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 35, n. 10, p. 3589-3590, 1970.

LEFF, D. V.; BRANDT, L.; HEATH, J. R. Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines. **Langmuir**, v. 12, n. 20, p. 4723-4730, 1996.

LEY, S. V.; NORMAN, J.; GRIFFITH, W. P.; MARSDEN, S. P. Tetrapropylammonium perruthenate, Pr₄N⁺ RuO₄⁻, TPAP: a catalytic oxidant for organic synthesis. **Synthesis**, v. 1994, n. 07, p. 639-666, 1994.

LI, L.; LIN, R.; TONG, Z.; FENG, Q. Facile synthesis of SrCO₃ nanostructures in methanol/water solution without additives. **Nanoscale research letters**, v. 7, n. 1, p. 305, 2012.

LIU, J.; WANG, Z.; JIAN, P.; JIAN, R. Highly selective oxidation of styrene to benzaldehyde over a tailor-made cobalt oxide encapsulated zeolite catalyst. **Journal of colloid and interface science**, v. 517, p. 144-154, 2018.

LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; DIMITRATOS, N.; MIEDZIAK, P.; NTAINJUA, E.; EDWARDS, J. K.; MORGAN, D.; CARLEY, A. F.; TIRUVALAM, R.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Au-Pd supported nanocrystals prepared by a sol immobilisation technique as catalysts for selective chemical synthesis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 14, p. 1921-1930, 2008.

LU, P.; HU, X.; LI, Y.; ZHANG, M.; LIU, X.; HE, Y.; DONG, F.; FU, M.; ZHANG, Z. One-step preparation of a novel SrCO₃/gC₃N₄ nano-composite and its application

in selective adsorption of crystal violet. **RSC Advances**, v. 8, n. 12, p. 6315-6325, 2018.

LY, F.; CAUMES, E.; NDAW, C. A. T.; NDIAYE, B.; MAHÉ, A. Ivermectin versus benzyl benzoate applied once or twice to treat human scabies in Dakar, Senegal: a randomized controlled trial. **Bulletin of the World Health Organization**, v. 87, p. 424-430, 2009.

MENGER, F. M.; LEE, C. Synthetically useful oxidations at solid sodium permanganate surfaces. **Tetrahedron Letters**, v. 22, n. 18, p. 1655-1656, 1981.

MERTENS, P.; VANKELECOM, I.; JACOBS, P.; DE VOS, D. Gold nanoclusters as colloidal catalysts for oxidation of long chain aliphatic 1, 2-diols in alcohol solvents. **Gold Bulletin**, v. 38, n. 4, p. 157-162, 2005.

MIEDZIAK, P. J.; HE, Q.; EDWARDS, J. K.; TAYLOR, S. H.; KNIGHT, D. W.; TARBIT, B.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of benzyl alcohol using supported gold-palladium nanoparticles. **Catalysis today**, v. 163, n. 1, p. 47-54, 2011.

MIZUKOSHI, Y.; SATO, K.; KONNO, T. J.; MASAHASHI, N. Dependence of photocatalytic activities upon the structures of Au/Pd bimetallic nanoparticles immobilized on TiO₂ surface. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3-4, p. 248-253, 2010.

NAIR, B. Final report on the safety assessment of Benzyl Alcohol, Benzoic Acid, and Sodium Benzoate. **International Journal of Toxicology**, v. 20, p. 23-50, 2001.

NAKAGAWA, T.; NITANI, H.; TANABE, S.; OKITSU, K.; SEINO, S.; MIZUKOSHI, Y.; YAMAMOTO, T. A. Structural analysis of sonochemically prepared Au/Pd nanoparticles dispersed in porous silica matrix. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 12, n. 4, p. 249-254, 2005.

NEPAK, D.; SRINIVAS, D. Effect of alkali and alkaline earth metal ions on benzyl alcohol oxidation activity of titanate nanotube-supported Au catalysts. **RSC Advances**, v. 5, n. 59, p. 47740-47748, 2015.

