



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



FRANCISCO SAMUEL DA CUNHA LIMA BATISTA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE OURO E PLATINA SUPORTADAS EM CARBONATO DE ESTRÔNCIO (AuPt/SrCO₃) APLICADAS A REAÇÕES DE OXIDAÇÃO SELETIVA DE ÁLCOOL BENZÍLICO.

TERESINA

2019

FRANCISCO SAMUEL DA CUNHA LIMA BATISTA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE OURO E PLATINA SUPORTADAS EM CARBONATO DE ESTRÔNCIO (AuPt/SrCO₃) APLICADAS A REAÇÕES DE OXIDAÇÃO SELETIVA DE ÁLCOOL BENZÍLICO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura

Co-Orientador: Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

TERESINA

2019

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

B333s Batista, Francisco Samuel da Cunha Lima.
Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas bimetálicas de ouro e platina suportadas em carbonato de estrôncio (AuPt/SrCO₃) aplicadas a reações de oxidação seletiva de álcool benzílico / Francisco Samuel da Cunha Lima Batista. -- Teresina, 2019.
73 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientação: Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura.

Bibliografia

1. Oxidação. 2. Álcool benzílico. 3. Catalisadores bimetálicos. I. Título.

CDD 547.23

Elaborada por Fabíola Nunes Brasilino CRB 3/ 1014

FRANCISCO SAMUEL DA CUNHA LIMA BATISTA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE OURO E PLATINA SUPORTADAS EM CARBONATO DE ESTRÔNCIO (AuPt/SrCO₃) APLICADAS A REAÇÕES DE OXIDAÇÃO SELETIVA DE ÁLCOOL BENZÍLICO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura – UFPI (Presidente)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos - UFPI (Titular)

Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz – IFPI (Titular)

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior - UESPI (Suplente)

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de Mestrado à Deus, à minha avó Francisca da Cunha Lima, à minha mãe Maria Vitória da Cunha Lima, e à todos que contribuíram de alguma maneira para minha qualificação profissional, tornando este sonho em realidade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pelo dom da vida e da sabedoria, por guiar os meus passos colocando pessoas especiais em meu caminho, me fazendo não desistir e conseguir concluir este trabalho, completando mais uma etapa da minha formação profissional;

À minha avó Francisca da Cunha Lima, e à mãe Maria Vitória da Cunha Lima, por serem meus pilares de sustentação nos momentos mais difíceis que passei durante a realização deste trabalho, e por serem fundamentais na formação dos meus valores e do meu caráter;

Ao meu co-orientador Dr. Marco Aurélio Suller Garcia por toda sua disposição, contribuição, ajuda, ideias, discussões acerca do conteúdo e auxílio na resolução dos problemas encontrados durante o desenrolar da pesquisa;

Às minhas colegas de Grupo de Pesquisa Itaciara, e Laise, por contribuírem de maneira significativa para a realização deste trabalho de pesquisa;

Aos meus amigos, e, em especial, à minha namorada Rebeca Natacha Barbosa Vieira, por estar sempre junta à mim em todos os momentos, tanto nos momentos felizes quanto nos momentos difíceis;

À minha orientadora Prof^a. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura, por me dar a oportunidade de entrar em seu grupo de pesquisa e pelo suporte fornecido ao longo do trabalho;

À todos os membros do Laboratório de Biodiesel e Materiais; técnicos, IC's, Mestrandos e Doutorandos, que me prestaram algum auxílio durante a realização deste projeto;

Aos órgãos de fomento de Pesquisa;

À Universidade Federal do Piauí, em especial ao programa de pós-graduação em química;

À todos os docentes que contribuíram com a transmissão de seus conhecimentos;

Aos meus gestores Kennya Martins e Wesley Bizze da empresa Águas de Teresina, por serem flexíveis comigo, permitindo eu me ausentar do trabalho sempre que necessário para resolver algo relacionado à pesquisa de mestrado.

EPÍGRAFE

*“O sucesso é ir de fracasso em fracasso
sem perder o entusiasmo”*

Winston Churchill

RESUMO

A obtenção de aldeídos pela oxidação de álcoois com oxidantes mais verdes, utilizando catalisadores, é um assunto de grande interesse nos dias de hoje. No presente trabalho, foi proposta a síntese de diferentes catalisadores bimetálicos de Ouro (Au) e Platina (Pt) suportados em Carbonato de Estrôncio (SrCO_3), visando a melhor performance na reação de oxidação do Álcool Benzílico. Os catalisadores bimetálicos foram preparados pelo método de sol-imobilização com diferentes razões atômicas Au:Pt e foram suportados em Carbonato de Estrôncio comercial ($\text{Au}_x\text{Pt}_y/\text{SrCO}_3$), sem qualquer tipo de tratamento prévio. A performance catalítica dos catalisadores sintetizados na reação de oxidação do Álcool Benzílico foi comparada com a performance dos catalisadores monometálicos de Au e Pt visando obter a melhor composição do material. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi utilizada para identificar algum efeito energético da associação entre Au e Pt, e se percebeu que a inserção de átomos de Pt em um Cluster de Au, proporciona uma redução no Egap do sistema. Foi observado que a razão atômica Au:Pt apresenta um efeito notável na performance do sistema. Notou-se que os sistemas ricos em Pt, apresentavam uma maior seletividade pro Benzaldeído, entretanto, uma menor atividade. Portanto, um equilíbrio relacionando seletividade e atividade do sistema foi obtido, considerando o rendimento da reação. O catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ foi o que teve o melhor rendimento global dentre os catalisadores testados. O catalisador escolhido foi caracterizado por técnicas de GC, XRD, XPS, STEM-EDS, FAAS, BET/BJH. A associação dos dados experimentais juntamente com as análises realizadas permitiu a proposição de um mecanismo de atuação do catalisador na reação proposta. O catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ se mostrou bastante eficiente em reações ocorrendo a 100 °C e pressão de O_2 de 3 bar, sendo estas consideradas as condições ótimas de reação. O catalisador foi submetido a testes de estabilidade nessas condições e apresentou um comportamento satisfatório, mantendo-se a atividade e seletividade ao Benzaldeído após 5 usos, sem demonstrar lixiviamento, sugerindo que o catalisador possa ser utilizado mais vezes.

Palavras-chave: Oxidação, álcool benzílico, catalisadores bimetálicos.

ABSTRACT

The obtainment of aldehydes by the oxidation of alcohols with greener oxidants using catalysts is a subject of great interest nowadays. In this work, it was proposed the synthesis of different bimetallic catalysts of Gold (Au) and Platinum (Pt) supported on Strontium Carbonate (SrCO_3) aiming the best performance on the oxidation reaction of Benzyl Alcohol. The bimetallic catalysts were prepared by a sol-immobilization method with different Au:Pt atomic ratios, and supported on commercial Strontium Carbonate ($\text{Au}_x\text{Pt}_y/\text{SrCO}_3$) without any previous treatment. The catalytic performance on the oxidation reaction of benzyl alcohol of the synthesized catalysts was compared to the monometallic catalysts of Au and Pt aiming to achieve the best composition of the material. The Density Functional Theory was used for identifying some energetic effect on the association between Au and Pt, and it was noticed that the insertion of Pt atoms on the Au cluster provides a reduction of the system E_{gap} . It was found that the Au:Pt atomic ratio presents a remarkable effect on the system performance. It was noticed that Pt-rich systems presented higher selectivity to Benzaldehyde; however, a lower activity. Therefore, equilibrium related to selectivity and activity of the system was obtained considering the yield of the reaction. The catalyst $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ was the one which obtained the best global yield between the catalysts tested. The chosen catalyst was characterized by GC, XRD, XPS, STEM-EDS, FAAS, BET/BJH technics. The association of experimental data with the performed analysis allowed the proposition of an actuation mechanism of the catalyst on the proposed reaction. The catalyst $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ showed to be very efficient in reactions occurring at 100 °C and 3 bar of pressure of O_2 , being these considered the optimum conditions to this reaction. The catalyst was submitted to stability tests in the chosen conditions, and presented a satisfactory behavior, maintaining the activity, and selectivity to Benzaldehyde up to 5 runs, without showing metal leaching, suggesting that the catalyst can run more reactions.

Keywords: Oxidation, benzyl alcohol, bimetallic catalysts.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Ciclo catalítico de catalisadores heterogêneos.....	20
FIGURA 2 – Técnicas de síntese de nanopartículas.	25
FIGURA 3 – Mecanismo de ação da base na oxidação de álcoois.....	34
FIGURA 4 – Caminhos possíveis de reação na oxidação do álcool benzílico	35
FIGURA 5 – Estrutura prevista de interação entre o átomo de Pt (B1 e B2) e o Cluster de Au (A), na estrutura Au ₁₄ Pt	48
FIGURA 6 – Estruturas previstas de interação entre os átomos de Pt (C1 e C2) e o Cluster de Au (A), na estrutura Au ₁₄ Pt ₂	49
FIGURA 7 – Gráfico de razão atômica x percentual de conversão dos catalisadores bimetálicos suportados utilizados.....	51
FIGURA 8 – Morfologia e mapeamento elementar do catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃ obtidos por STEM-EDS	53
FIGURA 9 – Padrão de Difração de Raios-X do catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃ pós-síntese.....	54
FIGURA 10 – Célula unitária para a fase SrCO ₃ obtida pelo refinamento Rietveld ..	55
FIGURA 11 – Espectro de XPS para o catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃	56
FIGURA 12 – Deconvolução de alta resolução de Au 4f	57
FIGURA 13 – Deconvolução de alta resolução de Pt 4f	57
FIGURA 14 – Possível mecanismo de ação do catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃ na oxidação do BzOH para a formação do BzH.....	59
FIGURA 15 – Gráfico dos testes de Reuso do catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃ na oxidação do BzOH em condições otimizadas.....	63
FIGURA 16 – Morfologia e mapeamento elementar do catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃ após 5 usos obtidos por STEM-EDS.....	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Comparação das propriedades físicas do Au comparadas à Pt, Hg, Cu e Ag.....	28
TABELA 2 - Massas dos Precursores de Ouro e Platina para o preparo dos catalisadores de AuPt/SrCO ₃ com diferentes razões molares	40
TABELA 3 - Desempenho do suporte (SrCO ₃) e dos catalisadores monometálicos de Ouro (Au) e Platina (Pt) suportados em Carbonato de Estrôncio (SrCO ₃) na reação de Oxidação do Álcool Benzílico na presença e ausência de base (K ₂ CO ₃).....	46
TABELA 4 - Valores de Energia encontrados para a associação de um átomos de Pt ao Cluster de Au em diferentes posições.....	48
TABELA 5 - Valores de Energia encontrados para a associação de dois átomos de Pt ao Cluster de Au em diferentes posições.	49
TABELA 6 - Desempenho dos catalisadores bimetálicos de AuPt com diferentes razões atômicas na reação de oxidação do álcool benzílico.....	50
TABELA 7 - Desempenho do catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃ na reação de oxidação do álcool benzílico variando-se o parâmetro temperatura.....	60
TABELA 8 - Performance do catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃ na reação de oxidação do BzOH variando-se a pressão de O ₂	62
TABELA 9 - Estabilidade do catalisador Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃ na reação de oxidação do álcool benzílico após 5 usos.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BzOH – Álcool Benzílico	NPs - Nanopartículas	eV – elétron-Volt
BzH – Benzaldeído	PVA – Álcool Polivinílico	nm – Nanômetro
		Å - Ângstron

HOMO – Orbital Molecular de Maior Energia Ocupado

LUMO – Orbital Molecular de Menor Energia Desocupado

Egap – Diferença de Energia entre Homo e Lumo

XRD – Espectroscopia de Difração de Raios-X

STEM-EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão com Espectroscopia de Energia Dispersiva

XPS – Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X

BET – método Brunauer-Emmett-Teller

BJH – método Barret, Joyner and Halenda

GC – Cromatografia Gasosa

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 CATÁLISE	16
1.2 TIPOS DE CATÁLISE	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 CICLO CATALÍTICO	19
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES	20
2.3 PROPRIEDADE DOS CATALISADORES	21
2.3.1 Seletividade	21
2.3.2 Atividade	21
2.3.3 Estabilidade	22
2.3.4 Regenerabilidade	23
2.3.5 Propriedades Mecânicas e térmicas	23
2.4 SUPORTES CATALÍTICOS	23
2.5 NANOPARTÍCULAS (NPs)	24
2.6 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	25
2.7 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	26
2.8 CATÁLISE POR OURO	27
2.9 CATALISADORES BIMETÁLICOS	30
2.10 OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO	32
3 OBJETIVOS	37
3.1 OBJETIVO GERAL	37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4 PARTE EXPERIMENTAL	38
4.1 PREPARO DOS CATALISADORES	38
4.1.1 Catalisador Monometálico Au/SrCO₃	38
4.1.2 Catalisador Monometálico Pt/SrCO₃	38
4.1.3 Catalisador Bimetálico AuPt/SrCO₃	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO	40
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão com Espectroscopia de Energia Dispersiva (STEM-EDS)	40
4.2.2 Espectroscopia de Difração de Raios-X (XRD)	40

4.2.3 Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X (XPS)	41
4.2.4 Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (FAAS).....	41
4.2.5 Brunauer-Emmett-Teller method (BET)/ Barret, Joyner and Halenda method (BJH).....	41
4.2.6 Cromatografia Gasosa (GC)	41
4.2.7 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	41
4.3 OXIDAÇÃO SELETIVA DE ÁLCOOL BENZÍLICO (BzOH)	42
4.3.1 Variação do Parâmetro Pressão	42
4.3.2 Variação do Parâmetro Temperatura.....	43
4.3.3 Variação do Parâmetro Presença/Ausência de Base	43
4.4 CONVERSÃO, SELETIVIDADE E RENDIMENTO	44
4.5 ESTABILIDADE DO CATALISADOR	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO (BzOH).....	46
5.1.1 Catalisadores Monometálicos.....	46
5.1.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Desity Functional Theory)	47
5.1.3 Catalisadores Bimetálicos.....	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Au ₁₄ Pt ₂ /SrCO ₃	52
5.3 PROPOSIÇÃO DE MECANISMO DE REAÇÃO	58
5.4 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO	60
5.4.1 Parâmetro Temperatura	60
5.4.2 Parâmetro Pressão.....	61
5.5 ESTABILIDADE DO CATALISADOR	62
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

1.1 CATÁLISE

A descoberta da catálise, ao contrário do que se pensa, não é recente, mas sim algo conhecido há alguns séculos. Porém, o termo “catálise” foi proposto pela primeira vez somente no ano de 1835 por Jöns Jakob Berzelius (1779-1848). A palavra catálise é derivada das palavras gregas *Kata* e *Lyein*, significando abaixamento e afrouxamento. O termo catálise foi descrito por Berzelius como a propriedade de exercer em outros corpos uma ação muito diferente da afinidade química; por meio dessa ação, são produzidas decomposições nesses corpos, e então eles formam novos compostos, da qual eles (catalisadores) não fazem parte (WISNIAK, 2010).

Em seu artigo submetido em 1835 e publicado em 1836, Berzelius revelou algumas descobertas anteriores sobre mudanças químicas em sistemas homogêneos e heterogêneos, e mostrou que tais descobertas poderiam ser explicadas racionalmente pela introdução do conceito de catálise. Ele resumiu catálise como uma espécie de força, nomeada como “força catalítica”, atuando na decomposição dos corpos, decomposição de seus elementos e proporcionando recombinações desses mesmos elementos, sendo indiferente a eles. Esse relato, provavelmente, foi o primeiro reconhecimento de catálise como um fenômeno natural abrangente (ROBERTSON, 1975).

Nos dias atuais, o impacto provocado pela catálise e pelos catalisadores é substancial. Grande parte dos processos industriais de hoje em dia fazem uso de catalisadores em alguma etapa (ARMOR, 2011). A catálise é um processo fundamental na indústria química. Acima de 80% dos processos industriais passam por processos catalíticos em pelo menos uma das etapas de fabricação. O processo de catálise é fundamental, principalmente para as indústrias de polímeros, petroquímica e farmacêutica. Como resultado disso, no ano de 2014, o mercado global de catalisadores girou cerca de 25 bilhões de Dólares, possuindo uma tendência de crescimento de 4% ao ano até o ano de 2024 (GUSMÃO, PERGHER, SANTOS, 2017).

A utilização de catalisadores em processos industriais, além de vantajosa no ponto de vista econômico, também possui vantagens no ponto de vista ambiental.

De acordo com os princípios da química verde o uso de catalisadores deve ser estimulado em substituição aos reagentes estequiométricos, uma vez que uma reação catalisada, além de ser mais rápida, cineticamente, também é mais eficiente, visto que a utilização de catalisadores seletivos aumenta a produção de um determinado produto desejado em detrimento de outros (RAMOS, 2009).

1.2 TIPOS DE CATÁLISE

Existem, basicamente, dois tipos de catálise: catálise homogênea e catálise heterogênea. Por definição, os sistemas catalíticos homogêneos são aqueles cujo reagente e catalisador se encontram na mesma fase. Em outras palavras, em um sistema catalítico homogêneo, se os reagentes estiverem no estado gasoso, o catalisador também está em estado gasoso; se estiverem no estado líquido, o catalisador também está no estado líquido (LEEUVEN, 2004). Os catalisadores heterogêneos, diferentemente dos homogêneos, se encontram em fases diferentes dos reagentes. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos que são utilizados em reações de fase gasosa ou líquida (ATKINS, 2009).

