



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Pró-Reitoria de Ensino de Pós-Graduação
Centro de Ciências da Natureza
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

WIURY CHAVES DE ABREU

**Desenvolvimento de nanopartículas ouro-paládio suportadas em CoFe_2O_4
enriquecidas com magnésio: potenciais catalisadores para oxidação do
álcool benzílico**

TESE DE DOUTORADO

Teresina – PI
Dezembro/2019

WIURY CHAVES DE ABREU

**Desenvolvimento de nanopartículas ouro-paládio suportadas em CoFe_2O_4
enriquecidas com magnésio: potenciais catalisadores para oxidação do
álcool benzílico**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química –
Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do
Piauí como parte dos requisitos necessários para obtenção do
grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

Teresina – PI
Dezembro/2019

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

A158d Abreu, Wiury Chaves de.
Desenvolvimento de nanopartículas ouro-paládio suportadas em CoFe_2O_4 enriquecidas com magnésio: potenciais catalizadores para oxidação do álcool benzílico / Wiury Chaves de Abreu – Teresina, 2019.
100 f.: il. color

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.
Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura.

1. Química Inorgânica. 2. Nanopartículas de Ouro e Paládio. 3. Catalizadores – Álcool Benzílico.. 4. Óxido de Magnésio. I. Título.

CDD 546

Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes – CRB / 1461



ATA DE DEFESA DA 7ª TESE DE DOUTORADO

Candidato: **Wiury Chaves de Abreu**

Ao décimo segundo dia do mês de Dezembro de dois mil e dezenove, às quatorze horas e trinta minutos, reuniu-se, no Auditório do PPGQ da Universidade Federal do Piauí (UFPI), nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, a Comissão Julgadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura (orientador/presidente), Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (membro interno/UFPI), Prof. Dr. Jean Cláudio Santos Costa (membro interno/UFPI), Prof. Dr. José Milton Elias de Matos (membro interno/UFPI), Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante (membro externo à instituição/UESPI), Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva (suplente/UFPI), Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos (suplente/UFPI) e Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz (suplente/UFPI), para a defesa de Tese de Doutorado, sob o título: **“Desenvolvimento de nanopartículas ouro-paládio suportadas em CoFe₂O₄ enriquecidas com magnésio: potenciais catalisadores para oxidação de álcool benzílico”**, apresentado por **Wiury Chaves de Abreu**. Ao final dos trabalhos, a Comissão Julgadora reuniu-se em sessão secreta para o julgamento e atribuição de pareceres. De acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, o candidato foi considerado APROVADO. Encerrada a sessão secreta, o presidente informou ao público presente o resultado do consenso. Nada mais havendo a tratar, a reunião foi encerrada e, para constar, eu, José Milton Elias de Matos, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química, lavrei a presente ata, que assino como os demais membros da Comissão Julgadora.

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
(orientador/presidente/UFPI)

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
(membro interno/UFPI)

Prof. Dr. Jean Cláudio Santos Costa
(membro interno/UFPI)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
(membro interno/UFPI)

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante
(membro externo à instituição/UESPI)

Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva
(suplente/UFPI)

Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos
(suplente/UFPI)

Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz
(suplente/UFPI)

Teresina, 12 de Dezembro de 2019

Homologada pelo PPGQ
Data: _____

Coordenação do Curso

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Presidente

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

REITOR

Prof. Dr. José de Arimatéia Dantas Lopes

VICE-REITORA

Profa. Dra. Nadir do Nascimento Nogueira

PRO-REITORA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Profa. Dra. Regina Lucia Ferreira Gomes

DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

DEDICATÓRIA

À Deus.

A meus pais, Sebastião e Valquiria.

A minha filha, Maria Clara.

Aos meus irmãos, Richardson e Sebastião Filho.