NERANTZAKI, M.; FILIPPOUSI, M.; VAN TENDELOO, G.; TERZOPOULOU, Z.; BIKIARIS, D.; GOUDOURI, O.; DETSCH, R.; GRÜENEWALD, A.; BOCCACCINI, A. Novel poly (butylene succinate) nanocomposites containing strontium hydroxyapatite nanorods with enhanced osteoconductivity for tissue engineering applications. **Express polymer letters**, v. 9, n. 9, p. 773-789, 2015.

NIJSSEN, L.; VAN INGEN-VISSCHER, C.; DONDEERS, J. VCF volatile compounds in food: database. **Zeist, The Netherlands: TNO Quality of Life. Version**, v. 11, n. 1, 2000.

NUTT, M. O.; HUGHES, J. B.; WONG, M. S. Designing Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for trichloroethene hydrodechlorination. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 5, p. 1346-1353, 2005.

PANCHAKARLA, L. S.; LAJAUNIE, L.; RAMASUBRAMANIAM, A.; ARENAL, R.; TENNE, R. Strontium cobalt oxide misfit nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 24, p. 9150-9157, 2016.

PASINI, T.; PICCININI, M.; BLOSI, M.; BONELLI, R.; ALBONETTI, S.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; SANKAR, M.; HE, Q.; KIELY, C. J. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles. **Green chemistry**, v. 13, n. 8, p. 2091-2099, 2011.

PERERA, C. O.; SMITH, B. Technology of processing of horticultural crops. In: (Ed.). **Handbook of Farm, Dairy and Food Machinery Engineering**: Elsevier, 2013. p.259-315.

PORTA, F.; PRATI, L.; 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. 1-4, 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.

PRIECEL, P.; SALAMI, H. A.; PADILLA, R. H.; ZHONG, Z.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A. Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 10, p. 1619-1650, 2016.

PRITCHARD, J.; PICCININI, M.; TIRUVALAM, R.; HE, Q.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; MORGAN, D. J.; CARLEY, A. F.; EDWARDS, J. K.; KIELY, C. J. Effect of heat treatment on Au–Pd catalysts synthesized by sol immobilisation for the direct synthesis of hydrogen peroxide and benzyl alcohol oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 2, p. 308-317, 2013.

RAHMAN, M. M.; ALAM, M.; ASIRI, A. M. Carbon black co-adsorbed ZnO nanocomposites for selective benzaldehyde sensor development by electrochemical approach for environmental safety. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2018.

REGEN, S. L.; KOTEEL, C. Activation through impregnation. Permanganate-coated solid supports. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 11, p. 3837-3838, 1977.

ROBBINS, S.; RUPARD, R.; WEDDLE, B.; MAULL, T.; GALLAGHER, P. K. Some observations on the use of strontium carbonate as a temperature standard for DTA. **Thermochimica acta**, v. 269, p. 43-49, 1995.

RUCINSKA, E.; MIEDZIAK, P. J.; PATTISSON, S.; BRETT, G. L.; IQBAL, S.; MORGAN, D. J.; SANKAR, M.; HUTCHINGS, G. J. Cinnamyl alcohol oxidation using

supported bimetallic Au–Pd nanoparticles: an investigation of autoxidation and catalysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 11, p. 2987-2997, 2018.

RUSSELL, M. S. **The chemistry of fireworks**. Royal Society of Chemistry, 2009.

SAHEBZADEH, N.; EBADI, R.; KHAJEHALI, J. Effect of selected repellent chemicals on honey bees in canola and alfalfa fields. **Journal of apicultural research**, v. 48, n. 1, p. 29-33, 2009.

SANDOVAL, M. G.; LUNA, R.; BRIZUELA, G.; PEREIRA, A. O.; MIRANDA, C.; JASEN, P. Theoretical study of hydrogen adsorption on Au@ Pd icosahedral nanoparticle. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 15, p. 8613-8622, 2017.