As vantagens da catálise do tipo homogênea são: controle facilitado de parâmetros reacionais como temperatura e pressão, utilização de quase todas as moléculas catalíticas durante a reação e elevada seletividade em algumas reações. Uma das desvantagens desse processo se dá na etapa posterior à reação, pois como os catalisadores homogêneos encontram-se na mesma fase que o sistema, torna-se mais difícil a separação e recuperação do catalisador do produto final. Outras desvantagens da catálise homogênea são a corrosão em reações que utilizam como catalisadores ácidos fortes, e também a possibilidade de contaminação do produto final pelo próprio catalisador, ou por resíduos gerados durante a reação (RUSSEL, 1994).

Por outro lado, os catalisadores heterogêneos mostram-se mais interessantes, principalmente no meio industrial, uma vez que é mais fácil separar o produto desejado do catalisador utilizado, minimizando os custos de produção, eliminando os problemas de corrosão, bem como a necessidade de tratamento de efluentes, além de que são bastante reutilizáveis. Entretanto, os catalisadores heterogêneos também possuem desvantagens como, por exemplo, o controle

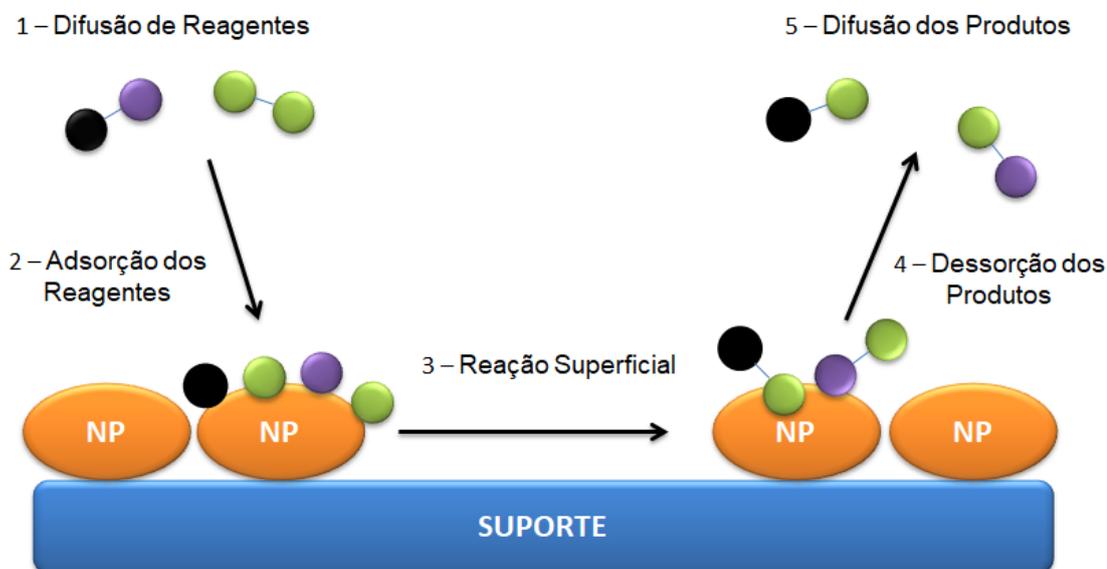
térmico em reações que liberam calor (exotérmicas), e também nas dificuldades de transferência mássica dos reagentes e produtos do catalisador. Ainda que possuam tais desvantagens, os catalisadores heterogêneos mostram-se mais aplicáveis e economicamente viáveis para a utilização industrial (DELANNEY, 1984)

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CICLO CATALÍTICO

Em processos reacionais que fazem uso de catalisadores heterogêneos, os reagentes e produtos são transferidos para a superfície do catalisador em um ciclo ininterrupto e repetitivo, até que o catalisador seja regenerado a sua forma inicial na etapa final. Este processo é conhecido como ciclo catalítico, e pode ser dividido em cinco estágios diferentes. No primeiro estágio (difusão de reagentes), ocorre o deslocamento dos reagentes até a superfície do catalisador; no segundo estágio (adsorção dos reagentes) os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador, antes que se inicie qualquer reação química. No terceiro estágio (reação em superfície), quando os reagentes encontram-se adsorvidos em posições e orientações favoráveis, as transformações químicas podem ocorrer na superfície catalítica; no quarto estágio (dessorção dos produtos), após ocorrer a reação química, os produtos continuam adsorvidos na superfície do catalisador, necessitando serem dessorvidos para que os produtos sejam separados do catalisador. No quinto e último estágio (difusão dos produtos), após os produtos sofrerem o processo de dessorção, eles são difundidos para meio reacional, longe da superfície catalítica, finalizando o processo para o início de um novo ciclo (SILVA, 2015). A figura 1 demonstra de maneira simplificada o processo de ciclo catalítico em reações catalisadas por catalisadores heterogêneos.

FIGURA 1 – Ciclo catalítico de catalisadores heterogêneos.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2015.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES

Dentre as classificações dos catalisadores sólidos, as mais usualmente utilizadas são: catalisadores mássicos e catalisadores suportados. Os catalisadores mássicos são materiais em que a sua própria estrutura ou sua massa (motivo pelo o qual é chamado de mássico) é totalmente constituída por substâncias ativas. Segundo Fajardo, um catalisador mássico é um aglomerado formado de grãos de fase ativa, quase pura, com as dimensões maiores que alguns milímetros, sendo que a composição da superfície do catalisador e de suas partículas internas não apresenta substancial diferença, ou possuem características químicas semelhantes. Como exemplo de catalisador mássico, pode ser citado o ferro, utilizado na síntese da amônia (FAJARDO, 2004).

Diferentemente dos catalisadores mássicos, os catalisadores suportados possuem a composição da superfície (fase ativa) quimicamente diferente da composição do interior. Em geral, a parte interna do catalisador pode ou não ser ativa, mas, nesse caso, o suporte sozinho não é capaz de promover a transformação química desejada. O suporte atua no catalisador proporcionando a superfície na qual a fase ativa será depositada; também confere porosidade ao catalisador, bem como

resistência mecânica. Os catalisadores suportados são os que possuem maior utilização industrial (FAJARDO, 2004).

2.3 PROPRIEDADES DOS CATALISADORES

Os catalisadores possuem propriedades que influenciam diretamente sua performance. As principais características são: seletividade, atividade, estabilidade, regenerabilidade, propriedades mecânicas e térmicas (LIMA, 2015).

2.3.1 Seletividade

A seletividade é uma das características mais importantes de um catalisador, pois é um parâmetro que mede a capacidade de um material orientar a reação para um ou mais produtos desejados. Essa propriedade pode sofrer variações com a mudança de condições reacionais, tais como pressão, temperatura, composição do reagente, grau de conversão e funcionalidade do catalisador (SILVA, 2008).

Um catalisador que apresenta uma boa seletividade proporciona um bom rendimento do produto desejado, diminuindo a formação dos produtos indesejáveis. Dessa forma, um catalisador seletivo é capaz de reduzir os custos de separação, purificação e tratamento dos resíduos (SILVA, RODRIGUES, NONO, 2008). A seletividade pode ser quantificada pela razão da conversão do produto desejado pelo total de produtos produzidos, multiplicado pelo fator 100 para ser expresso em porcentagem, como demonstrado na equação 1.

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Conversão do Produto Desejado}}{\text{Conversão do total de Produtos}} \times 100 \quad (1)$$

2.3.2 Atividade

A atividade também é uma das mais importantes propriedades de um catalisador, e está relacionada com a capacidade de um material converter os reagentes em produtos (SILVA 2008). É a propriedade que quantifica velocidade da reação, mantendo-se condições de pressão, concentração e temperatura

(OLIVEIRA, 2008). A atividade é, basicamente, o número de moléculas que reagem na unidade de tempo, por massa, volume, área superficial ou por centro ativo (LIMA, 2015). De acordo com Silva, a atividade de um catalisador “C” na transformação de um reagente “A” é dada pela velocidade específica do desaparecimento de “A” - ($-r_A$), de acordo com a equação 2.

$$-r_A = -\left(\frac{1}{Q}\right) \frac{dN_A}{dt} \quad (2)$$

Em que:

N_A = Número de moles de A

t = Tempo

Q = Massa do catalisador, área metálica, área específica ou número de moles de sítios ativos.

2.3.3 Estabilidade

A estabilidade é definida como a durabilidade de um catalisador. É um parâmetro que consiste na resistência que o catalisador possui aos diversos processos de desativação, caracterizando sua vida útil (LIMA, 2015). Um catalisador considerado estável é aquele capaz de manter sua atividade e seletividade durante um tempo de uso suficiente para aplicá-lo industrialmente. Para que o catalisador seja considerado bom, ele deve se manter sem alterações por um significativo período de tempo (OLIVEIRA, 2008).

Os principais fatores que proporcionam a diminuição da estabilidade de um catalisador são: envelhecimento, incrustação e envenenamento. O envelhecimento é provocado pela diminuição da porosidade e superfície específica devido à recristalização ou a fusões mútuas (sinterização) que ocorrem devido a elevadas temperaturas de funcionamento. A incrustação ocorre devido ao depósito de substâncias externas à reação na superfície do catalisador, causando um bloqueio nos centros ativos. Já o envenenamento do catalisador, ocorre com a intensa adsorção de substâncias externas à reação que estão presentes como impurezas dos reagentes e bloqueiam os sítios ativos do catalisador (OLIVEIRA, 2008). No

geral, um catalisador ideal é aquele que consegue demonstrar uma boa estabilidade, aliado a uma boa atividade e seletividade.

2.3.4 Regenerabilidade

Na medida em que o catalisador vai sendo utilizado, esse vai sendo envenenado, diminuindo a sua eficiência catalítica. Assim, faz-se necessário a regeneração do catalisador. A regenerabilidade é a recuperação total ou parcial de um catalisador (LIMA, 2015). O processo de regeneração deve ocorrer quando o catalisador torna-se ineficiente, ou seja, quando esse já não demonstra uma boa atividade e uma boa seletividade para uma dada reação. Assim, para que o catalisador seja regenerado, ele deve ser submetido a condições específicas que permitam sua recuperação total ou parcial (SILVA, RODRIGUES, NONO, 2008).

2.3.5 Propriedades Mecânicas e Térmicas

Os catalisadores também devem possuir resistência ao atrito e à compressão, porém, idealmente, devem apresentar condutibilidade térmica, visto que muitas das reações que fazem uso de catalisadores ocorrem sob agitação, sob aquecimento ou sob pressão (LIMA, 2015). Um catalisador que possui boa resistência mecânica é capaz de resistir ao atrito, à friabilidade e ao esmagamento; características comuns em um leito catalítico. Em reações endotérmicas ou exotérmicas, um catalisador que possua uma boa condutividade térmica da massa catalítica, permite diminuir a diferença de temperatura tanto no interior do catalisador quanto no leito catalítico, favorecendo as transferências de calor (SILVA, RODRIGUES, NONO, 2008).

2.4 SUPORTES CATALÍTICOS

Como mencionado anteriormente, os catalisadores podem ser classificados em mássicos ou suportados. Os suportes catalíticos são importantes e desempenham um grande papel em catálise heterogênea com a deposição de metais em suas superfícies, trazendo à tona a capacidade do metal suportado como um centro cataliticamente ativo. Em geral, para que um composto seja utilizado como suporte catalítico em catálise heterogênea, esse deve possuir uma elevada

área superficial, ser quimicamente estável, bem como possuir a capacidade de dispersar as partículas metálicas sobre sua superfície. Além disso, as propriedades físicas e químicas das superfícies podem afetar a ativação dos metais suportados para gerar as propriedades características de catalisadores metálicos suportados (SAKATA, *et al*, 2006)

É sabido que as interações entre o metal e o suporte catalítico conferem características exclusivas para os catalisadores metálicos heterogêneos. A interação metal-suporte é um fator chave que define a atividade de catalisadores metálicos suportados. Além disso, essas interações entre o metal e o suporte também são responsáveis pela estabilidade do catalisador, proporcionando, por exemplo, resistência à sinterização do metal no catalisador (BEHAFARID, CUENYA, 2013).

Algumas características podem descrever como as interações metal-suporte são capazes de enriquecer as propriedades catalíticas. As propriedades eletrônicas que proporcionam as transferências de carga e as interações químicas entre o metal e o suporte utilizado podem ser consideradas fenômenos de interface fundamentalmente importantes para explicar as mudanças de características do catalisador proporcionadas pelas interações metal-suporte (NAJAFISHIRTARI, *et al*, 2018).

2.5 NANOPARTÍCULAS (NPs)

O estudo das NPs não é algo novo e aumentou drasticamente durante o período da revolução industrial. No ano de 1925, Richard Zsigmondy (Prêmio Nobel de Química) propôs pela primeira vez o conceito de nanômetro para explicitar e caracterizar tamanhos de partículas, sendo também o primeiro a medir o tamanho de partículas em estado coloidal, como o ouro, utilizando um microscópio (HULLA, SAHU, HAYES, 2015).

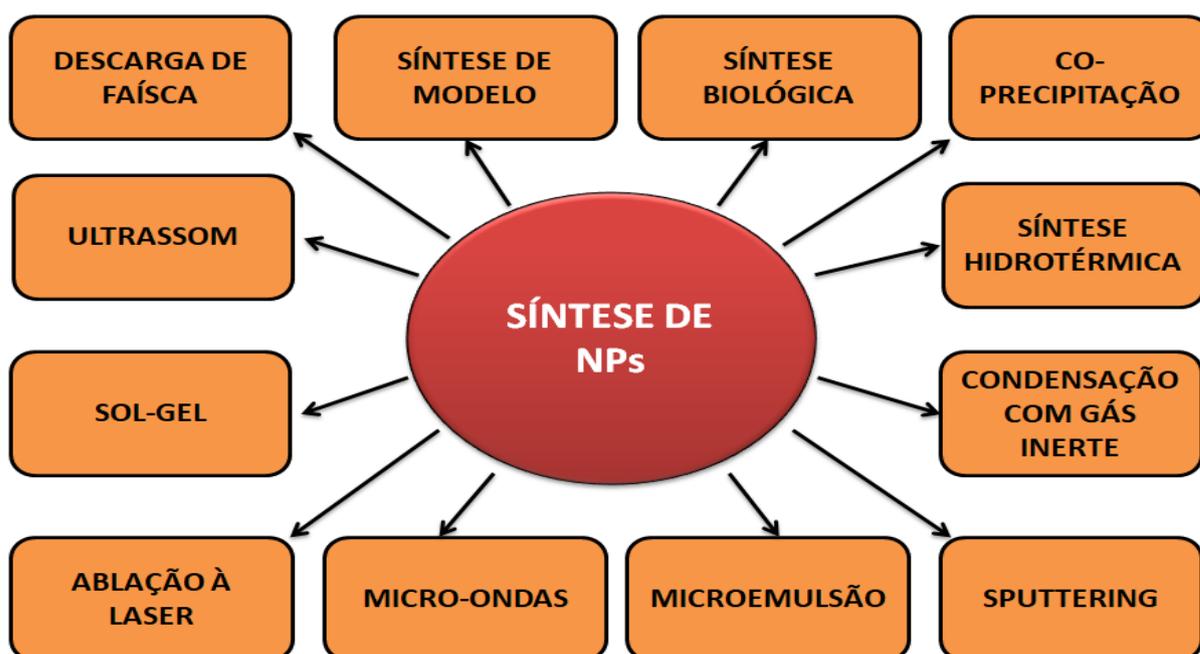
Em 1959, durante um encontro da Sociedade Americana de Física, Richard Feynman ministrou uma palestra intitulada “There’s Plenty of Room at the Bottom” (“há muito espaço na parte inferior”, tradução livre), introduzindo o conceito de manipulação da matéria a nível atômico. Com essa nova ideia, novos caminhos de pensamentos foram demonstrados e as hipóteses de Feynman provaram estar corretas. Por essas razões, Richard Feynman é considerado como o pai da nanotecnologia moderna (HULLA, SAHU, HAYES, 2015).

Nos dias atuais, o termo nanotecnologia vem sendo amplamente utilizado para o desenvolvimento de novas e mais eficientes tecnologias, tendo várias ramificações em setores industriais devido à sua amplitude de aplicações, como, por exemplo, nos sistemas de armazenamento eletrônicos, biotecnologia, separações magnéticas, como também em fármacos, agindo como veículos transportadores de genes e medicamentos (MODY, et al, 2010).

2.6 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

Existem várias maneiras de sintetizar nanoestruturas, sendo que podem ser definidas como partículas com pelo menos uma ou duas dimensões de tamanho compreendido entre 1 e 99 nm. As técnicas mais usualmente empregadas nas sínteses de NPs são: co-precipitação, síntese hidrotérmica, condensação com gás inerte, “sputtering”, microemulsões, micro-ondas, ablação a laser, ultrassom, descarga de faísca, síntese utilizando modelos pré-sintetizados (template synthesis), síntese biológica e sol-gel. A figura 2 mostra de maneira resumida as técnicas de síntese de NPs que são mais utilizadas. (RANE, et al, 2018)

FIGURA 2 – Técnicas de síntese de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de RANE, et al, 2018

No que diz respeito à síntese de NPs metálicas suportadas, essas podem ser preparadas por meios físicos, químicos, ou físico-químicos. As principais técnicas de produção por métodos físicos são: irradiação de micro-ondas, fluidos supercríticos e sonoquímica, embora muitas outras existam. Já as técnicas de preparo de NPs metálicas suportadas por métodos químicos mais usadas são: microemulsão, deposição química por vapor, impregnação e deposição-precipitação. A técnica por meios físico-químicos, por sua vez, pode ser realizada pelo método sonoeletroquímico (JUNGES, 2011).