A minha esposa, Tallyta.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus por sempre me conceder força e coragem, para que eu possa batalhar e conquistar meus objetivos;
- Aos meus pais, Sebastião Alves de Abreu e Valquiria Moreira Chaves de Abreu, por todo amor e esforço que sempre fizeram para me manter estudando e por me incentivarem e me apoiarem sempre. Pai e Mãe amo vocês!;
- A minha filha, Maria Clara, a minha grande fonte de motivação, o bem maior que possuo e que amarei por toda a minha vida;
- Aos meus irmãos Richardon e Sebastião Filho por fazerem parte da minha vida com todo amor e amizade;
- A minha esposa Tallyta, por todo amor e incentivo aos meus estudos e por me proporcionar momentos felizes;
- A todos os membros de minha família que sempre estiveram ao meu lado com admiração e respeito;
- Ao professor Dr. Edmilson Miranda de Moura, pela orientação, paciência, incentivos constante, compreensão e principalmente a amizade que levarei para o resto da vida. Obrigado por tudo!;
- A professora Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura, pela co-orientação, amizade, ensinamentos e contribuições durante todo o nosso trabalho;
- Ao Bernardo Ferreira Pinto, pelo apoio, incentivo e amizade durante todo esse período;
- Aos ZeroOito, amizade que teve início na graduação e que levaremos pra vida toda;
- Aos amigos Lucinaldo, Jadiel, Antônio e Thalles, por que sempre estivemos unidos no mesmo propósito, compartilhando conhecimentos e apoio;
- Ao professor Luiz Alves Marinho pelos ensinamentos e amizades;
- Aos professores do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química pelos valiosos ensinamentos acadêmicos;
- Aos Colegas do LBM;
- Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão pelo apoio a capacitação;
- A Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA;
- Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste;
- A Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES;
- Aos membros examinadores do Exame de Qualificação;
- Aos membros Examinadores da Defesa de Tese.

“A educação é o grande motor do desenvolvimento pessoal. É através dela que a filha de camponês se torna médica, que o filho de um mineiro pode chegar a chefe de mina, que um filho de trabalhadores rurais pode chegar a presidente de uma grande nação.”

Nelson Mandela

ABREU, W. C. **Desenvolvimento de nanopartículas ouro-paládio suportadas em CoFe_2O_4 enriquecidas com magnésio: potenciais catalisadores para oxidação do álcool benzílico.** 2019. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.

RESUMO

Nanopartículas de ouro e paládio foram imobilizadas em ferrita de cobalto enriquecidas com magnésio e posteriormente testadas como catalisadores na reação de oxidação do álcool benzílico. Os catalisadores $\text{Au/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{Pd/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{AuPd/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ foram sintetizados a partir da metodologia de impregnação e redução com NaBH_4 , e posteriormente caracterizados através das técnicas de VSM, DRX, MET, FAAS e XPS. Os testes catalíticos iniciais foram realizados sem aditivos. Em seguida, experimentos oxidativos com adição de co-catalisador básico foram avaliados. A partir dos resultados de VSM e DRX foi possível explorar a interferência do enriquecimento da CoFe_2O_4 com magnésio nas propriedades magnéticas e composição química dos materiais. As imagens de microscopia mostram que as nanopartículas possuem tamanho médio menor que 6 nm e o teor de aproximadamente 2% do metal na superfície do suporte foi confirmado após análise de FAAS. A técnica de XPS auxiliou na determinação do estado de oxidação das nanopartículas de ouro e paládio, e no sistema AuPd foi possível deduzir a formação da liga metálica através dos deslocamentos dos valores de energia de ligação. Os experimentos oxidativos iniciais revelaram que os catalisadores exibiram diferentes atividades, sendo obtidas conversões de 42%, 47,9% e 53,6% para os materiais $\text{Au/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{Pd/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{AuPd/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$, respectivamente. A utilização de K_2CO_3 foi testada e a atividade do catalisador monometálico de ouro melhorou significativamente, porém o mesmo efeito não foi notado para $\text{Pd/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ e quando empregado $\text{AuPd/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ apenas um leve acréscimo na atividade inicial do catalisador foi observado. Os testes de reuso foram realizados e apresentaram pequenos decréscimos de conversão (<10%) após o 5º ciclo reacional. Assim, tivemos que os catalisadores sintetizados nesse trabalho apresentam potencialidade para utilização em sistemas oxidativos de álcoois em ambientes livres de solventes.

Palavras-chave: Nanopartículas de Au e Pd; Oxidação de álcool benzílico; Ferrita de Cobalto; Óxido de Magnésio.

ABREU, W. C. **Development of magnesium-enriched CoFe₂O₄ supported gold-palladium nanoparticles: potential catalysts for benzyl alcohol oxidation.** 2019. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Graduate Program in Chemistry, Federal University of Piauí, Teresina, 2019.