SARINA, S.; ZHU, H.; JAATINEN, E.; XIAO, Q.; LIU, H.; JIA, J.; CHEN, C.; ZHAO, J. Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 15, p. 5793-5801, 2013.

SASTRY, M.; KUMAR, A.; DAMLE, C.; SAINKAR, S.; BHAGWAT, M.; RAMASWAMY, V. Crystallization of SrCO₃ within thermally evaporated fatty acid films: unusual morphology of crystal aggregates. **CrystEngComm**, v. 3, n. 21, p. 81-83, 2001.

SAVARA, A.; CHAN-THAW, C. E.; SUTTON, J. E.; WANG, D.; PRATI, L.; VILLA, A. Molecular origin of the selectivity differences between palladium and gold–palladium in benzyl alcohol oxidation: different oxygen adsorption properties. **ChemCatChem**, v. 9, n. 2, p. 253-257, 2017.

SCHMAL, M. **Heterogeneous catalysis and its industrial applications**. Springer, 2016.

SCHWANK, J. Gold in bimetallic catalysts. **Gold Bulletin**, v. 18, n. 1, p. 2-10, 1985.

SCOGNAMIGLIO, J.; JONES, L.; VITALE, D.; LETIZIA, C.; API, A. Fragrance material review on benzyl alcohol. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, p. S140-S160, 2012.

SHAN, S.; LUO, J.; YANG, L.; ZHONG, C.-J. Nanoalloy catalysts: structural and catalytic properties. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 10, p. 3570-3588, 2014.

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

SHARMA, G.; KUMAR, A.; SHARMA, S.; NAUSHAD, M.; DWIVEDI, R. P.; ALOTHMAN, Z. A.; MOLA, G. T. Novel development of nanoparticles to bimetallic

nanoparticles and their composites: a review. **Journal of King Saud University-Science**, 2017.

SHCHUKAREV, A.; KOROLKOV, D. XPS study of group IA carbonates. **Open Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 347-362, 2004.

SHEN, J.; ZHU, Y.; HU, Y.; LI, C. Atomically Dispersed Gold Supported Catalysts: Controllable Preparation and Potential for Low-Temperature CO Oxidation. **Materials Today Nano**, 2018.

SIEBER, R.; BÜTIKOFER, U.; BOSSET, J. Benzoic acid as a natural compound in cultured dairy products and cheese. **International Dairy Journal**, v. 5, n. 3, p. 227-246, 1995.

SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; DI MICHELE, A.; FIORINIELLO, E. Effects of Support and Synthetic Procedure for Sol-Immobilized Au Nanoparticles. **Catalysts**, v. 6, n. 6, p. 87, 2016.

SINFELT, J. H. Catalysis by alloys and bimetallic clusters. **Accounts of Chemical Research**, v. 10, n. 1, p. 15-20, 1977.

SMIDT, J.; HAFNER, W.; JIRA, R.; SEDLMEIER, J.; SIEBER, R.; RÜTTINGER, R.; KOJER, H. Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd. **Angewandte Chemie**, v. 71, n. 5, p. 176-182, 1959.

STRATAKIS, M.; GARCIA, H. Catalysis by supported gold nanoparticles: beyond aerobic oxidative processes. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 8, p. 4469-4506, 2012.

SULTANA, S.; ALI, R.; KUNIYIL, M.; KHAN, M.; ALWARTHAN, A.; KISHORE, D.; ASSAL, M.; PRASAD, K.; AHMAD, N.; SIDDIQUI, M. R. H. Ytterbia doped nickel–manganese mixed oxide catalysts for liquid phase oxidation of benzyl alcohol. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 878-886, 2017.

SUN, J.; TONG, X.; LIU, Z.; LIAO, S.; ZHUANG, X.; XUE, S. Gold-catalyzed selectivity-switchable oxidation of benzyl alcohol in the presence of molecular oxygen. **Catalysis Communications**, v. 85, p. 70-74, 2016.

TANG, W.; HENKELMAN, G. Charge redistribution in core-shell nanoparticles to promote oxygen reduction. **The Journal of chemical physics**, v. 130, n. 19, p. 194504, 2009.