2.7 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Dentre os sistemas nanoparticulados existentes, as nanopartículas (NPs) metálicas compreendem a classe mais amplamente estudada. As NPs metálicas podem ser modificadas, permitindo, por exemplo, a interação delas com ligantes, anticorpos e medicamentos (KUMAR, et al, 2018)

A fusão entre NPs e os materiais porosos é uma das áreas de pesquisa que mais crescem. NPs metálicas dispersas em suportes possuem propriedades características que permite serem aplicadas em várias áreas do conhecimento, como na medicina, eletrônica, ambiental, materiais e catálise (CAMPELO, et al, 2009)

Em catálise de reações químicas, as NPs metálicas suportadas, além de desempenhar um importante papel, também são amplamente utilizadas em diversos processos industriais. Por exemplo, as NPs de paládio dispersas em suportes podem ser utilizadas como sensores e também como catalisadores (AOUADA, 2009).

A atividade catalítica e as propriedades das NPs metálicas são dependentes do suporte, do tamanho das partículas, e, conseqüentemente, do seu método de preparação. O aumento da eficiência de catalisadores nanoparticulados combinados a um suporte heterogêneo favorece do processo, melhorando o rendimento, a seletividade, a conversão e a recuperação dos catalisadores (JUNGES, 2011).

Na literatura, existem vários métodos de preparo de NPs metálicas suportadas. Devido ao apelo ambiental e ao crescimento da química verde nos últimos anos, os métodos de produção de NPs metálicas suportadas devem utilizar precursores menos tóxicos, serem realizadas, de preferência, em meio aquoso e

utilizar temperaturas de reação próximas à temperatura ambiente. É importante também reduzir o número de etapas e reagentes utilizados, bem como a quantidade de resíduos gerados. As NPs metálicas devem estar bem dispersas na superfície do suporte, sendo fortemente ativas nas suas aplicações catalíticas (DAHL, et al, 2007).

Uma das maiores dificuldades nos processos de síntese de NPs metálicas está na obtenção de suspensões coloidais estáveis, uma vez que essas possuem elevada energia superficial, favorecendo termodinamicamente a sua agregação. Para evitar que isso ocorra, em geral, nos processos de síntese devem ser adicionados agentes estabilizadores, que adsorvem sobre a superfície das NPs, formando uma espécie de proteção que impedem a coalescência. Dessa maneira, alguns polímeros como PVP (poli vinilpirrolidona), PVA (poliálcool vinílico) e PAA (ácido poliacrílico), são usados eficientemente para esse fim, uma vez que os sítios básicos de Lewis presentes em suas estruturas possuem uma elevada afinidade com as NPs, e as longas cadeias poliméricas criam um impedimento estérico entre as NPs, evitando as interações metal-metal (MELO, et al, 2012)

2.8 CATÁLISE POR OURO

Em catálise, um dos metais mais utilizado e amplamente estudados é o ouro. Esse elemento químico possui símbolo Au, está localizado no grupo 11 da tabela periódica, tem número atômico 79 e configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. É um metal de transição que possui uma tonalidade amarelada, podendo apresentar-se com coloração rubi ou arroxeadado e também possui todas as características inerentes aos metais, como por exemplo: brilho, dureza, maleabilidade, durabilidade e condutibilidade (RIBEIRO, 2008).

Algumas das peculiaridades do ouro que o faz ser bastante utilizado em catálise podem ser percebidas ao se comparar o ouro com os outros elementos vicinais na tabela periódica. A tabela 1 mostra de maneira comparativa as propriedades físicas do ouro em comparação aos outros metais.

TABELA 1 – Comparação das propriedades físicas do Au comparadas à Pt, Hg, Cu e Ag.

PROPRIEDADE	Pt	Au	Hg	Cu	Ag
Número Atômico	78	79	80	29	47
Massa Atômica	195,08	196,9665	200,59	63,55	107,86
Configuração eletrônica	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	4d ¹⁰ 5s ¹
Estrutura	cfc	cfc	A10	cfc	cfc
Parâmetro de rede (nm)	0,392	0,408	0,299	0,361	0,4009
Raio Metálico (nm)	0,1385	0,14420	0,151	0,128	0,1444
Densidade (g mL⁻¹)	21,41	19,32	13,53	8,95	10,49
Temperatura de Fusão (°C)	2042	1337	234,1	1356	1234
Temperatura de Ebulição (°C)	4443	3081	630	2843	2428
Entalpia de sublimação (KJ mol⁻¹)	469 ± 25	343 ± 11	59,1 ± 0,4	337 ± 6	285 ± 4
1ª Energia de Ionização (KJ mol⁻¹)	866	890	1007	745	731

Fonte: RIBEIRO, 2008.

Nos metais pertencentes ao grupo 11 da tabela periódica, as segundas e terceiras energias de ionização, são menores que as dos metais alcalinos pertencentes ao grupo 1. Diferentemente dos metais do grupo 1, o ouro pode possuir estado de oxidação maior que 1. Dos estados de oxidação do cobre, o +2 é o mais conhecido, entretanto, os estados de oxidação +3 e +4 podem ser observados apenas em complexos de flúor aniônicos, como o [CuF₆]³⁻ e o [CuF₆]²⁻. Com a prata, o estado de oxidação +2 é raro, mas o estado +3 é bem conhecido, podendo também ser formado por complexos fluorados (RIBEIRO, 2008).

O ouro possui uma amplitude maior de estados de oxidação, quando comparados ao cobre e à prata. Os estados +1 e +3 são bem comuns, em compostos como Au₂O e Au₂O₃, respectivamente, de maneira que os compostos com estado de oxidação +3 são os mais estáveis. O estado de oxidação +5 pode ser visto em [AuF₆]⁻, ao contrário do estado de oxidação +6, que é quase certamente inacessível. Três monohaletos podem existir, mas não o fluoreto, pois, devido à elevada eletronegatividade desse ânion, a formação de uma ligação estável é comprometida (BOND, THOMPSON, 1999).

A elevada eletronegatividade do ouro também concede a ele uma característica única em sua química, como a possibilidade de existência do ânion aureto (Au⁻), presente no Aureto de Césio (CsAu). Em razão de sua

eletronegatividade, o ouro não reage diretamente com outros elementos eletronegativos, tais como oxigênio (O) e enxofre (S), sendo possível sua dissolução apenas em ácido clorídrico na presença de um forte agente oxidante como o íon nitrato, ou seja, apenas é possível solubilizar o ouro em “água régia” (HCl + HNO₃ na proporção de 3:1) (BOND, THOMPSON, 1999).

Com tais propriedades, além de outras, o ouro por muito tempo foi considerado como um metal cataliticamente inativo, não sendo capaz de catalisar, por exemplo, reações de oxidação e hidrogenação. Termodinamicamente, de acordo com a energia livre de Gibbs ($\Delta G^0 < 0$), o ouro não pode ser oxidado, como também não pode quimisorver nem dissociar a molécula de oxigênio devido à sua superfície macia e achatada. Entretanto, graças às descobertas de Masatake Haruta, esse conhecimento comum foi modificado pela aparência das pequenas nanopartículas de ouro suportadas em óxidos metálicos que foram preparadas por Haruta (OKUMURA, et al, 2015).

Haruta foi o primeiro a demonstrar que o ouro finamente dividido em NPs era extremamente efetivo na oxidação do monóxido de carbono mesmo em temperaturas inferiores à ambiente, e que a microscopia do material Au/Fe₂O₃ desenvolvido por Haruta, indicava a presença de aglomerados de ouro ativos (Clusters) de diâmetro de 3-5 nm. Graham Hutchings, por sua vez, foi o primeiro a apresentar um exemplo de que o ouro era um catalisador altamente ativo, e talvez o mais efetivo catalisador para a reação de hidrocloreção de acetileno a cloreto de vinila (HUTCHINGS, EDWARDS, 2012).

Atualmente, sabe-se que o ouro é um catalisador amplamente estudado e utilizado em reações de oxidação. Além da oxidação, descobriu-se nos últimos anos que o ouro também pode ser utilizado como catalisador em outros tipos de reações. Alguns pesquisadores demonstraram que o ouro possuía um potencial catalítico em reações de hidrogenação e desidrogenação oxidativa, bem como em reações de troca de hidrogênio e hidrocraqueamento (McEWAN, et al, 2010). Algumas descobertas mostraram que o ouro depositado em alumina (Al₂O₃) e, especialmente, em sílica (SiO₂) mostrou-se ativo na reação de hidrogenação de alcenos quando preparados por decomposição térmica do ânion Tetracloroaurato (AuCl₄⁻) adsorvido, tendo sua atividade atribuída às partículas de ouro de tamanho inferior a 4 nm. Pouco tempo depois catalisadores similares realizaram a hidrogenação seletiva de 2-butino e 1,3-butadieno (BOND, 2016).

Nos processos industriais de produção em larga escala de polietileno, a hidrogenação seletiva do acetileno é um processo catalítico muito importante. Os catalisadores baseados no metal Paládio (Pd) são amplamente utilizados no processo para atuar na eliminação de traços de acetileno (< 3%) nas correntes de alimentação de etileno. A adição de promotores como prata (Ag), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), e metais alcalinos, aumentam a seletividade dos catalisadores de paládio na catálise seletiva de acetileno para etileno. Por outro lado, estudos mostram que algumas reações de hidrogenação utilizando catalisadores baseados em ouro, obtiveram uma surpreendente e elevada seletividade para certos produtos, principalmente porque o ouro é mais disponível à hidrogenação seletiva da ligação C=O que da ligação C=C. Os catalisadores de ouro empregados nos estudos da hidrogenação seletiva de acetileno foram depositados em superfície de Alumina, Titânia, Céria e Silica, observando-se que os catalisadores possuem uma seletividade elevada a etileno apenas em uma faixa específica de temperatura (GLUHOI, BAKKER, NIEUWENHUYS, 2010).

O ouro é único em uma variedade de aspectos. É o metal mais eletronegativo quando comparado ao Selênio, e apenas levemente mais eletropositivo que o Enxofre e o Iodo. Sua afinidade eletrônica é maior que a do Oxigênio, além de que o Ouro forma facilmente ligas metálicas com outros metais (BOND, THOMPSON, 1999). Em sistemas bimetálicos, por exemplo, pode ocorrer um enriquecimento das propriedades físicas e químicas do catalisador, devido aos efeitos sinérgicos proporcionados pelos metais participantes. A cinética de reação, seletividade a um produto desejado e durabilidade do catalisador podem ser alteradas pelo uso alternativo de sistemas bimetálicos onde o ouro é capaz de mudar a performance de outros metais, tais como Paládio (Pd), Platina (Pt) e Rutênio (Ru) (VILLA, *et al*, 2015).

2.9 CATALISADORES BIMETÁLICOS

Catalisadores metálicos já são amplamente estudados e muitos são empregados em vários processos industriais. Uma tendência no que diz respeito ao estudo de catálise se dá na combinação de íons metálicos para a produção de novos catalisadores e, com isso, os catalisadores bimetálicos têm ganhado muita atenção nas últimas décadas. Os efeitos sinérgicos entre dois metais diferentes

são altamente desejáveis, uma vez que tais efeitos podem proporcionar no catalisador um aumento da atividade, seletividade e estabilidade, quando comparado ao catalisador monometálico (PAGÁN-TORRES, et al, 2017).

De acordo com Manthiran e colaboradores, as reações de oxidação do metanol envolvem passos de desprotonação e combinação de intermediários OH^* para a produção de CO_2 . A platina é um dos mais eficientes catalisadores metálicos para as reações de desprotonação em meio ácido, podendo ser usados, por exemplo, nas reações de oxidação do metanol. A adição de um segundo metal como Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Rênio (Re), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Molibdênio (Mo), Estanho (Sn), Ouro (Au), Cobre (Cu), e Tungstênio (W) em ligas de Platina (Pt) ou como catalisadores bimetálicos com platina aumentam a atividade da reação de oxidação do metanol. Esses metais são conhecidos por formarem uma superfície de espécies óxidas que promovem a oxidação do metanol. Dentre eles, o catalisador bimetálico Pt-Ru mostrou ser mais ativo que o catalisador de platina sozinho, como também mais ativo que os outros catalisadores bimetálicos de platina na reação de oxidação do metanol (MANTHIRAM, ZHAO, LI, 2012)

Apesar das intensas pesquisas relacionadas ao ouro e sua atividade catalítica em escala nanométrica, a origem catalítica de catalisadores bimetálicos a base de ouro permanece indescritível. A exploração de materiais bimetálicos à base de ouro pode potencialmente promover um efeito catalítico sinérgico, minimizando ou eliminando problemas de envenenamento do catalisador. Um exemplo desse efeito são as NPs de ouro e platina (AuPt) que podem promover um efeito catalítico sinérgico que envolve a supressão de espécies envenenadoras adsorvidas e a troca na estrutura de banda eletrônica para modificar a força da superfície de adsorção. Com esse sistema bimetálico, pode ser explorado o uso da platina como o sítio principal de desidrogenação, e o ouro, juntamente com a platina, para acelerar a remoção de espécies envenenadoras (MOTT, et al, 2007).

Outro exemplo de aplicação de catalisadores bimetálicos se dá na reação de conversão de glicerol em ácido láctico. O glicerol pode ser oxidado seletivamente a ácido glicérico em condições alcalinas aquosas e em faixa de temperatura específica utilizando nanopartículas de ouro suportadas. As interações entre as NPs e o suporte são importantes para determinar a atividade e a seletividade das reações de oxidação, podendo aumentar significativamente a performance catalítica com a adição de um segundo metal, como Paládio (Pd) ou Platina (Pt). Em seu trabalho,

Purushothaman e colaboradores testaram a conversão de glicerol em ácido láctico utilizando catalisador bimetálico de ouro-platina (AuPt) suportado em Dióxido de Cério nanocristalino (n-CeO₂). Os resultados encontrados demonstraram que o efeito sinérgico proporcionado pelo sistema bimetálico proporcionou uma excelente atividade, juntamente com uma elevada conversão de glicerol e alta seletividade ao ácido láctico, além de demonstrar uma boa estabilidade como catalisador (PURUSHOTHAMAN, et al, 2014)

Os catalisadores bimetálicos demonstram ser uma área importante de pesquisa, uma vez que a combinação de metais podem inserir novas características ao catalisador ou, até mesmo, mudar totalmente as características do metal empregado separadamente, tornando-se um estudo amplo e necessário para o desenvolvimento e aprimoramento de processos catalíticos. A adição de um novo metal a um catalisador monometálico pode aumentar sua atividade catalítica, selecionar a atividade para um caminho reacional específico, inibir reações secundárias indesejáveis, bem como aumentar a vida útil do catalisador, aumentando sua resistência à desativação por envenenamento (OLIVEIRA, 2014).

2.10 OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO

A oxidação é uma das etapas mais importantes na produção de química fina provenientes de petróleo e fontes vegetais. A oxidação seletiva do grupo hidroxil (OH⁻) dos álcoois é a mais comum das oxidações e existem várias técnicas para realizá-la. A oxidação de álcoois é convencionalmente realizada com a utilização de quantidades estequiométricas de compostos contendo Cromo VI (Cr⁶⁺) ou outros oxidantes inorgânicos. O grande problema com esses procedimentos está na geração de resíduos de metal pesado. Com isso, gerou-se a necessidade de se utilizar oxidantes mais brandos como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como fonte de oxigênio. Entretanto, devido aos riscos gerados com o manuseio de peróxidos, o oxigênio molecular (O₂) é mais preferível como um forte oxidante ambientalmente aceitável e seletivo para oxidação em fase líquida (MAKWANA, et al, 2002).

Um dos grandes desafios da ciência na atualidade é conciliar a produção industrial com questões ambientais. Assim, grande parte dos pesquisadores dedica-se a encontrar novas maneiras de aperfeiçoar reações, desenvolver novas metodologias e novos catalisadores para inúmeros processos industriais. Nesse

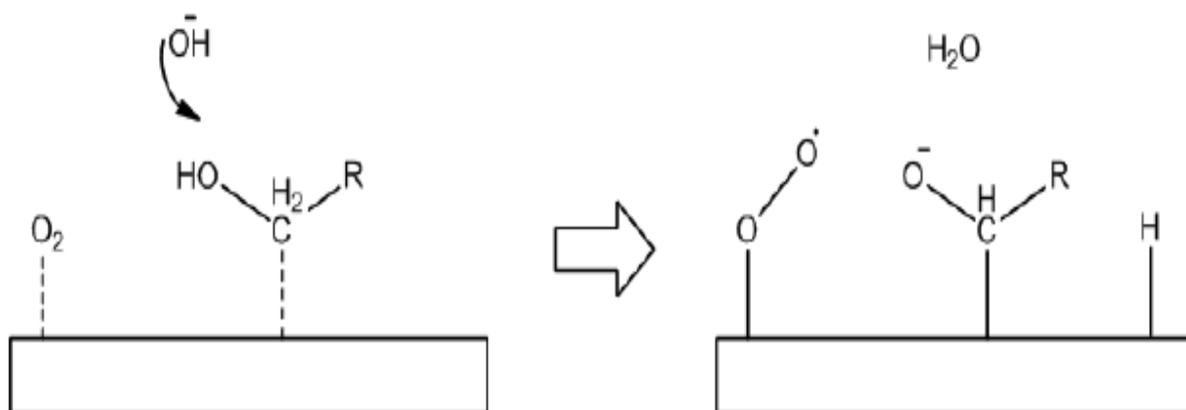
cenário, uma das reações mais importantes na indústria é a oxidação de álcoois para a produção dos seus derivados (ZORZANELLI, MURI, 2015).