ABSTRACT

Palladium and gold nanoparticles were immobilized on magnesium-enriched cobalt ferrite and subsequently tested as catalysts in the oxidation reaction of benzyl alcohol. The Au/MgO/CoFe₂O₄, Pd/MgO/CoFe₂O₄ and AuPd/MgO/CoFe₂O₄ catalysts were synthesized by impregnation and reduction NaBH₄ methodology, and then characterized by VSM, XRD, TEM, FAAS and XPS techniques. Initial catalytic tests were performed without additives. Then oxidative experiments with addition of basic cocatalyst were evaluated. From the results of VSM and XRD it was possible to explore the interference of magnesium in CoFe₂O₄ enrichment on the magnetic properties and chemical composition of the materials. Microscopy images show that nanoparticles have an average size of less than 6 nm and the approximately 2% content of the metal on the support surface was confirmed after FAAS analysis. The XPS technique helped to determine the oxidation state of gold and palladium nanoparticles, and in the AuPd system it was possible to deduce the formation of the alloy through the displacements of the bonding energy values. Initial oxidative experiments revealed that the catalysts exhibited different activities, with 42%, 47.9% and 53.6% conversions for Au/MgO/CoFe₂O₄, Pd/MgO/CoFe₂O₄ and AuPd/MgO/CoFe₂O₄ materials, respectively. K₂CO₃ utilization was tested and gold monometallic catalyst activity significantly improved, but the same effect was not observed for Pd/MgO/CoFe₂O₄ and when employed AuPd/MgO/CoFe₂O₄ only a slight increase in the initial catalyst activity was observed. Reuse tests were performed and showed small conversion decreases (<10%) after the 5th reaction cycle. Thus, the catalysts synthesized in this work have the potential for use in oxidative systems of alcohols in solvent free environments.

Keywords: Au and Pd nanoparticles; Oxidation of benzyl alcohol; Cobalt Ferrite; Magnesium oxide.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. Avanços recentes na oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de ouro e paládio

Figura 1. Caminhos reacionais para (a) oxidação, (b) desproporção e (c) desidratação do álcool benzílico.....24

CAPÍTULO 2. Nanopartículas de ouro imobilizadas na superfície de CoFe_2O_4 enriquecidas com magnésio: catalisadores reutilizáveis para oxidação verde de álcool benzílico

Figura 1. Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para CoFe_2O_4 pura, $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ à temperatura ambiente.....61

Figura 2. Gráfico de refinamento de Rietveld para os catalisadores (a) $\text{Au}/\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e (b) $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, mostrando o padrão observado, calculado e diferencial.....62

Figura 3. Imagens de TEM dos catalisadores (a) $\text{Au}/\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e (b) $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e os histogramas de distribuição de tamanho correspondentes.....63

Figura 4. Espectros de XPS dos catalisadores (a) $\text{Au}/\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e (b) $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. O Mg 2s é representado pela linha vermelha e o Au 4f é representado pela linha azul.....64

Figura 5. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores (a) $\text{Au}/\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e (b) $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$65

Figura 6. Influência do tempo de reação na conversão e seletividade oxidativa do álcool benzílico sobre os catalisadores (a) $\text{Au}/\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e (b) $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$68

Figura 7. Teste de reciclagem dos catalisadores (a) $\text{Au}/\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e (b) $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ na oxidação do álcool benzílico.....68

**CAPÍTULO 3. Nanopartículas bimetálicas AuPd suportadas em MgO/CoFe₂O₄:
investigação catalítica em reações oxidativas do álcool benzílico sem solvente**

- Figura 1.** Gráfico de refinamento de Rietveld para o suporte MgO/CoFe₂O₄, mostrando o padrão observado, calculado e diferencial.....80
- Figura 2.** Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado entre -22 kOe e +22 kOe para CoFe₂O₄ e MgO/CoFe₂O₄.....81
- Figura 3.** Espectros de XPS do catalisador Pd/MgO/CoFe₂O₄ com alta resolução para (a) oxigênio e (b) paládio.....82
- Figura 4.** Espectros de XPS do catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄ com alta resolução para (a) oxigênio; (b) paládio e (c) ouro.....83
- Figura 5.** Morfologia dos catalisadores (a) Pd/MgO/CoFe₂O₄ e (b) AuPd/MgO/CoFe₂O₄. Imagem do mapeamento elementar de (c) Au, (d) Pd e (e) Mg.....85
- Figura 6.** Influência do tempo reacional na conversão oxidativa de álcool benzílico com catalisador (a) Pd/MgO/CoFe₂O₄, (b) AuPd/MgO/CoFe₂O₄ e (c) AuPd/MgO/CoFe₂O₄ + K₂CO₃ (0,33 mmol).....90
- Figura 7.** Teste de reciclagem dos catalisadores (a) Pd/MgO/CoFe₂O₄ e (b) AuPd/MgO/CoFe₂O₄ em reação de oxidação do álcool benzílico livre de solvente e base.....92