TAUCHER, T. C.; HEHN, I.; HOFMANN, O. T.; ZHARNIKOV, M.; ZOJER, E. Understanding chemical versus electrostatic shifts in X-ray photoelectron spectra of organic self-assembled monolayers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 6, p. 3428-3437, 2016.

TIPCOMPOR, N.; THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Characterization of SrCO₃ and BaCO₃ nanoparticles synthesized by cyclic microwave radiation. **Materials Letters**, v. 87, p. 153-156, 2012.

TOJO, G.; FERNÁNDEZ, M. I. **Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: a guide to current common practice.** Springer Science & Business Media, 2006.

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.

TSUNOYAMA, H.; ICHIKUNI, N.; SAKURAI, H.; TSUKUDA, T. Effect of electronic structures of Au clusters stabilized by poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) on aerobic oxidation catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 20, p. 7086-7093, 2009.

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.

VIANA, R. B.; RIBEIRO, G. L.; VALENCIA, L. J.; VARELA JR, J. J.; VIANA, A. B.; DA SILVA, A. B.; MORENO-FUQUEN, R. Vibrational spectroscopy, intramolecular CH...O interaction and conformational analysis of 2, 5-dimethyl-benzyl benzoate. **Journal of Molecular Structure**, v. 1125, p. 649-655, 2016.

VILLA, A.; WANG, D.; VEITH, G. M.; VINDIGNI, F.; PRATI, L. Sol immobilization technique: a delicate balance between activity, selectivity and stability of gold catalysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 3036-3041, 2013.

WANG, Q.; CUI, X.; GUAN, W.; ZHANG, X.; LIU, C.; XUE, T.; WANG, H.; ZHENG, W. A nanoflower shaped gold-palladium alloy on graphene oxide nanosheets with exceptional activity for electrochemical oxidation of ethanol. **Microchimica Acta**, v. 181, n. 3-4, p. 373-380, 2014.

WANG, Y.; BAYAZIT, M. K.; MONIZ, S. J.; RUAN, Q.; LAU, C. C.; MARTSINOVICH, N.; TANG, J. Linker-controlled polymeric photocatalyst for highly efficient hydrogen evolution from water. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 7, p. 1643-1651, 2017.

WANG, Z.-L.; YAN, J.-M.; WANG, H.-L.; PING, Y.; JIANG, Q. Au@ Pd core-shell nanoclusters growing on nitrogen-doped mildly reduced graphene oxide with enhanced catalytic performance for hydrogen generation from formic acid. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 41, p. 12721-12725, 2013.

WU, S.; YIN, S.; CAO, H.; LU, Y.; YIN, J.; LI, B. Glucosan controlled biomineralization of SrCO₃ complex nanostructures with superhydrophobicity and adsorption properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 24, p. 8734-8741, 2011.

XU, J.; WHITE, T.; LI, P.; HE, C.; YU, J.; YUAN, W.; HAN, Y.-F. Biphasic Pd- Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 30, p. 10398-10406, 2010.

YANG, J.; GUAN, Y.; VERHOEVEN, T.; VAN SANTEN, R.; LI, C.; HENSEN, E. J. Basic metal carbonate supported gold nanoparticles: enhanced performance in aerobic alcohol oxidation. **Green Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 322-325, 2009.

ZHAN, B.-Z.; THOMPSON, A. Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols. **Tetrahedron**, v. 13, n. 60, p. 2917-2935, 2004.

ZHAO, J.; JIN, R. Heterogeneous catalysis by gold and gold-based bimetal nanoclusters. **Nano Today**, v. 18, p. 86-102, 2018.

ZHU, W.; ZHANG, G.; LI, J.; ZHANG, Q.; PIAO, X.; ZHU, S. Hierarchical mesoporous SrCO₃ submicron spheres derived from reaction-limited aggregation induced "rod-to-dumbbell-to-sphere" self-assembly. **CrystEngComm**, v. 12, n. 6, p. 1795-1802, 2010.