O álcool benzílico é um álcool aromático que é bastante utilizado na indústria como componente de produtos cosméticos, alimentícios, produtos de limpeza, e medicamentos (SIMM, et al, 2017). Os produtos da oxidação do álcool benzílico também são muito importantes na indústria, especialmente seu produto parcialmente oxidado, o benzaldeído. Esse composto é um produto importante devido ao seu cheiro prazeroso que permite ao benzaldeído ser aplicado industrialmente na produção de odorantes e flavorizantes em alimentos e bebidas, bem como também pode conferir fragrâncias para perfumes e cosméticos, além de ser precursor primário na síntese de compostos orgânicos como aditivos plásticos, tintas e produtos químicos agrícolas (MOURA, et al, 2015).

Os processos industriais de produção de benzaldeído envolvem a hidrólise do cloreto de benzila e a oxidação do tolueno. Entretanto, a tendência para o futuro é buscar substituir essas substâncias tóxicas por sínteses químicas que são mais ambientalmente amenas (LONG, QUAN, 2015). Dessa forma, nos últimos anos, têm crescido o estudo acerca da utilização de sistemas catalíticos na produção de benzaldeído pela oxidação de álcool benzílico via oxigênio molecular (ALI, SIDDIQUI, AL-WARTHAN, 2011).

A presença de uma base é considerada como essencial para que ocorra a reação de oxidação de álcoois na presença de catalisadores de ouro. A hidroxila fornecida pela base é responsável por remover o primeiro hidrogênio do álcool, possibilitando sua oxidação com o oxigênio molecular (OLIVEIRA, KYOHARA, ROSSI, 2009). A figura 3 demonstra a ação da base na oxidação de álcoois formando o estado de transição com as espécies dissociadas na superfície do catalisador.

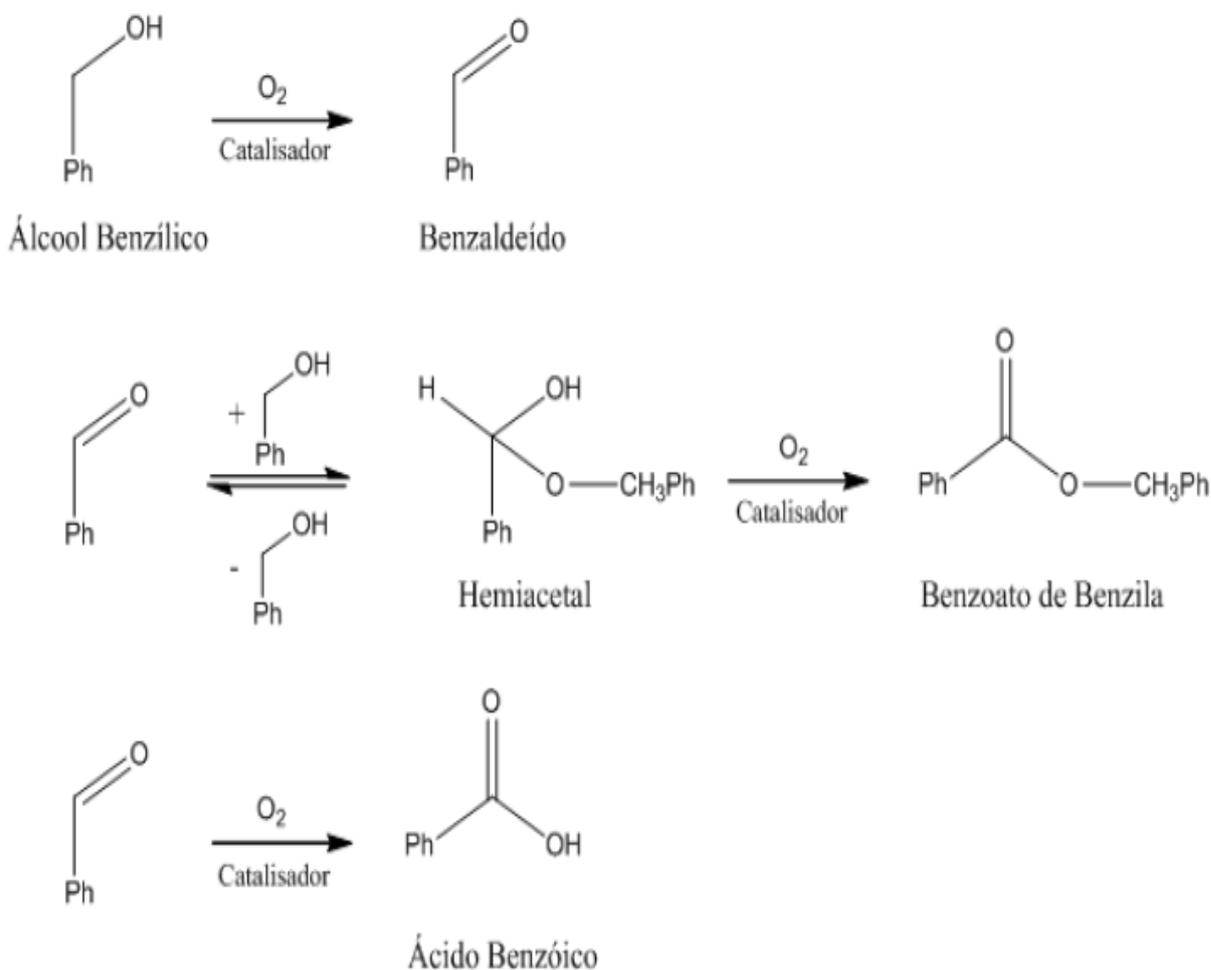
FIGURA 3 – Mecanismo de ação da base na oxidação de álcoois.



Fonte: SILVA, 2011.

Catalisadores de ouro (Au) vêm sendo utilizados em reações que ocorrem em condições brandas de reação, como, por exemplo, a oxidação aeróbica de álcoois; entretanto, as seletividades para os produtos são relativamente baixas (JIANG, et al, 2014). Os catalisadores de ouro também são estudados na oxidação de álcool benzílico. Sob certas condições de reação (em presença de base) a oxidação do álcool benzílico com catalisadores de ouro produz benzaldeído (produto principal), e benzoato de benzila e ácido benzóico como produtos secundários. Reações do álcool benzílico com oxigênio molecular e tolueno geram os três produtos previamente citados. O benzaldeído é produzido pela oxidação do álcool benzílico; entretanto, pode ser consumido na própria reação para a formação dos produtos secundários (benzoato de benzila e ácido benzoico). O ácido benzoico é formado indiretamente pela oxidação do álcool benzílico. Já o benzoato de benzila pode ocorrer pela oxidação de um intermediário hemiacetal que é formado pela adição de álcool ao benzaldeído (SILVA, 2011). A figura 4 demonstra os possíveis produtos de oxidação do álcool benzílico.

FIGURA 4 – Caminhos possíveis de reação na oxidação do álcool benzílico.



Fonte: SILVA, 2011.

A seletividade para benzaldeído pode ser aumentada com a utilização de catalisadores bimetálicos de Au contendo paládio (Pd), Platina (Pt) e Cobre (Cu). A interação entre o metal e o suporte, também desempenha uma influência na seletividade da reação (MOURA, et al, 2015)

A associação de nanopartículas de Ouro (AuNPs) com outros metais nobres, pode proporcionar uma melhoria na performance dos catalisadores. A utilização de sistemas bimetálicos, por exemplo, pode diminuir significativamente os processos de desativação dos catalisadores. Para que o catalisador bimetálico seja eficiente, a proporção entre metais é essencial para a atividade do catalisador. A platina (Pt) tem se mostrado como um importante candidato para essa associação com o Au na melhoria de catalisadores (VILLA, et al, 2018).

Estudos anteriores sobre a oxidação do álcool benzílico na presença de oxigênio molecular (O_2) com utilização de catalisadores suportados em compostos de Estrôncio, por exemplo, Óxido de Estrôncio (SrO), mostraram ser um tema importante que ainda não é bastante explorado na literatura. Carvalho e Colaboradores produziram catalisadores heterogêneos utilizando compostos alcalinos de Estrôncio empregados na síntese de Biodiesel (CARVALHO, *et al*, 2013). Foi descoberto que o SrO não é estável na presença de ar e que o Hidróxido de Estrôncio ($Sr(OH)_2$) era uma fase estável obtidas quando se procedia a calcinação de um precursor carbonato (CASTRO, *et al*, 2018). Dessa maneira, com o intuito de explorar outras formas aplicáveis de compostos de Estrôncio, o Carbonato de Estrôncio ($SrCO_3$) comercial foi escolhido como suporte para os catalisadores de AuPt na oxidação do álcool benzílico, uma vez que o $SrCO_3$ era uma outra fase estável obtida pós-calcinação (CARVALHO, *et al*, 2013) (CASTRO, *et al*, 2018)

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica de NPs bimetálicas de Ouro e Platina suportadas em Carbonato de Estrôncio (AuPt/SrCO₃) na reação de oxidação seletiva do Álcool Benzílico na presença de Oxigênio Molecular.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir as NPs de Ouro (Au) e Platina (Pt) pelo método de redução química com Boridreto de Sódio (NaBH₄) com estabilização utilizando Álcool Polivinílico (PVA);
- Preparar o catalisador AuPt/SrCO₃ via imobilização das NPs coloidais produzidas;
- Testar o catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico utilizando Oxigênio molecular (O₂) como oxidante;
- Modificar os parâmetros de reação, tais como pressão, temperatura, e razão atômica de metais no catalisador;
- Testar a estabilidade do catalisador realizando reações de reuso;
- Quantificar via análise de Cromatografia Gasosa (GC) a seletividade do catalisador para benzaldeído, percentual de conversão do álcool benzílico e a atividade do catalisador na reação proposta;
- Caracterizar o catalisador via tais técnicas: Difração de Raios – X (XRD) / Refinamento Rietveld; Espectroscopia de Fotoemissão de Raios – X (XPS); Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão com Espectroscopia de Energia Dispersiva (STEM-EDS); Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS); método Brunauer-Emmett-Teller (BET); método Barret, Joyner and Halenda (BJH).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PREPARO DOS CATALISADORES

4.1.1 Catalisador Monometálico Au/SrCO₃

O catalisador monometálico de ouro (Au) foi preparado pelo método de imobilização sol semelhante ao proposto por Moura, et al, 2015, com algumas modificações. As NPs de Ouro foram preparadas utilizando-se Ácido Tetracloroaurato (HAuCl₄ – 30% diluído em HCl contendo 99,99% de traços de metais) como precursor de ouro. Para se obter um catalisador com 2% de Au, preparou-se uma solução aquosa de 50 mL contendo 57,50 mg de HAuCl₄ 30%. A solução foi colocada sob agitação a 500 rpm e então adicionou-se 0,6 mL de solução a 2% do estabilizante Álcool Polivinílico (PVA, 80%). Após a adição do estabilizante preparou-se uma solução redutora de boridreto de sódio (14 mg de NaBH₄ em 5 mL de H₂O) e essa foi adicionada lentamente à mistura sob agitação constante. O pH da mistura foi ajustado para 3,0 com a adição de solução de HCl 5%, mantendo-se a agitação por mais 5 minutos.

A imobilização das NPs coloidais de ouro recém-formadas foi realizada com a adição do suporte catalítico. 500 mg de Carbonato de Estrôncio (SrCO₃) comercial, sem qualquer tratamento prévio, foi adicionado à solução coloidal de NPs, mantendo-se a agitação por 2h. Após o término do período de agitação, a mistura foi centrifugada a 2500 rpm. O sólido centrifugado foi lavado duas vezes com H₂O e uma vez com Etanol. O sólido foi removido e seco em estufa a 70 °C por 12 h e depois armazenado em dessecador para uso posterior.

4.1.2 Catalisador Monometálico Pt/SrCO₃

Para o preparo do catalisador monometálico de Platina, foi utilizado o mesmo procedimento descrito no preparo do catalisador monometálico de Ouro. As NPs de Platina foram preparadas utilizando-se Tetracloroplatinato(II) de Sódio (Na₂PtCl₄.xH₂O, 48% Pt) como precursor de platina. Para se obter um catalisador contendo 2% de Pt, preparou-se 50 mL de uma solução contendo 20,35 mg de Na₂PtCl₄.xH₂O. A solução foi colocada sob agitação a 500 rpm e então adicionou-se

0,6 mL de solução a 2% do estabilizante Álcool Polivinílico (PVA, 80%). Após a adição do estabilizante, preparou-se uma solução redutora de boridreto de sódio (14 mg de NaBH_4 em 5 mL de H_2O) e essa foi adicionada lentamente à mistura sob agitação constante. O pH da mistura foi ajustado para 3,0 com a adição de solução de HCl 5%, mantendo-se a agitação por mais 5 minutos.

A imobilização das NPs coloidais de Platina recém-formadas foi realizada com a adição do suporte catalítico. 500 mg de Carbonato de Estrôncio (SrCO_3) comercial, sem qualquer tratamento prévio, foi adicionado à solução coloidal de NPs, mantendo-se a agitação por 2h. Após o término do período de agitação, a mistura foi centrifugada a 2500 rpm. O sólido centrifugado foi lavado duas vezes com H_2O e uma vez com Etanol. O sólido foi removido e seco em estufa a 70 °C por 12 h e depois armazenado em dessecador para uso posterior.

4.1.3 Catalisador Bimetálico AuPt/SrCO₃

O procedimento de preparo do catalisador bimetálico de Ouro-Platina foi realizado de maneira idêntica aos utilizados na síntese dos catalisadores monometálicos. Uma série de catalisadores foi preparada mudando-se a razão atômica de ouro-platina. Foram preparados catalisadores bimetálicos de modo que o total fosse 2% de AuPt sob o suporte, com as seguintes razões atômicas de Au:Pt – 14:2; 14:10; 14:14; 14:28 e 14:42. Como precursores de ouro e platina, foram utilizados HAuCl_4 30% e $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. As massas dos precursores utilizadas no preparo dos catalisadores com diferentes razões atômicas de AuPt estão descritas na tabela 2. As soluções contendo os precursores de Ouro e Platina foram preparadas e misturadas sob agitação constante (500 rpm), adicionando-se 0,6 mL de solução a 2% do estabilizante Álcool Polivinílico (PVA, 80%). Após a adição do estabilizante preparou-se uma solução redutora de boridreto de sódio (14 mg de NaBH_4 em 5 mL de H_2O) e essa foi adicionada lentamente à mistura sob agitação constante. O pH da mistura foi ajustado para 3,0 com a adição de solução de HCl 5%, mantendo-se a agitação por mais 5 minutos.

A imobilização das NPs coloidais de Ouro e Platina recém-formadas foi realizada com a adição do suporte catalítico. 500 mg de Carbonato de Estrôncio (SrCO_3) comercial, sem qualquer tratamento prévio, foi adicionado à solução coloidal de nanopartículas, mantendo-se a agitação por 2h. Após o término do período de

agitação, a mistura foi centrifugada a 2500 rpm. O sólido centrifugado foi lavado duas vezes com H₂O e uma vez com Etanol. O sólido foi removido e seco em estufa a 70 °C por 12 h e depois armazenado em dessecador para uso posterior.

TABELA 2 – Massas dos Precursores de Ouro e Platina para o preparo dos catalisadores de AuPt/SrCO₃ com diferentes razões atômicas.

Razão Atômica Au:Pt	Massa de H _{AuCl₄} 30% (mg)	Massa de Na ₂ PtCl ₄ .xH ₂ O (mg)
14:2	52,32	1,84
14:10	38,47	6,80
14:14	28,88	10,22
14:28	19,27	13,66
14:42	14,47	15,37

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão com Espectroscopia de Energia Dispersiva (STEM-EDS)

As microscopias foram obtidas por um Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI Tecnai G² F20 (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, EUA) operando a 200 KV com um Espectrômetro de Energia Dispersiva. A espectroscopia de Raios-X de energia dispersiva foi utilizada para se obter os mapas de distribuição elementar. As amostras de microscopia foram preparadas pelo gotejamento da suspensão do material em isoprano em uma grade (grid) de cobre revestida de carbono, seca em condição ambiente.

4.2.2 Espectroscopia de Difração de Raios-X (XRD)

O padrão de difração de Raios-X foi obtido em um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu Corp. Kyoto, Japan) com radiação Cu K α (1,5418 Å), operando a 40 KV e 40 mA. O refinamento Rietveld foi feito utilizando o programa Rex 0.8.2.

4.2.3 Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X (XPS)

O espectro de XPS foi obtido com um espectrômetro ECSA plus equipado com um analisador hemisférico EA125 e fonte monocromática de Raios-X XM1000 (Scientia Omicron, Uppsala, Sweden) com emissão de Al K (1486,7 eV). A fonte de Raios-X utilizou uma potência de 280 W, e o espectrômetro trabalhou no modo de passagem constante de energia de 50 eV. A calibração do espectro de XPS para a acumulação de carga foi realizada utilizando o pico C 1s (BE = 284,8 eV).

4.2.4 Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (FAAS)

A quantidade de Metal presente no catalisador foi determinada utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica AA-6300 (Shimadzu Corp. Kyoto, Japan). O processo de digestão da amostra foi realizado utilizando a mistura de ácido nítrico e clorídrico na proporção de 1:3 (HNO₃:HCl) sob aquecimento a 115 °C por 2 h.

4.2.5 Métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret, Joyner and Halenda (BJH)

Os parâmetros de Superfície do catalisador foram determinados pelo método Brunauer-Emmett-Teller method (BET) em uma faixa de pressão relativa de $0,07 < P/P_0 < 0,3$. O diâmetro médio dos poros foi determinado pelo método Barret, Joyner and Halenda method (BJH).

4.2.6 Cromatografia Gasosa (GC)

As análises de Cromatografia Gasosa foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu 2010 equipado com um Detector de Ionização de Chama (FID) e coluna capilar Carbowax.