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1. Avanços recentes na oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de ouro e paládio

Tabela 1. Oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de Au NPs suportadas.....	26
Tabela 2. Oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de Pd NPs suportadas.....	29
Tabela 3. Oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de AuPd NPs suportadas.....	32

CAPÍTULO 2. Nanopartículas de ouro imobilizadas na superfície de CoFe₂O₄ enriquecidas com magnésio: catalisadores reutilizáveis para oxidação verde de álcool benzílico

Tabela 1. Reação de oxidação do álcool benzílico sem solvente e base adicional.....	65
Tabela 2. Análise Química e propriedades superficiais dos catalisadores medidas por fisissorção de N ₂	66
Tabela 3. Reação de oxidação do álcool benzílico com adição de base e utilizando os catalisadores Au/MgO/CoFe ₂ O ₄ e Au/Mg(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	67

CAPÍTULO 3. Nanopartículas bimetálicas AuPd suportadas em MgO/CoFe₂O₄: investigação catalítica em reações oxidativas do álcool benzílico sem solvente

Tabela 1. Principais resultados relacionados às Au NPs imobilizadas em MgO/CoFe ₂ O ₄	81
Tabela 2. Análise química dos catalisadores AuPd/MgO/CoFe ₂ O ₄ e Pd/MgO/CoFe ₂ O ₄	84
Tabela 3. Reação de oxidação do álcool benzílico sem solvente, utilizando nanopartículas de ouro e/ou paládio suportadas em MgO/CoFe ₂ O ₄	87

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

NP – nanopartículas;

BnOH – álcool benzílico;

Au – ouro;

Pd – paládio;

nm – nanômetros;

TOF - *Turnover frequency* (Frequência de Turnover);

B – benzaldeído;

AB – ácido benzoico;

BB – benzoato de benzila;

Ref. – referência bibliográfica;

t – tempo;

T – temperatura;

h – horas;

°C – graus celsius;

% – porcentagem;

MET – Microscopia eletrônica de transmissão;

DRX – Difração de raios – X;

VSM – *Vibrating sample magnetometer* (Magnetômetro de amostra vibrante);

BET – Brunauer, Emmett e Teller;

BJH – Barrett, Joyner e Halenda;

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X);

FAAS – *Flame atomic absorption spectrometry* (Espectrometria de absorção atômica com chama);

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	16
OBJETIVOS.....	20
Objetivos Geral.....	20
Objetivos específicos.....	20
CAPÍTULO 1. Avanços recentes na oxidação de álcool benzílico frente a catalisadores de ouro e paládio.....	21
Resumo.....	22
1. Introdução.....	22
2. Catalisadores de ouro e/ou paládio.....	24
2.1. Ouro (Au).....	24
2.2. Paládio (Pd).....	27
2.3. Liga AuPd.....	29
2.4. Efeito do suporte.....	33
3. Condições reacionais.....	35
3.1. Temperatura.....	36
3.2. Tempo.....	37
3.3. Quantidade de catalisador.....	38
3.4. Oxidante.....	38
3.5. Solvente.....	40
4. Mecanismo.....	41
5. Conclusão.....	45
6. Referências bibliográficas.....	46
CAPÍTULO 2. Nanopartículas de ouro imobilizadas na superfície de CoFe₂O₄ enriquecidas com magnésio: catalisadores reutilizáveis para oxidação verde de álcool benzílico.....	55
Resumo.....	56
1. Introdução.....	56
2. Seção experimental.....	58
2.1. Síntese da CoFe ₂ O ₄	58
2.2. Síntese dos suportes MgO/CoFe ₂ O ₄ e Mg(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	58
2.3. Síntese dos catalisadores Au/MgO/CoFe ₂ O ₄ e Au/Mg(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	59

2.4. Reações catalíticas.....	59
2.5. Caracterizações.....	59
3. Resultados e discussão.....	60
4. Conclusão.....	69
5. Referências bibliográficas.....	70

CAPÍTULO 3. Nanopartículas bimetálicas AuPd suportadas em MgO/CoFe₂O₄: investigação catalítica em reações oxidativas do álcool benzílico sem solvente.....73