4.2.7 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A otimização computacional foi realizada em (Density Functional Theory) DFT/B3LYP (KOHN, SHAM, 1965) (LEE, YANG, PARR, 1988) (BECKE, 1993),

combinando o conjunto de base SDD (SCHWERDTFEGGER, et al, 1989) , utilizando o programa GAUSSIAN G09. Nos cálculos, uma célula unitária cúbica de ouro foi descrita como um cluster contendo 14 átomos de ouro (Au_{14}). O grupo espacial Fm-3m foi utilizado e adquirido de arquivo CIF obtido em COD - Crystallography Open Database website (GRAZ, et al, 2015) (GRAZ, et al, 2016) (GRAZULIS, et al, 2012) (GRAZULIS, et al, 2009) (DOWNS, HALL, 2003). Todas as geometrias completamente otimizadas foram caracterizadas com cálculos de frequência vibracional, no qual mostrou apenas frequências reais. O GAP de Energia HOMO-LUMO foi obtido das estruturas otimizadas em condições sob vácuo. Todas as representações gráficas dos clusters foram produzidas utilizando o programa JP-Minerals VESTA, versão 3.

4.3 OXIDAÇÃO SELETIVA DE ÁLCOOL BENZÍLICO (BzOH)

A oxidação do álcool benzílico foi realizada de forma semelhante à metodologia proposta por Moura e colaboradores, 2015. Uma pequena quantidade de catalisador (43,5 mg), 0,5 mL de álcool benzílico e 33,56 mg de base (K_2CO_3) foram adicionados em um reator de vidro de Fischer-Porter com capacidade para 100 mL. Gás Oxigênio (O_2) é bombeado no reator até uma pressão de 3,0 bar e a reação é conduzida sob agitação em temperatura de 100 °C por 2,5h. Após o término da reação, aguardou-se o reator ficar em temperatura ambiente para então abrir a válvula e liberar a pressão. O reator foi lavado com 1 mL de Diclorometano e então 10 μ L da amostra foi coletada para ser analisada via Cromatografia Gasosa.

O procedimento descrito para o ensaio de oxidação seletiva do álcool benzílico foi realizado para todos os catalisadores produzidos. Também foram realizadas variações de parâmetros reacionais, tais como pressão, temperatura, e presença/ausência de base no meio reacional.

4.3.1 Variação do Parâmetro Pressão

No ensaio de oxidação seletiva de álcool benzílico mudando-se o parâmetro de pressão, utilizou-se 43,5 mg de catalisador, 0,5 mL de álcool benzílico e 33,56 mg de base (K_2CO_3). Esses foram adicionados em um reator de vidro de Fischer-Porter com capacidade para 100 mL. Gás Oxigênio (O_2) foi bombeado no reator,

variando-se a pressão do meio reacional (1, 2, 3 e 4 bar). A reação foi conduzida sob agitação em temperatura de 100 °C por 2,5h. Após o término da reação, aguardou-se o reator ficar em temperatura ambiente para então abrir a válvula e liberar a pressão. O reator foi lavado com 1 mL de Diclorometano e então 10 µL da amostra foi coletada para ser analisada via Cromatografia Gasosa.

4.3.2 Variação do Parâmetro Temperatura

No ensaio de oxidação seletiva de álcool benzílico mudando-se o parâmetro temperatura, utilizou-se 43,5 mg de catalisador, 0,5 mL de álcool benzílico e 33,56 mg de base (K_2CO_3). Estes foram adicionados em um reator de vidro de Fischer-Porter com capacidade para 100 mL. Gás Oxigênio (O_2) foi bombeado no reator, até atingir a pressão de 3 bar. A reação foi conduzida sob agitação por 2,5 h, variando-se a temperatura (80, 90, 100, 110, 120) °C. Após o término da reação, aguardou-se o reator ficar em temperatura ambiente para então abrir a válvula e liberar a pressão. O reator foi lavado com 1 mL de Diclorometano e então 10 µL da amostra foi coletada para ser analisada via Cromatografia Gasosa.

4.3.3 Variação do Parâmetro Presença/Ausência de Base

No ensaio de oxidação seletiva de álcool benzílico também foi testado o parâmetro presença/ausência de base, entretanto, este ensaio foi realizado apenas nos catalisadores monometálicos. Como em todos os testes anteriores foram realizados na presença de base, apenas repetiu-se a reação padrão sem adicionar base ao meio reacional. Na reação utilizou-se 43,5 mg de catalisador e 0,5 mL de álcool benzílico. Estes foram adicionados em um reator de vidro de Fischer-Porter com capacidade para 100 mL. Gás Oxigênio (O_2) foi bombeado no reator, até atingir a pressão de 3 bar. A reação foi conduzida sob agitação por 2,5 h, com temperatura de 100°C. Após o término da reação, aguardou-se o reator ficar em temperatura ambiente para então abrir a válvula e liberar a pressão. O reator foi lavado com 1 mL de Diclorometano e então 10 µL da amostra foi coletada para ser analisada via Cromatografia Gasosa.

4.4 CONVERSÃO, SELETIVIDADE E RENDIMENTO

A conversão, seletividade e rendimento reacional foram calculados de acordo com as seguintes fórmulas:

Conversão:

$$C(\%) = \frac{MS}{MS_0} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

C(%) é a Conversão;

MS é o total de moles do substrato que reagiu;

MS₀ é o número de moles inicial do substrato.

Seletividade:

$$S(\%) = \frac{MPI}{MAP} \times 100 \quad (4)$$

Em que:

S(%) é a Seletividade;

MPI é o total de moles do produto de interesse;

MAP é o total de moles de todos os produtos.

Rendimento:

$$Y(\%) = C \times S \quad (5)$$

Em que:

Y(%) é o rendimento

C é a conversão

S é a seletividade;

4.5 ESTABILIDADE DO CATALISADOR

O catalisador $Au_xPt_y/SrCO_3$ que apresentou o melhor desempenho na reação de oxidação do álcool benzílico foi submetido aos testes de estabilidade. Nos testes de reuso do catalisador, foram realizados 5 ciclos, utilizando os parâmetros encontrados como ideais após os testes de variação de pressão e temperatura do sistema reacional. A estabilidade do catalisador foi testada realizando-se análises de cromatografia gasosa a cada teste finalizado. O catalisador após 5 usos foi submetido a testes de FAAS e STEM-EDS para efeitos comparativos com o catalisador pós-síntese.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO (BzOH)

5.1.1 Catalisadores Monometálicos

Como parâmetro inicial para a avaliação da necessidade de se utilizar um sistema bimetálico, primeiro foi avaliado o desempenho dos catalisadores monometálicos Au/SrCO₃ e Pt/SrCO₃, bem como o próprio suporte na reação de oxidação seletiva do álcool benzílico na presença e ausência de base. A tabela 3 mostra os resultados de desempenho do suporte e dos catalisadores monometálicos obtidos na reação de oxidação definida como modelo nesse trabalho.

TABELA 3 – Desempenho do suporte (SrCO₃) e dos catalisadores monometálicos de Ouro (Au) e Platina (Pt) suportados em Carbonato de Estrôncio (SrCO₃) na reação de Oxidação do Álcool Benzílico na presença e ausência de base (K₂CO₃).

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
		Benzaldeído	Benzoato de benzila	Ácido benzoico
SrCO ₃	0	0	0	0
Au/SrCO ₃	6	44	47	9
Pt/SrCO ₃	1	58	42	0
Au/SrCO ₃ *	74	60	0	40
Pt/SrCO ₃ *	2,4	68	32	0

Condições de reação: 4,8 mmol BzOH, razão substrato:catalisador = 1000, Po₂ = 3 bar, T = 100 °C, t = 2,5h. *Reações com adição de 0,24 mmol de base K₂CO₃.

Observou-se que o suporte SrCO₃ sozinho não desempenha qualquer atividade relacionada à oxidação do substrato. O catalisador monometálico Au/SrCO₃, na ausência de base, não possui uma conversão significativa, como também não possui uma seletividade específica. O catalisador monometálico Pt/SrCO₃, na ausência de base, também não mostrou uma atividade significativa, entretanto, mostrou uma seletividade um pouco maior para o produto parcialmente oxidado (benzaldeído). Assim, percebeu-se que a basicidade intrínseca do suporte não é o suficiente para que a oxidação ocorra com uma conversão e seletividade

aceitável. Dessa forma, o Carbonato de Potássio foi escolhido como uma base externa para proporcionar a abstração do hidrogênio (VILLA, et al, 2018).

Com a inserção da base no meio reacional, observou-se uma significativa melhora no desempenho do catalisador Au/SrCO₃, aumentando a conversão de 6% para 74%, como também aumentando a seletividade para o benzaldeído de 44% para 60%. O catalisador Pt/SrCO₃ não foi alterado diretamente com a utilização de K₂CO₃, demonstrando apenas um ligeiro aumento na conversão e na seletividade.

5.1.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory)

Como parte da investigação da necessidade de se utilizar um sistema bimetalico adicionando Pt ao Au, foram realizados cálculos teóricos de DFT utilizando clusters de Au₁₄Pt e Au₁₄Pt₂. Os resultados permitem algumas informações importantes, obtendo-se as estimativas de valor direto de diferença de Energia HOMO-LUMO (E_{gap}). Esse parâmetro foi selecionado uma vez que a energia de fronteira entre orbitais foi proposta como um parâmetro aceitável que avalia a atividade catalítica de um determinado sistema (GETSOIAN, ZHAI, BELL, 2014). Assim, menor o E_{gap}, maior o ganho catalítico, seja em atividade e/ou em seletividade. Para tal, um cluster de 14 átomos de Au (Au₁₄) foi selecionado como uma célula unitária trivial para a realização do cálculo. Esse procedimento é comum, pois facilita as interações atômicas e só exprime a diferença de energia quando um novo elemento é inserido; nesse caso, a platina.

Observou-se que a inserção de um átomo de Pt na superfície de um cluster contendo 14 átomos de Au (Au₁₄Pt) proporciona uma redução de E_{gap} considerável no sistema. Também foi possível observar que o local em que o átomo de Pt é adicionado ao cluster de Au também influencia nesse resultado. A figura 5 demonstra de maneira visual os locais da inserção do átomo de Pt no cluster de Au. A tabela 4 demonstra os resultados de E_{gap} obtidos nas posições de Pt inseridas.

FIGURA 5 – Estrutura prevista de interação entre o átomo de Pt (B1 e B2) e o Cluster de Au (A), na estrutura Au₁₄Pt.

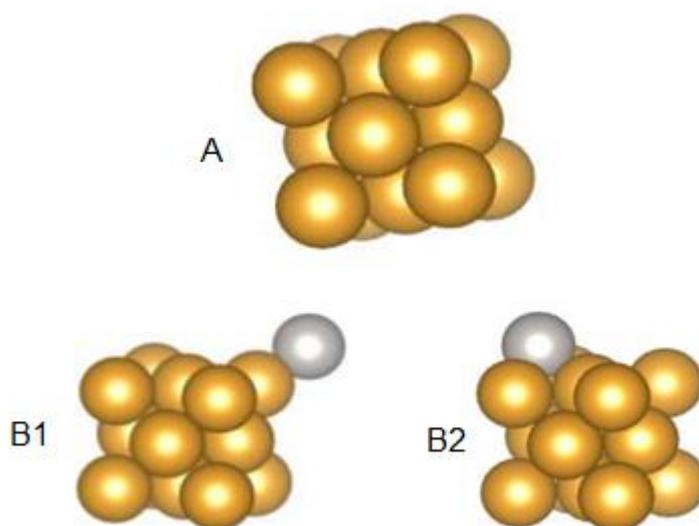


TABELA 4 – Valores de Energia encontrados para a associação de um átomos de Pt ao Cluster de Au em diferentes posições.

Energy (eV)	Au ₁₄ (A)	Au ₁₄ Pt (B1)	Au ₁₄ Pt (B2)
HOMO	-4,01	-4,61	-4,28
LUMO	-5,73	-5,45	-5,39
E _{gap}	1.72	0.84	1.11

Foi possível observar que adicionar Pt no vértice do Cluster de Au (Figura 5 – B1) proporcionou uma diminuição no E_{gap} de 0,88 eV. Quando Pt é adicionada no Cluster entre os átomos de Au (Figura 5 – B2), uma diminuição de E_{gap} de 0,61 eV foi obtida. Portanto, a inserção de um átomo de Pt ao sistema proporciona uma redução na Energia deste. Assim, é esperado que a adição de outro átomo de Pt proporcione uma maior redução no E_{gap} do sistema.

Ao se adicionar dois átomos de Pt ao Cluster de Au (Au₁₄Pt₂) também houve uma variação na energia do sistema. A figura 6 demonstra as possíveis interações entre os átomos de Au no cluster e os átomos de Pt adicionados ao sistema. A tabela 5 mostra os resultados de E_{gap} obtidos ao se associar dois átomos de Pt ao Cluster de Au.

FIGURA 6 – Estruturas previstas de interação entre os átomos de Pt (C1 e C2) e o Cluster de Au (A), na estrutura $Au_{14}Pt_2$.

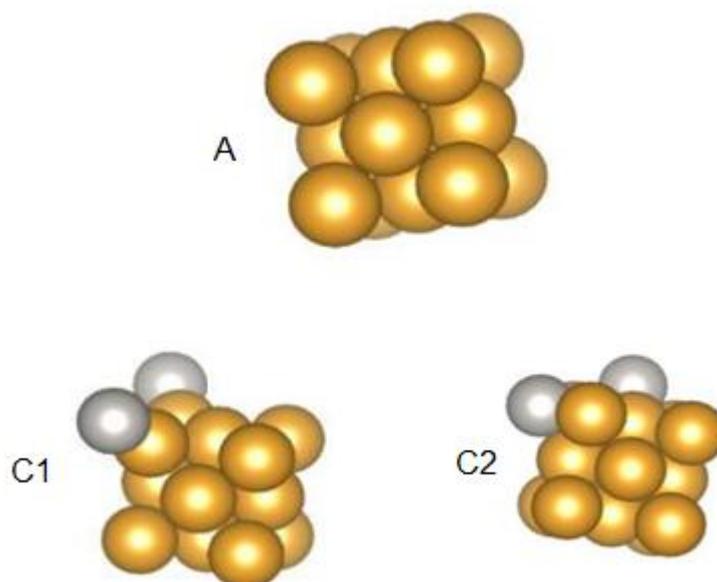


TABELA 5 – Valores de Energia encontrados para a associação de dois átomos de Pt ao Cluster de Au em diferentes posições.

Energy (eV)	Au_{14} (A)	$Au_{14}Pt_2$ (C1)	$Au_{14}Pt_2$ (C2)
HOMO	-4,01	-4,75	-4,32
LUMO	-5,73	-5,41	-5,42
E_{gap}	1.72	0.66	1.10

Observou-se que se os átomos de Pt interagirem entre os átomos de Au conforme a figura 6 – C2, ocorre uma diminuição 0,62 eV, sugerindo que a adição de outro átomo de platina seja desnecessária, pois a redução de energia foi semelhante à obtida com a adição de apenas um átomo de Pt. Entretanto, se os átomos de Pt forem adicionados nos vértices dos átomos de Au conforme a figura 6 – C1, há uma diminuição considerável do E_{gap} de 1,06 eV. Portanto, de acordo com os cálculos de DFT, é possível notar que a inserção de átomos de Pt é interessante pois proporciona uma diminuição na energia do sistema. Com isso, os sistemas bimetalicos de AuPt podem ser diretamente afetados, pois mudando a ordem

química e composição dos sistemas bimetálicos nanoestruturados é possível modificar e melhorar suas propriedades catalíticas, favorecendo a performance do catalisador (HUSSEIN, DEMIROGLU, JOHNSTON, 2017).

5.1.3 Catalisadores Bimetálicos

Como o método de síntese utilizado não permite ter o controle da posição dos átomos de Pt adicionados ao Au, e os efeitos do suporte devem ser considerados, decidiu-se testar experimentalmente a melhor razão atômica de Au:Pt. Dessa maneira, uma série de catalisadores bimetálicos de ouro-platina suportados em carbonato de estrôncio ($Au_xPt_y/SrCO_3$) foram produzidos, variando-se a razão atômica de AuPt, para serem testados na reação de oxidação do álcool benzílico. A tabela 6 demonstra de maneira resumida os resultados encontrados na reação utilizando os catalisadores bimetálicos de ouro-platina.

TABELA 6 – Desempenho dos catalisadores bimetálicos de AuPt com diferentes razões atômicas na reação de oxidação do álcool benzílico.

Razão Au:Pt	Conversão (%)	Seletividade (%)		
		Benzaldeído	Benzoato de benzila	Ácido benzoico
14:2	92,3	71,5	2,8	25,7
14:10	81,9	77,9	0,3	21,8
14:14	69,2	83,2	0,2	16,6
14:28	41,9	90,5	0	9,5
14:42	22,5	97,1	0	2,9

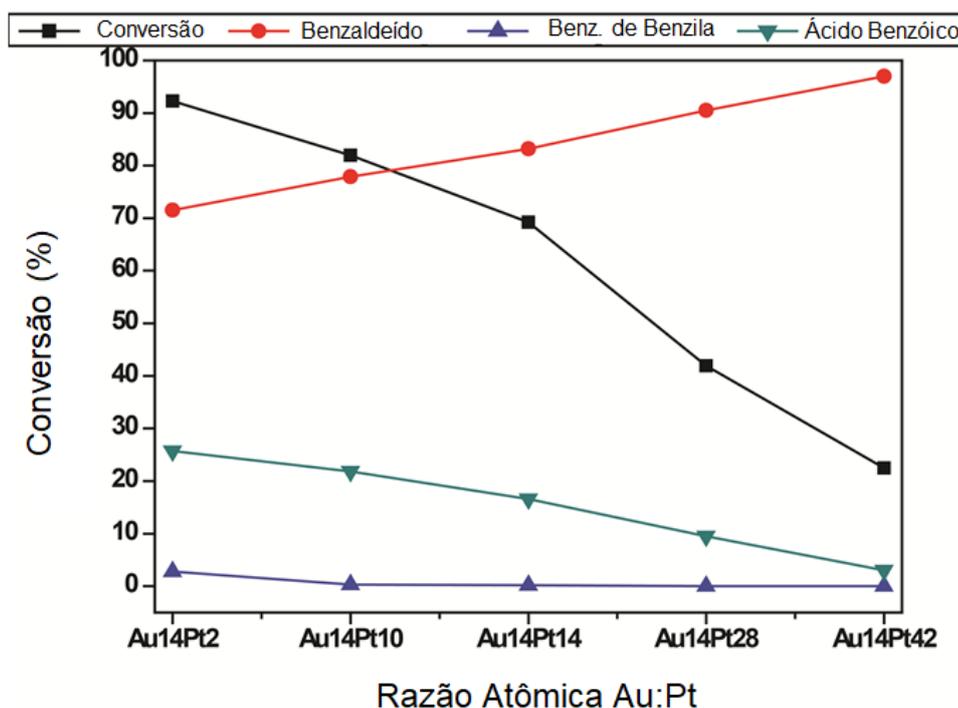
Condições de Reação: (100°C, 2,5 h, 3 bar de O₂, 4,8 mmol BzOH, 0,24 mmol K₂CO₃)

Notou-se que o aumento da razão atômica de Pt em relação ao Au proporciona um significativo aumento na seletividade, ou seja, quanto maior a quantidade de Pt no sistema, maior a seletividade para o Benzaldeído. Por outro lado, à medida que a quantidade de Au no sistema permanece invariável em relação à quantidade de Pt, observa-se um decréscimo na conversão, mesmo que ocorra um aumento de seletividade para o benzaldeído. Isto corrobora com os resultados obtidos ao realizar os testes com os catalisadores monometálicos, uma vez que o

catalisador Au/SrCO₃ apresentou uma atividade considerável enquanto que o Pt/SrCO₃ apresentou uma seletividade maior para o Benzaldeído.

A redução da conversão na reação à medida que se aumenta a quantidade de Pt no catalisador se deve, não pela redução da quantidade de Au presente, mas pela possível sobreposição de átomos de Pt sobre átomos de Au. Assim, como o Au está diretamente ligado à ação da base na abstração do Hidrogênio para que se inicie a oxidação do BzOH, a sobreposição dos átomos de Au pelos átomos de Pt tornam esse passo mais difícil, reduzindo assim gradativamente a conversão total do sistema. Da mesma maneira, observou-se que a platina age diretamente na seletividade do sistema, aumentando essa gradativamente à medida que se aumenta a quantidade de átomos de Pt no catalisador. A baixa atividade do catalisador com maior quantidade de Pt pode ser prevista, uma vez que catalisadores à base de platina podem sofrer oxidação parcial do metal na superfície pelo O₂, como também ser envenenados por fortes produtos quelantes (ZOPE, DAVIS, 2011). A figura 7 demonstra graficamente o comportamento dos catalisadores em relação à conversão e formação de produtos.

FIGURA 7 – Gráfico de razão atômica x percentual de conversão dos catalisadores bimetalicos suportados utilizados.



Observou-se que o sinergismo existente entre os átomos de Ouro e Platina desempenharam um papel importante na reação de oxidação proposta. O catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ apresentou o maior percentual de conversão, transformando 92,3% do álcool benzílico em produtos. Deste total convertido, 71,5% foi do produto principal desejado (Benzaldeído), 2,8% em benzoato de benzila e 25,7% se converteu em ácido benzoico.

O catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_{10}/\text{SrCO}_3$ também apresentou um bom desempenho na reação proposta, convertendo 81,94% do substrato em produtos. Destes, 77,92% foram convertidos em benzaldeído, 0,3% foi convertido em benzoato de benzila, e 21,8% se converteu em ácido benzoico. Em contrapartida, os catalisadores bimetálicos $\text{Au}_{14}\text{Pt}_{14}/\text{SrCO}_3$, $\text{Au}_{14}\text{Pt}_{28}/\text{SrCO}_3$ e $\text{Au}_{14}\text{Pt}_{42}/\text{SrCO}_3$, não apresentaram um desempenho tão surpreendente na reação de oxidação do álcool benzílico, apresentando conversões menores de 69,2%, 41,9% e 22,5% , respectivamente, embora apresentassem uma boa seletividade.

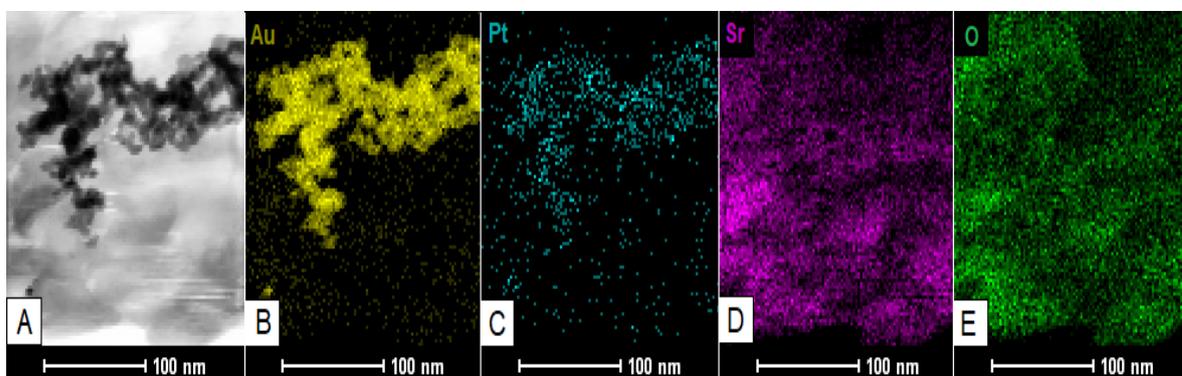
Com esses resultados, observou-se que a platina atua como um co-catalisador na reação e que o efeito sinérgico existente entre o ouro e a platina no catalisador preparado aumentou não só a atividade do catalisador como também a seletividade deste na reação de oxidação do álcool benzílico, quando comparado aos resultados obtidos com os catalisadores monometálicos. Assim, baseando-se no parâmetro rendimento reacional, dentre os catalisadores testados, o catalisador escolhido para ser trabalhado foi o $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$, pois esse possui um melhor balanço entre conversão e seletividade.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$

Foi possível observar que o balanço obtido entre seletividade e atividade utilizando o catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ foi o que apresentou o maior rendimento reacional. Este resultado é muito importante, uma vez que Villa e colaboradores, 2018, observaram a atividade de uma série de catalisadores com diferentes configurações de Au:Pt, utilizando titânia (TiO_2) como suporte. Foi observado que a atividade dos sistemas é regida principalmente pela composição dos metais no sistema, com algum grau de interação do suporte. Assim, a área ($4,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e diâmetro de poro ($233,4 \text{ \AA}$) do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ não são significantes para explicar os resultados de atividade e seletividade obtidos.

Para obtenção de mais subsídios que pudessem explicar o desempenho apresentado pelo catalisador escolhido, foi realizado o mapeamento elementar com Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão com Espectroscopia de Energia Dispersiva (STEM-EDS). Com esta técnica, é possível uma visualização direta da característica composicional do catalisador composto por Au:Pt na razão atômica $Au_{14}Pt_2$. A figura 8 mostra as microscopias obtidas por STEM-EDS do catalisador $Au_{14}Pt_2/SrCO_3$ antes do uso.

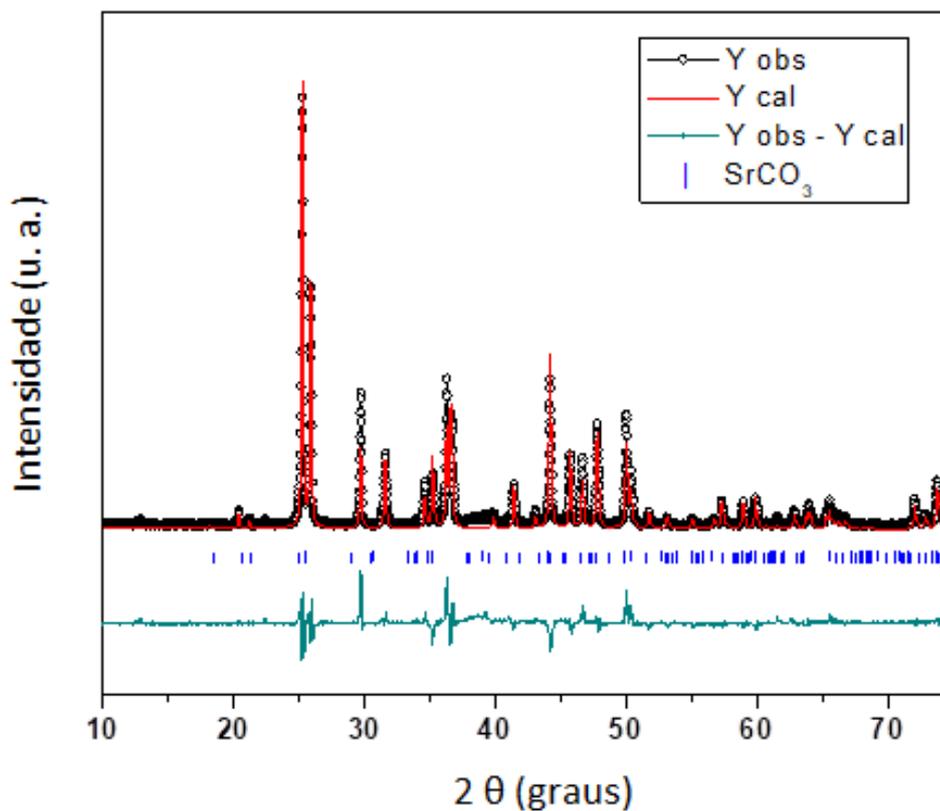
FIGURA 8 – Morfologia e mapeamento elementar do catalisador $Au_{14}Pt_2/SrCO_3$ obtidos por STEM-EDS.



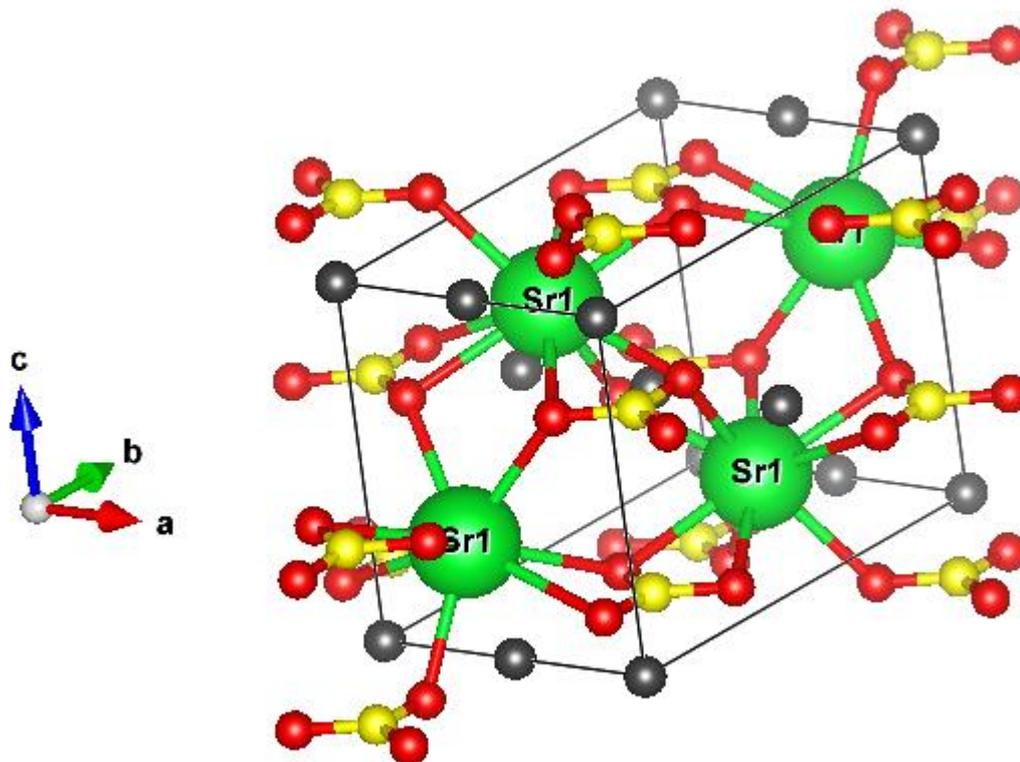
A figura 8A mostra o catalisador $Au_{14}Pt_2/SrCO_3$ no modo transmissão, enquanto as figuras 8B e 8C mostram o mapeamento químico de Au e Pt no catalisador antes do uso. Na figura 8D e 8E, podem ser observados os mapeamentos químicos do Sr e O, presentes no suporte. É possível observar que na figura 8B o mapeamento elementar mostra áreas ricas em Au com algumas NPs espalhadas pelo suporte. O mesmo pode ser observado para a Pt na figura 8C. Aparentemente, os metais estão sobrepostos, sugerindo a formação de uma liga Au-Pt, corroborando a possível sobreposição de átomos de Pt sobre os átomos de Au em razões atômicas maiores. Entretanto, uma segregação de fases não pode ser descartada, pois estudos mais detalhados sobre a composição do suporte variando condições reacionais e reagentes poderiam trazer mais informações.

A composição da fase e estado químico das espécies metálicas foram analisadas por XRD e XPS, uma vez que para se trazer alguma proposta de mecanismo, o conhecimento do sistema específico em consideração é altamente importante. A figura 9 mostra o padrão de Difratomia de Raios-X do catalisador $Au_{14}Pt_2/SrCO_3$ pós-síntese.

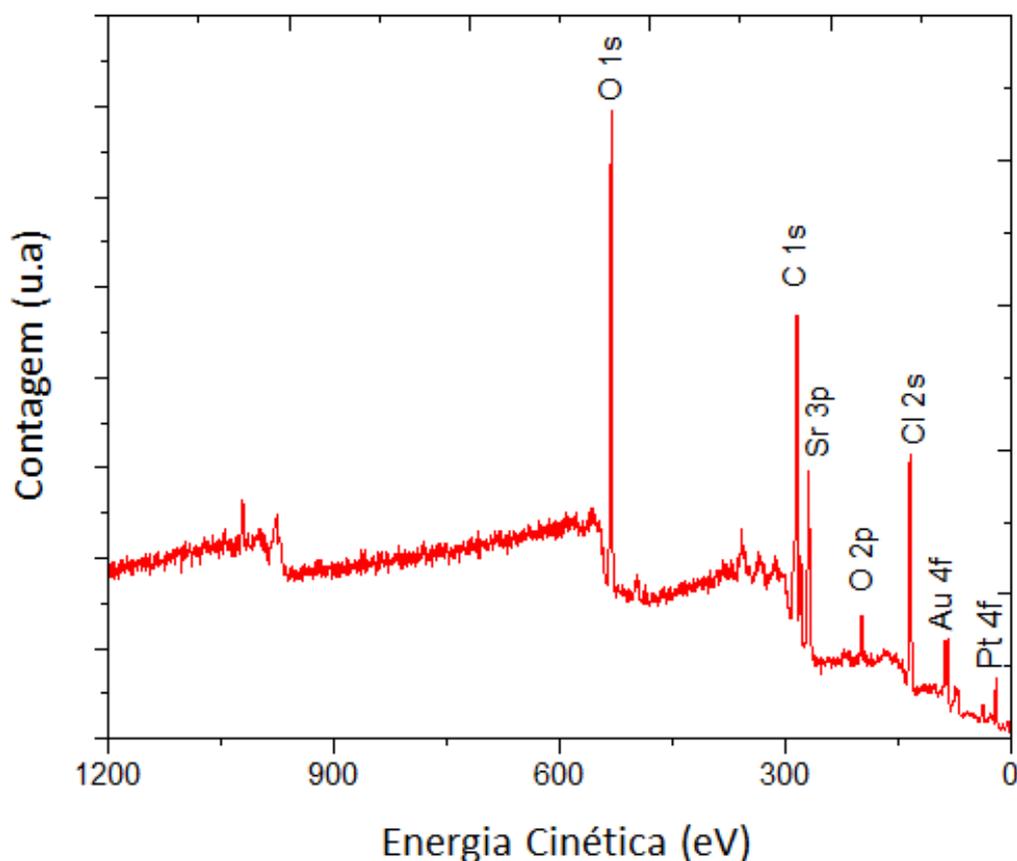
FIGURA 9 – Padrão de Difração de Raios-X do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ pós-síntese.