Resumo.....	74
1. Introdução.....	74
2. Seção experimental.....	76
2.1. Reagentes.....	76
2.2. Síntese da CoFe ₂ O ₄	77
2.3. Síntese do MgO/CoFe ₂ O ₄	77
2.4. Síntese das nanopartículas de AuPd suportadas em MgO/CoFe ₂ O ₄	77
2.5. Reações catalíticas.....	78
2.6. Caracterizações.....	78
3. Resultados e discussão.....	79
4. Conclusão.....	92
5. Referências bibliográficas.....	93

CONSIDERAÇÕES FINAIS.....98

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NA VIGÊNCIA DO DOUTORADO99

INTRODUÇÃO

A oxidação de álcool benzílico aos compostos carbonílicos correspondentes é uma transformação fundamental na síntese orgânica, em virtude da obtenção de benzaldeído, benzoato de benzila e ácido benzoico (HAN et al., 2019; WU et al., 2019). Os métodos tradicionais para essa transformação oxidativa envolvem o uso de quantidade estequiométrica de oxidantes fortes como MnO_2 , Cr_2O_3 , $KMnO_4$, *etc*, porém, esses oxidantes geram muitos subprodutos danosos. Com isso, há um interesse crescente em novos compostos formados a partir de metais nobres (Au, Pd, Ag, Ru) para serem utilizados como catalisadores metálicos em ambientes reacionais onde oxigênio ou peróxido de hidrogênio são empregados como oxidante terminal, ocasionando oxidações verdes e seletivas (JENSEN et al., 2003; ENACHE; KNIGHT; HUTCHINGS, 2005; CLERICK et al., 2016).

Nanopartículas de ouro e paládio fazem parte de 50% das publicações nas últimas décadas relacionadas a oxidação de álcoois (SHARMA; KAUR; SHAH, 2016; DE ABREU et al., 2018). Isso porque essas nanopartículas quando dispersas em suportes catalíticos, apresentando baixas concentrações e tamanho de partículas inferiores a 10 nm, se tornam catalisadores heterogêneos notavelmente ativos, podendo ser reutilizados e impactar diretamente na perspectiva ambiental e econômica (ALSHAMMARI, 2019). Vários trabalhos também são dedicados a investigação e compreensão das nanopartículas ouro e paládio associadas em estrutura de liga bimetálica. Acredita-se que o efeito sinérgico da liga, potencializa as propriedades catalíticas das nanopartículas e conseqüentemente supera as limitações observadas quando as nanopartículas são aplicadas individualmente (SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013; ZHANG et al., 2014).

Para alcance de elevadas atividades catalíticas das nanopartículas de ouro e paládio, é crucial o conhecimento do material utilizado como suporte (NAGY et al., 2019). Isso porque o suporte influencia diretamente na morfologia e no controle do tamanho das nanopartículas metálicas (CHOUDHARY; DUMBRE, 2009). Além de participar ativamente dos processos de adsorção e extração do H^+ de álcool (MITSUDOME et al., 2009; CHOUDHARY; DUMBRE, 2011). Suportes formados por óxidos inorgânicos tendem a fornecer oxigênio diretamente no processo de oxidação (LI et al., 2018). Sendo que óxidos básicos são vantajosos devido a basicidade intrínseca provocar um ambiente mais favorável e em testes com nanopartículas de ouro, tem evitado a adição de co-catalisador básico (CHOUDHARY; DUMBRE, 2011; COSTA et al., 2012).

Introdução

Nesse breve contexto, o trabalho de tese intitulado **Desenvolvimento de nanopartículas ouro-paládio suportadas em CoFe_2O_4 enriquecidas com magnésio: potenciais catalisadores para oxidação do álcool benzílico** foi desenvolvido no decorrer do curso e está exposto a seguir em 3 capítulos. No capítulo 1, apresentamos o artigo de revisão intitulado *Avanços recentes na oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de ouro e paládio*, nessa primeira parte do nosso trabalho relatamos os principais resultados publicados pela comunidade científica. É importante frisarmos que a partir do levantamento bibliográfico exposto nesse capítulo, tivemos suporte científico para o desenvolvimento do trabalho de tese. No capítulo 2, relatamos o artigo científico *Nanopartículas de ouro imobilizadas na superfície de CoFe_2O_4 enriquecidas com magnésio: catalisadores reutilizáveis para oxidação verde de álcool benzílico*. E o capítulo 3 é a apresentação do artigo científico *Nanopartículas bimetálicas AuPd suportadas em $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$: investigação catalítica em reações oxidativas do álcool benzílico sem solvente*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALSHAMMARI. Heterogeneous Gold Catalysis: From Discovery to Applications. **Catalysts**, v. 9, n. 5, p. 402, 29 abr. 2019.