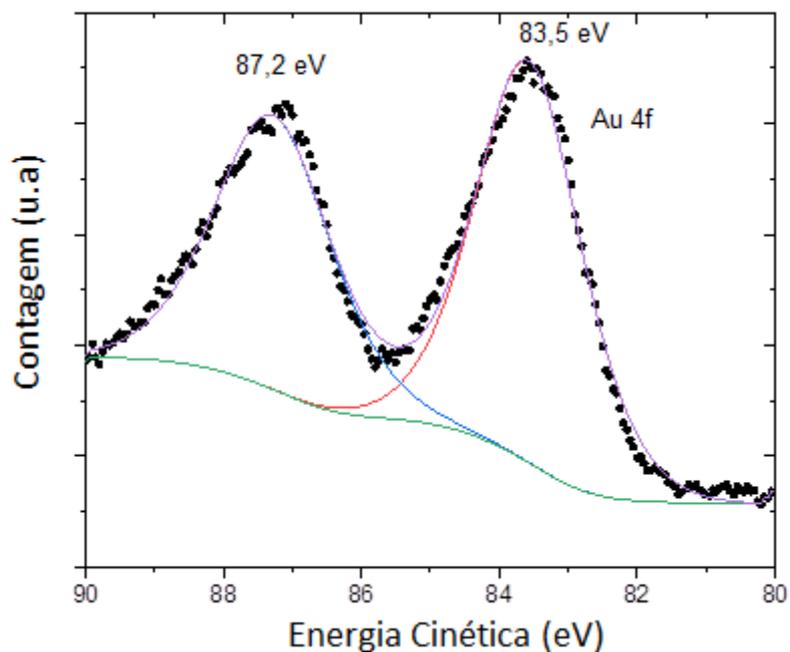
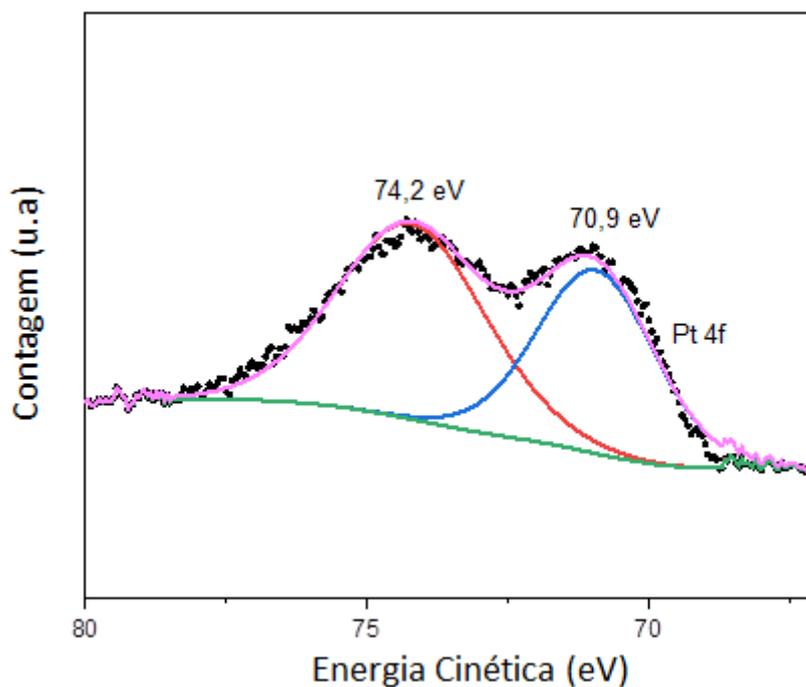
O padrão de difração indexado foi apenas de uma fase cristalina, no caso SrCO_3 Ortorrômbico (ICSD 15195). Os dados foram refinados utilizando o método Rietveld para garantir a pureza da fase cristalina. Com a utilização do método Rietveld também foi possível obter os parâmetros de célula unitária refinados para a fase SrCO_3 . A figura 10 mostra a célula unitária obtida com o refinamento.

FIGURA 10 – Célula unitária para a fase SrCO₃ obtida pelo refinamento Rietveld.

Os parâmetros encontrados para a fase SrCO₃ com grupo espacial Pmcm foram $a = 5,09 \text{ \AA}$, $b = 8,37 \text{ \AA}$ e $c = 6,02 \text{ \AA}$. A baixa concentração de metal em relação à quantidade de suporte dificultou a observação das nanopartículas metálicas presentes no catalisador utilizando XRD. Desta maneira, foram realizadas medidas de XPS para verificar a presença dos metais no catalisador. A figura 11 mostra o espectro de XPS encontrado para o catalisador Au₁₄Pt₂/SrCO₃.

FIGURA 11 – Espectro de XPS para o catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$.

Cálculos realizados a partir do espectro demonstram a seguinte composição superficial do material: 34,81% de O, 15,55% de C, 23,24% de Cl, 14,80% de Sr, 7,01% de Au e 4,59% de Pt. A existência de cloro é normal, visto que os precursores metálicos eram cloretos. A quantidade de ouro e platina não representam as quantidades obtidas pela absorção atômica porque a técnica de XPS só analisa superfície, com uma penetração de até 10 nm, o que não demonstra o material como um todo; entretanto, possibilita a acepção das espécies químicas existentes. Também foram realizadas deconvoluções de alta resolução para saber o estado de oxidação das espécies de Au e Pt presentes no catalisador. As figuras 12 e 13 mostram, respectivamente, as deconvoluções de alta resolução de Au 4f e Pt 4f para o catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$.

FIGURA 12 – Deconvolução de alta resolução de Au 4f.**FIGURA 13** – Deconvolução de alta resolução de Pt 4f.

No espectro de deconvolução de Au 4f as Energias de Ligação (BE – Binding Energy) encontradas sugerem que o Au esteja no estado de oxidação zero, ou seja,

na forma metálica (Au^0). As BE encontradas para o Au foram $\text{Au } 4f_{7/2} = 83,5 \text{ eV}$ e $\text{Au } 4f_{5/2} = 87,2 \text{ eV}$.

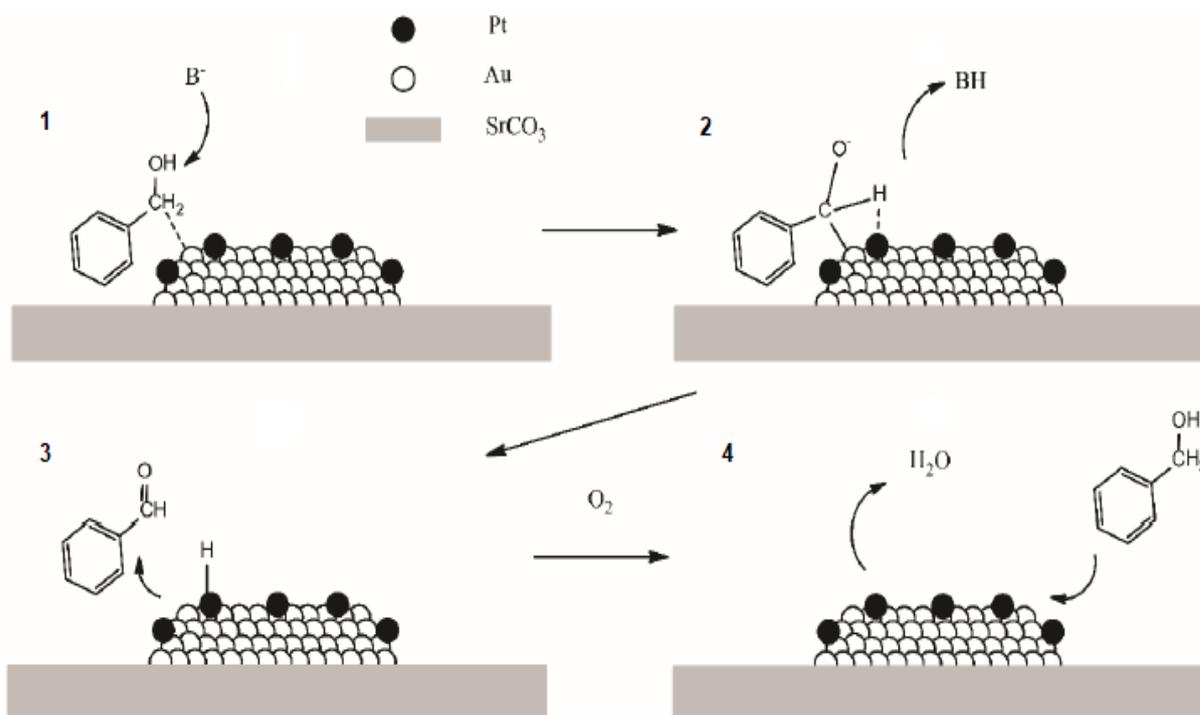
No espectro de deconvolução de Pt 4f as Energias de Ligação (BE – Binding Energy) encontradas sugerem que a Pt esteja no estado de oxidação zero, ou seja, na forma metálica (Pt^0), como também na forma oxidada (Pt^{2+}). As BE encontradas para a Pt foram $\text{Pt } 4f_{7/2} = 70,9 \text{ eV}$ sugerindo a espécie Pt^0 e $\text{Pt } 4f_{5/2} = 74,2 \text{ eV}$, sugerindo a espécie Pt^{2+} .

Algumas variações leves nos valores padrões de BE dos metais se devem às interações eletrônicas entre Au e Pt com as partículas. Além disso, o catalisador também mostrou a presença de espécies de Pt oxidadas (Pt^{2+}) provavelmente porque as partículas de Pt na superfície podem ter se oxidado durante o processo de preparação, ou não terem sido reduzidas por completo, visto que a adição do agente redutor boridreto de sódio no processo de síntese não foi alterado de um catalisador para outro. A baixa intensidade dos picos relacionados à Pt 4f quando comparados aos picos do Au 4f, estão de acordo com a baixa concentração de Pt em relação ao Au no suporte do catalisador.

5.3 – PROPOSIÇÃO DE MECANISMO DE REAÇÃO

Com base nos dados experimentais apresentados, foi possível a proposição de um mecanismo de atuação do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ na oxidação do álcool Benzílico (BzOH) em atmosfera de Oxigênio, para a formação do produto parcialmente oxidado o Benzaldeído (BzH). Foi possível observar que o aumento de átomos de Pt no catalisador afeta diretamente a produção de BzH. A figura 14 demonstra o mecanismo possível proposto para a ação do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ para a obtenção de BzH a partir da oxidação de BzOH.

FIGURA 14 – Possível mecanismo de ação do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ na oxidação do BzOH para a formação de BzH.



No mecanismo proposto, a reação se processa com um sinergismo entre as NPs de Au e Pt. No passo (1), o álcool benzílico interage com as NPs de Au enquanto a Base (B^-) promove a abstração do próton do substrato BzOH. Então, em (2) ocorre a formação do intermediário alcóxido que irá, através de coordenação com as NPs de Pt formar uma ligação instável Metal-H (metal-alcolato). O intermediário formado sofrerá β -eliminação de Hidreto liberando o benzaldeído no meio formando a espécie metal-hidreto, como demonstrado em (3). O oxigênio é ativado na superfície rica em elétrons dos metais e remove o Hidrogênio da superfície da liga, restaurando o catalisador.

5.4 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO

Após a escolha do catalisador ($\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$) e associação dos parâmetros físico-químicos com os dados experimentais obtidos, otimizações de reações são desejáveis de modo a melhorar a performance do catalisador na reação. Os parâmetros variados foram Temperatura e Pressão. Decidiu-se não variar o parâmetro presença/ausência de base uma vez que poderia aumentar a seletividade para a formação de ácido benzoico, que não é o produto de interesse.

5.4.1 Parâmetro Temperatura

Uma investigação acerca da influência da temperatura na performance do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ na oxidação do BzOH. Foram realizadas reações com temperaturas iniciando-se em 80 °C até 120 °C. Na tabela 7 é possível visualizar de maneira resumida os resultados encontrados nos ensaios variando-se a temperatura reacional.

TABELA 7 – Desempenho do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ na reação de oxidação do álcool benzílico variando-se o parâmetro temperatura.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Benzaldeído (%)	Ácido benzoico (%)	Benzoato de benzila (%)
80	47	61	36	3
90	71	63	35	2
100	92	72	26	2
110	94	62	36	2
120	98	50	37	13

Condições de Reação: (2.5 h, 3 bar de O_2 , 4,8 mmol BzOH, 0,24 mmol K_2CO_3)

É importante observar que mesmo na reação ocorrendo a 80 °C ocorreu uma conversão significativa (47%), embora uma seletividade não muito alta (61%) para o Benzaldeído. Com a elevação da temperatura (90 °C e 100 °C), observou-se um aumento significativo de conversão (71% e 92%, respectivamente) e seletividade

(63% e 72%, respectivamente). A partir da temperatura de 110 °C, embora ocorra um aumento da conversão (94%), a seletividade ao produto parcialmente oxidado (BzH) é diretamente afetada, reduzindo para 62%, aumentando a produção de ácido benzoico, quando comparado com a reação que ocorreu em 100 °C. A 120 °C, observou-se uma continuação do aumento na conversão (98%), como também notou-se que não houve alteração significativa da seletividade ao ácido benzoico (37%). Por outro lado, ocorreu um decréscimo significativo na seletividade ao benzaldeído, aliado a um aumento na seletividade para o benzoato de benzila, sugerindo que a partir desta temperatura, parte do benzaldeído formado é consumido para a formação do benzoato de benzila. Portanto, ficou claro que a conversão e a seletividade do sistema são afetados pelo aumento da temperatura, e que a melhor condição reacional, no parâmetro temperatura, é 100 °C.

5.4.2 Parâmetro Pressão

A pressão interna de gás Oxigênio presente no sistema influencia diretamente na reação. De acordo com Oliveira e colaboradores, 2009, catalisadores que possuem ouro têm sua atividade catalítica fortemente dependente tanto da pressão de oxigênio no sistema, quanto da temperatura de reação.

Em acordância com o mecanismo proposto, a pressão também apresenta um efeito na performance do catalisador. Como sugerido, o O₂ é importante para a restauração do catalisador após a formação do benzaldeído. Entretanto, como o benzaldeído é o produto parcialmente oxidado, é de se esperar que o aumento da pressão de O₂ promova a oxidação completa do substrato. A tabela 8 demonstra os resultados obtidos ao se variar a pressão de O₂ no meio reacional para a reação de oxidação do álcool benzílico..

TABELA 8 – Performance do catalisador Au₁₄Pt₂/SrCO₃ na reação de oxidação do BzOH variando-se a pressão de O₂

Pressão (bar)	Conversão (%)	Benzaldeído (%)	Ácido benzoico (%)	Benzoato de benzila (%)
1	80	79	20	1
2	86	77	23	-
3	92	72	26	2
4	94	67	33	-

Condições de Reação: (2,5 h, 100 °C, 4,8 mmol BzOH, 0,24 mmol K₂CO₃)

Observou-se que aumentando a pressão de Oxigênio no sistema, como esperado, ocorre um aumento da conversão total, como também uma diminuição na seletividade para o Benzaldeído e um acréscimo na seletividade dos outros produtos mais oxidados. Notou-se que na pressão de O₂ a 1 bar, é a melhor condição para a formação de benzaldeído, pois foi a que apresentou a maior seletividade dentre as pressões testadas, e que qualquer aumento na pressão, conforme a tendência demonstrada, proporcionaria um decréscimo na seletividade ao benzaldeído, sendo o motivo para não serem testadas pressões superiores a 4 bar. Assim, considerando-se a performance geral do catalisador, a pressão que proporciona um maior rendimento é a 3 bar, sendo esta a pressão escolhida para os ensaios de estabilidade/reuso do catalisador.

5.5 ESTABILIDADE DO CATALISADOR

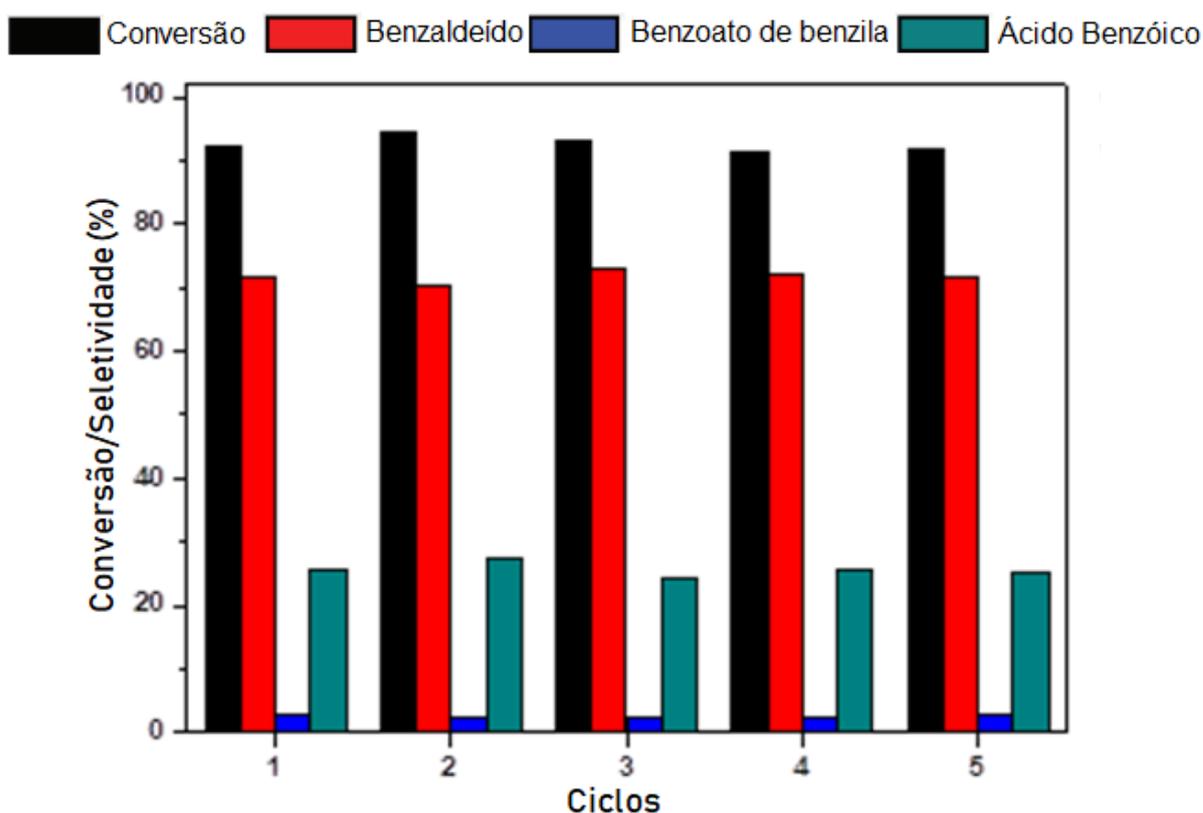
A estabilidade de um catalisador é um dos parâmetros mais importantes para tornar um catalisador viável. A possibilidade de reutilizar o catalisador por várias vezes sem que este perca sua atividade é algo muito desejável. Desta maneira, foram realizados ensaios de reuso do catalisador Au₁₄Pt₂/SrCO₃ para verificar sua estabilidade bem como sua atividade após uma série de reações consecutivas. Observou-se que a reação utilizando o catalisador mencionado tem seu melhor desempenho na temperatura de 100 °C e pressão de O₂ a 3 bar, portanto, estes foram os parâmetros utilizados nos ensaios de estabilidade do catalisador. A tabela 9 e a Figura 15 mostram os resultados obtidos para o teste de estabilidade do catalisador após 5 usos.