CHOUDHARY, V. R.; DUMBRE, D. K. Supported nano-gold catalysts for epoxidation of styrene and oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 12, p. 1677–1687, 2009.

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

CLERICK, S. et al. Heterogeneous Ru(iii) oxidation catalysts via ‘click’ bidentate ligands on a periodic mesoporous organosilica support. **Green Chemistry**, v. 18, n. 22, p. 6035–6045, 2016.

COSTA, V. V. et al. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 292, p. 148–156, ago. 2012.

DE ABREU, W. C. et al. Magnesium surface enrichment of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles immobilized with gold: reusable catalysts for green oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 8, n. 7, p. 3903–3909, 2018.

ENACHE, D. I.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. Solvent-free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes using Supported Gold Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 103, n. 1–2, p. 43–52, set. 2005.

HAN, Q. et al. Efficient selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by Ru-terpyridine complexes with molecular oxygen. **Inorganic Chemistry Communications**, p. 107544, ago. 2019.

JENSEN, D. R. et al. A Well-Defined Complex for Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols: Design, Synthesis, and Mechanistic Considerations. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 32, p. 3810–3813, 18 ago. 2003.

LI, T. et al. Maximizing the Number of Interfacial Sites in Single-Atom Catalysts for the Highly Selective, Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 26, p. 7795–7799, 25 jun. 2018.

MITSUDOME, T. et al. Efficient aerobic oxidation of alcohols using a hydrotalcite-supported gold nanoparticle catalyst. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 351, n. 11–12, p. 1890–1896, 2009.

NAGY, G. et al. Nanodisperse gold catalysts in oxidation of benzyl alcohol: comparison of

Introdução

various supports under different conditions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 128, n. 1, p. 71–95, 21 out. 2019.

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

SILVA, T. A. G.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Magnetically recoverable AuPd nanoparticles prepared by a coordination capture method as a reusable catalyst for green oxidation of benzyl alcohol. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 2993, 2013.

WU, P. et al. Formation of PdO on Au–Pd bimetallic catalysts and the effect on benzyl alcohol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 375, p. 32–43, jul. 2019.

ZHANG, Z. et al. Synergistic effect on Au-Pd bimetallic catalyst during oxidation of benzyl alcohol to sodium benzoate. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 11, p. 1846–1853, nov. 2014.

Objetivos

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ouro e paládio suportadas em ferrita de cobalto enriquecidas com magnésio e investigar as atividades catalíticas em reações de oxidação do álcool benzílico na presença de oxigênio molecular.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obter ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) a partir do procedimento de co-precipitação;
- ✓ Preparar os suportes catalíticos $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Mg(OH)}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ por meio da metodologia de impregnação;
- ✓ Sintetizar as nanopartículas metálicas de ouro e paládio em solução coloidal;
- ✓ Impregnar as nanopartículas pré-formadas nos suportes catalíticos;
- ✓ Caracterizar os suportes catalíticos e as nanopartículas metálicas através das técnicas de DRX, VSM, área superficial (BET), XPS, MET e FAAS;
- ✓ Testar as nanopartículas suportadas, na função de catalisadores das reações de oxidação do álcool benzílico;
- ✓ Avaliar a pressão de oxigênio molecular utilizado no sistema reacional;
- ✓ Investigar as atividades dos catalisadores após adição de co-catalisador básico ao meio reacional;
- ✓ Monitorar as atividades catalíticas durante 24 horas de reação oxidativa do álcool benzílico;
- ✓ Examinar as estabilidades e reutilizações dos catalisadores a partir de reações em ciclos sucessivos.