TABELA 9 – Estabilidade do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ na reação de oxidação do álcool benzílico após 5 usos.

Uso	Conversão (%)	Benzaldeído (%)	Benzoato de benzila (%)	Ácido benzoico (%)
1	92.3	71.5	2.8	25.7
2	94.5	70.4	2.2	27.4
3	93.2	73.1	2.6	24.3
4	91.4	72.1	2.4	25.5
5	91.9	71.8	3.0	25.2

Condições de Reação: (2.5 h, 100 °C, $\text{PO}_2 = 3\text{bar}$, 4,8 mmol BzOH, 0,24 mmol K_2CO_3)

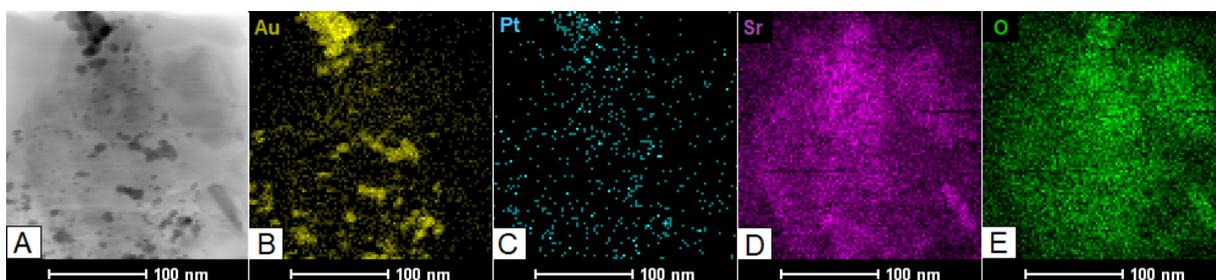
FIGURA 15 – Gráfico dos testes de Reuso do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ na oxidação do BzOH em condições otimizadas.



Foi possível observar que o catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ foi capaz de manter sua performance (atividade e seletividade) após 5 usos, uma vez que os valores de conversão e seletividade para o BzH se mantiveram constantes. Também foi possível observar que não ocorreu o lixiviamento dos metais após os 5 usos, ou seja, o percentual de 2% de metal na superfície do catalisador foi mantido

(confirmado por FAAS). Também foi realizada análise de STEM-EDS do catalisador após o 5º uso, de modo a se ter um efeito visual comparativo do mapeamento elementar dos metais após 5 usos do catalisador. A figura 16 mostra a morfologia e o mapeamento elementar do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ obtidos por STEM-EDS após 5 usos na reação de oxidação do BzOH.

FIGURA 16 – Morfologia e mapeamento elementar do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ após 5 usos obtidos por STEM-EDS.



Os resultados da morfologia e mapeamento elementar do catalisador $\text{Au}_{14}\text{Pt}_2/\text{SrCO}_3$ após o 5º uso mostrou uma certa similaridade na distribuição das NPs de Au e Pt, como mostrado no catalisador pós-síntese. Tais resultados, juntamente com os obtidos via FAAS, demonstram que realmente não houve uma perda significativa de metais causada por lixiviamento. Desta maneira, pode-se sugerir que o catalisador manteve-se ativo e tem a possibilidade de realizar mais reações.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As nanopartículas de ouro (Au) e Platina (Pt) estabilizadas com PVA em solução aquosa foram impregnadas em carbonato de estrôncio e utilizadas com êxito na oxidação seletiva de álcool benzílico. A utilização de materiais a base de estrôncio como suporte para a oxidação de álcoois se mostrou muito eficiente, embora não seja muito explorada na literatura, tornando os resultados obtidos neste trabalho como fonte para estudos posteriores nesta linha de pesquisa. Foi mostrado que as interações metal-suporte apresentam um papel importante na atividade do catalisador, entretanto, foi demonstrado que a composição Au-Pt foi crucial para a seletividade do sistema, uma vez que quanto maior a quantidade de Pt, maior a seletividade para o Benzaldeído. Por outro lado, aumentando-se a quantidade de Pt em relação à quantidade de Au, poderia proporcionar um “revestimento” das partículas de Au por Pt, diminuindo a sua atividade na reação proposta. Tendo isto em mente, e baseando-se em dados experimentais que incluem ensaios catalíticos e análises físico-químicas foi possível conhecer as características do material, permitindo a proposição de um mecanismo para o catalisador bimetálico na reação de oxidação do álcool benzílico. Considerando o rendimento do sistema, o catalisador $Au_{14}Pt_2/SrCO_3$ se mostrou como a melhor escolha de composição Au-Pt. Após identificar as condições ótimas de reação, o catalisador escolhido se mostrou estável, mantendo sua performance catalítica após 5 usos, sem mudanças de suas características físico-químicas, e sem lixiviamento dos metais, sugerindo a possibilidade de mais usos deste catalisador.

REFERÊNCIAS

ALI, R.; SIDDIQUI, M. R.; WARTHAN, A. Selective oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over copper-manganese oxide catalyst. **Oxidation Communications**. v. 34, n. 4, p. 778-787, 2011.

AOUADA, M. R. M. **Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos**. 2009. 138 p. (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

ARMOR, J. N. A History of Industrial Catalysis. **Catalysis Today**. v. 163, p. 3-9, 2011.

ATKINS, P; JONNES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**. v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

BEHAFARID, F.; CUENYA, B. R. Towards the understanding of Sintering Phenomena at nanoscale: Geometric and Environmental Effects. **Topics in Catalysis**. v.56, p. 1542-1559, 2013.

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

BOND, G. C.; THOMPSON, D. T. Catalysis by Gold. **Catalysis Reviews**. v. 41, n. 3&4, p. 319-388, 1999.

CAMPELO, J. M.; LUNA, D.; LUQUE, R.; MARINA, J. M.; ROMERO, A. A. Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their application in catalysis. **Chemsuschem**. v.2, p. 18-45, 2009.

CARVALHO, L. M. G.; ABREU, W. C.; SILVA, M. G. O.; LIMA, J. R. O.; OLIVEIRA, J. E.; MATOS, J. M. E.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Heterogeneous catalysis afford biodiesel of babaçu, castor oil and blends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 24, n. 4, 2013.

CASTRO, K. P. R.; GARCIA, M. A. S.; ABREU, W. C.; SOUSA, S. A. A.; MOURA, C. V. R.; COSTA, J. C. S.; MOURA, E. M. Aerobic oxidation of benzyl alcohol on a strontium-based gold material: remarkable intrinsic basicity and reusable catalyst. **Catalysts**. v. 8, n. 83, 2018.

DAHL, J. A.; MADDUX, B. L. S.; HUTCHISON, J. E. Toward Greener Nanosynthesis. **Chemical Reviews**. v. 107, n. 6, p. 2228-2269, 2007.

DELANNAY, F. **Characterization of heterogeneous catalysts**. New York: Marcel Dekker, 1984. p. 404.

DOWNS, R. T.; HALL, M. K. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**. v. 88, p. 247-250, 2003.

FAJARDO, H. V. **Síntese seletiva da metil vinil cetona usando catalisadores nanoparticulados de SnO₂ e MgO**. 2004. 115 p. (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

GETSOIAN, A. B.; ZHAI, Z.; BELL, A. T. Band Gap Energy as a descriptor of catalytic activity for propene oxidation over mixed metal oxide catalysts. **Journal of American Chemical Society**. v. 136, n. 39, p. 13684-13697, 2014.

GLUHOI, A. C.; BAKKER, J. W.; NIEUWENHUYNS, B. E. Gold, still a surprising catalyst: Selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles. **Catalysis Today**. v. 154, p. 13-20, 2010.

GRAŽULIS, S.; CHATEIGNER, D.; DOWNS, R. T.; YOKOCHI, A. F.; QUIRÓS, M.; LUTTEROTTI, L.; MANAKOVA, E.; BUTKUS, J.; MOECK, P.; Le BAILH, A.

Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**. v. 42, p. 726-729, 2009.

GRAŽULIS, S.; DAŠKEVIČ, A.; MERKYS, A.; CHATEIGNER, D.; LUTTEROTTI, L.; QUIRÓS, M.; SEREBRYANAYA, N. R.; MOECK, P.; DOWNS, R. T.; Le BAIL, A. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. **Nucleic Acids Research**. v. 40, p. D420-D427, 2012.

GRAŽULIS, S.; MERKYS, A.; VAITKUS, A.; OKULIC-KAZARINASC, M. Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**. v. 48, p. 85-91, 2015.

GUSMÃO, K. B.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**. v. 40, n. 6 p. 650-655, 2017.

HULLA, J. E.; SAHU, S. C.; HAYES, A. W. Nanotechnology: History and Future. **Human and Experimental Toxicology**. v. 34, n. 12, p. 1318-1321, 2015.

HUSSEIN, H. A.; DEMIROGLU, I.; JOHNSTON, R. L. Application of a parallel genetic algorithm to the global optimization of medium-sized Au-Pd sub-nanometre clusters. **The European Physical Journal B**. v. 91, n. 34, 2018.

HUTCHINGS, G. J.; EDWARDS, J. K. Application of Gold nanoparticles in Catalysis. **Frontiers of Nanoscience**. v. 3, p. 249-293, 2012.

JIANG, T.; JIA, C.; ZHANG, L.; HE, S.; SANG, Y.; LI, H.; LI, Y.; XU, X.; LIU, H. Gold and gold-palladium alloy nanoparticles on heterostructured TiO₂ nanobelts as plasmonic photocatalysts for benzyl alcohol oxidation. **Nanoscale**. v. 7, p. 209-217, 2015.

JUNGES, A. **Estudo da síntese de nanopartículas metálicas de paládio para uso em catálise heterogênea.** 2011. 86 p. (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review.** v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.

KUMAR, H. K.; VENKATESH, N.; BHOWMIK, H.; KUILA, A. Metallic Nanoparticle: A Review. **Biomedical Journal of Scientific and Technical Research.** v. 4, n. 2, p.1-11, 2018.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B.** v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEEUWEN, P. W. N. M. **Homogeneous Catalysts, understanding the art.** Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 2004.

LIMA, A. J. C. **Desativação e regeneração de catalisadores zeolíticos (HY e HZSM-5) utilizados em craqueamento catalítico fluidizado – FCC.** 2015. 99 p. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

LONG, N. Q.; QUAN, N. A. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by nano Au/Y-Al₂O₃ under environment-friendly conditions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.** v. 114, n. 1, p. 147-155, 2015.

MAKWANA, V. D.; SON, Y. C.; HOWEL, A. R.; SUIB, S. L. The Role of Lattice Oxygen in Selective Benzyl Alcohol Oxidation Using OMS-2 Catalyst: A Kinetic and Isotope-Labeling Study. **Journal of Catalysis.** v. 210, p. 46-52, 2002.

MANTHIRAN, A.; ZHAO, X.; LI, W. Developments in membranes, catalysts and membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells (DMFCs). **Functional Materials for Sustainable Energy Applications**. p.312-369, 2012.

McEWAN, L.; JULIUS, M.; ROBERTS, S.; FLETCHER, J. C. Q. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions. **Gold Bulletin**. v. 43, n. 4, p. 298-306, 2010.

MELO, M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**. v. 35, n. 9 p. 1872-1878, 2012.

MERKYS, A.; VAITKUS, A.; BUTKUS, J.; OKULIC-KAZARINAS, M.; KAIRYS, V.; GRAZULIS, S. COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language. **Journal of Applied Crystallography**. v. 49, p. 292-301, 2016.

MODY, V. V.; SIWALE, R.; SINGH, A.; MODY, H. R. Introduction to metallic nanoparticles. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**. v. 2, n. 4, p. 282-289, 2010.

MOTT, D.; LUO, J.; NJOKI, P. N.; LIN, Y.; WANG, L.; ZHONG, C. J. Synergistic activity of gold-platinum alloy nanoparticle catalysts. **Catalysis Today**. v. 122, p. 378-385, 2007.

MOURA, E. M.; GARCIA, M. A. S.; GONÇALVES, R. V.; KIYOHARA, P. K.; JARDIM, R. F.; ROSSI, L. M. Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol. **RCS Advanced**. v. 5, p. 15035-15041, 2015.

NAJAFISHIRTARIA, S.; GUGLIERIB, C.; MARRASC, S.; SCARPELLINID, A.; BRESCIAD R.; PRATOC, M.; RIGHIE, G.; FRANCHINIE, A.; MAGRIE, R.; MANNAA, L.; COLOMBOA, M. Metal-Support interaction in catalysis: the influence of the

morphology of a nano-oxide domain on catalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 237, p. 753-762, 2018.

OKUMURA, M.; FUJITANI, T.; HUANG, J.; ISHIDA, T. A career in catalysis: Masatake Haruta. **ACS Catalysis**. v. 5, p. 4699-4707, 2015.

OLIVEIRA, E. V. **Avaliação da produção de hidrogênio a partir de catalisadores suportados em alumina**. 2014. 129 p. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

OLIVEIRA, N. A. **Síntese e caracterização de catalisadores de Níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais**. 2008. 124 p. (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

OLIVEIRA, R. L.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M. Clean preparation of methyl esters in one-step oxidative esterification of primary alcohols catalyzed by supported gold nanoparticles. **Green Chemistry**. v. 11, p. 1366-1370, 2009.

PAGÁN-TORRES, Y. J.; LU, J.; NIKOLA, E.; ALBA-RUBIO, A. C. Well-defined nanostructures for catalysis by atomic layer deposition. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 177, p. 643-676, 2017.

PURUSHOTHAMAN, R. K. P.; HAVEREN J.; ES, D. S.; CABRÉRA, I. M.; MEELDIJK, J. D.; HEERES, H. J. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 147, p. 92-100, 2014.

RAMOS, M. A. F. A. C. **Química Verde: potencialidades e dificuldades de sua introdução no ensino básico e secundário**. 2009. 117 p. (Mestrado em Química para o Ensino) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

RANE, A. V.; KANNY, K.; ABITHA, V. K.; THOMAS, S. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. **Synthesis of Inorganic Nanomaterials**. p. 121-139, 2018.

RIBEIRO, N. F. P. **Catalisadores de ouro nano-suportados aplicados na reação de oxidação seletiva do Co**. 2008. 135 p. (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ROBERTSON, A. J. B. The Early History of Catalysis. **Platinum Metals Rev.** v. 19 n. 2, p. 64-69, 1975.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. v. 2. São Paulo: Makron Books:1994.

SAKATA, Y.; TAMAURA, Y.; IMAMURA, H.; WATANABE, M. Preparation of a new type of CaSiO_3 with high surface area and property as a catalyst support. **Scientific Bases for Preparation of Heterogeneous Catalysts**. v. 162, p. 331-338, 2006.

SCHWERDTFEGER, P.; DOLG, M.; SCHWARZ, W. H. E.; BOWMAKER, G. A.; BOYD, P. D. W. Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds. **Journal of Chemical Physics**. v. 91, n. 3, p. 1762-1774, 1989.

SILVA, E. F. B. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do silicoaluminofosfato SAPO-11 sulfatado**. 2008. 138 p. (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, F. P. **Estudo da seletividade de catalisadores a base de cobre e paládio em transformações de hidrocarbonetos insaturados**. 2015. 228 p. (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 71 p. (Qualificação Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espacial / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

SILVA, T. A. **Desenvolvimento de nanocatalisadores bimetálicos de ouro e paládio para oxidação seletiva de álcoois**. 2011. 75p. (Mestrado em Ciências – Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SIMM, R.; KVALVAAG, A. S.; DEURS, B.; LINDBACK, T.; SANDVIG, K. Benzyl alcohol induces a reversible fragmentation of the Golgi apparatus and inhibits membrane trafficking between endosomes and the trans-Golgi network. **Experimental Cell Research**. V. 357, n. 1, p.67-78, 2017.

VILLA, A.; WANG, D; SU, D. S.; PRATI, L. New challenges for gold catalysis: bimetallic systems. **Catalysis, Science & Technology**. v. 5, n.1, 2015.

VILLA, A.; JOUVE, A.; TRUJILLO, F. J. S.; MOTTA, D.; PRATI, L.; DIMITRATOS, N. Exploring the effect of Au/Pt ratio on glycerol oxidation in presence and absence of a base. **Catalysts**. v. 8, n. 54, 2018.

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

ZOPE, B. N.; DAVIS, R. J. Inhibition of gold and platinum catalysts by reactive intermediates produced in the selective oxidation of alcohols in liquid water. **Green Chemistry**. v. 13, p. 3484-3491, 2011.

ZORZANELLI, B. C.; MURI, E. M. F. Oxidação de álcoois em química verde. **Revista Virtual de Química**. V.7, n. 2, p. 663-683, 2015.