CAPÍTULO 1

Avanços recentes na oxidação de álcool benzílico
frente a catalisadores de ouro e paládio

Avanços recentes na oxidação de álcool benzílico frente a catalisadores de ouro e paládio

RESUMO

As reações oxidativas possuem um valor significativo no desenvolvimento da pesquisa química, estando em foco continuamente devido à alta eficiência no entendimento da complexidade molecular. Nas últimas décadas os sistemas oxidativos utilizando álcool benzílico e nanopartículas de ouro e paládio foram exploradas significativamente e desempenharam papéis importantes na síntese orgânica. Vários compostos foram sintetizados com controle do tamanho e dispersão das nanopartículas metálicas sobre os suportes, visando a obtenção de materiais cada vez mais ativos. Além disso, as condições reacionais, incluindo temperatura, tempo, quantidade de catalisador, oxidante e solvente foram investigadas para ajustar a conversão e seletividade. As apresentações dos mecanismos de obtenção dos derivados de álcool benzílico, além de enriquecer o conhecimento da pesquisa em química, nos descreve o efeito dos catalisadores heterogêneos e as vias reacionais para obtenção dos compostos benzaldeído, tolueno, éter dibenzílico, benzeno, ácido benzoico e benzoato de benzila. Por fim, essa revisão tem a finalidade de apresentar os principais avanços relacionados a utilização de nanopartículas de ouro e paládio em reações de oxidação do álcool benzílico.

1. INTRODUÇÃO

A reação oxidativa do álcool benzílico (BnOH) em compostos carbonílicos é uma transformação muito atraente e desafiadora, tanto do ponto de vista sintético quanto industrial, os produtos formados (benzaldeído, ácido benzoico e benzoato de benzila) são compostos valiosos e comumente utilizados em produtos farmacêuticos, perfumarias, cosméticos, corantes e agroquímicos (ZHAN et al., 2012b; BIKAS et al., 2017). Atualmente o processo de oxidação mais utilizado industrialmente envolve catálise na presença de cromatos, brometos e sulfatos em elevadas proporções molares e/ou a presença de solventes orgânicos tóxicos e voláteis (acetona, acetonitrila, tetraidrofurano, acetato de etila, clorofórmio, tolueno, n-butanol, metanol, diclorometano e dimetilsulfóxido) (ANBARASU et al., 2017; BIKAS et al., 2017; DI SOMMA et al., 2017).

Haja visto os impactos ambientais causados por reações oxidativas usuais, anteriormente citadas, estudos científicos estão sendo realizados com o objetivo de proporcionar condições alternativas e que minimize a formação de resíduos orgânicos indesejáveis (MENG et al., 2015; MANDAL; CHOWDHURY, 2017). E como foco principal

Capítulo 1

surge reações livres de solventes, utilização de oxigênio molecular, ar ou peróxido de hidrogênio como agente oxidante e aplicação de catalisadores heterogêneos, que podem ser reutilizados posteriormente e ainda apresentam como vantagens razões reacionais sub-estequiométricas associadas a uma boa capacidade catalítica efetiva (MAHDAVI; HASHEMINASAB, 2014; VIJAYA et al., 2014; MENG et al., 2015; MANDAL; CHOWDHURY, 2017).

Diversos catalisadores formados por nanopartículas suportadas (por exemplo Au, Pd, Ru, Mn, Cu, Ni, Al, Mo e V) foram investigados para aumentar a conversão e/ou seletividade da oxidação do álcool benzílico em presença apenas de oxigênio molecular (ZHAN et al., 2012b; BISHOP et al., 2015; GUO et al., 2016; MAVLYANKARIEV et al., 2016; NDOLOMINGO; MEIJBOOM, 2017). Sendo que aproximadamente 50% da literatura publicada está relacionada a catalisadores formados por NPs de ouro ou paládio e sistemas bimetalicos com esse metais (SHARMA; KAUR; SHAH, 2016; DE ABREU et al., 2018). O ótimo desempenho catalítico das nanopartículas de metais nobres estão associados ao processo de obtenção, tamanho, morfologia, valência, propriedades físico-químicas e natureza do suporte utilizado (CHAN-THAW; SAVARA; VILLA, 2018). Porém a aplicação das partículas pré-formadas diretamente a sistemas de oxidação, não garante boas conversões, sendo necessário a utilização de um suporte que melhore a dispersão dessas nanopartículas e aumente a superfície de contato com o substrato (HARUTA, 2003; BORONAT et al., 2011; COSTA et al., 2012).

Estudos da utilização de suportes atribuem como principais características à estabilização dos componentes ativos, à dispersão do metal, aumento da área superficial, efeitos transportadores, rugosidade e basicidade ou acidez intrínseca, sendo este último altamente interessante para a oxidação de álcoois (CASTRO et al., 2018; DE ABREU et al., 2018). Porém se faz necessário estudos mais investigativo, pois é recorrente a diminuição nas conversões oxidativas em processos de reutilização do catalisador, sendo consequência da perda do efeito regenerativo do suporte e lixiviação das nanopartículas metálicas (CHAN-THAW; SAVARA; VILLA, 2018).

Outro desafio para aplicação das nanopartículas metálicas em reações oxidativas do álcool benzílico é o controle da seletividade (KARIMI et al., 2015). Os produtos mais relatados na literatura são benzaldeído, obtido a partir da reação oxidativa direta do BnOH e ácido benzoico ou benzoato de benzila, sendo esses formados após reações oxidativas sucessivas com os compostos aldeídos e ácidos carboxílicos, respectivamente (Figura 1, reação a). Porém a obtenção de tolueno, benzaldeído e água é comumente relatada e está associada ao fator de

Capítulo 1

desproporção reacional (Figura 1, reação b) e a formação de éter dibenzílico após reação de desidratação (Figura 1, reação c) (ALBONETTI; MAZZONI; CAVANI, 2014; SAVARA et al., 2014).

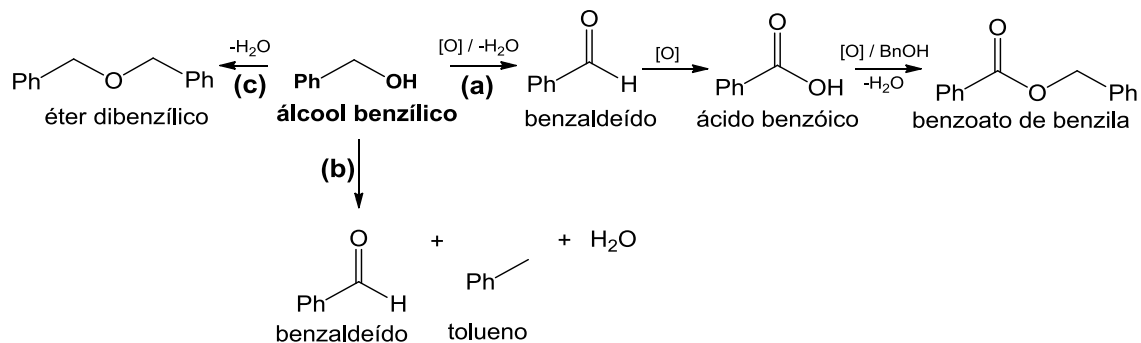


Figura 1. Caminhos reacionais para (a) oxidação, (b) desproporção e (c) desidratação do álcool benzílico.

Seguindo o exposto até o presente momento, esta revisão tem o propósito de apresentar uma descrição dos diversos sistemas catalíticos formados por nanopartículas de ouro e paládio utilizados na oxidação de álcool benzílico. A importância do tamanho e da morfologia das nanopartículas individualmente de ouro e paládio será discutido antes de demonstrarmos as vantagens da formação de uma liga dos metais. Em seguida, será discutido a influência das condições experimentais, juntamente com o mecanismo e cinética das reações oxidativas.

2. CATALISADORES DE OURO E/OU PALÁDIO

A atividade de sistemas catalíticos formados por ouro e paládio é diretamente depende da morfologia e tamanho dessas nanopartículas, assim como a natureza do suporte, quando utilizado. Mostraremos que diversos estudos são realizados para obtenção de métodos de preparação que apresente modificação no tamanho, dispersão e morfologia, após adição de agente estabilizante, agente redutor e suporte. Outro ponto importante é a influência na conversão e seletividade após a interação ouro e paládio em sistemas bimetálicos.

2.1. Ouro (Au)

Por milênios, nanopartículas de ouro foram empiricamente usadas para diversas aplicações. O Cálice de Licurgo (Roma 400 a.C.) que apresenta Au NPs com diâmetros de 50 nm é um exemplo bem conhecido da síntese e utilização precoce das nanopartículas (FREESTONE et al., 2008; DE FREITAS et al., 2018). Em 1951 Turkev e colaboradores apresentaram um método de síntese de Au NPs (200 ± 15 nm) a partir do ácido cloroáurico

Capítulo 1

diluído em água quente e posteriormente estabilizado e reduzido com citrato de sódio (TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER, 1951). Mais recentemente (1994) uma evolução significativa na obtenção de nanopartículas ultra pequenas ocorreu quando Brust *et al.* obtiveram partículas com tamanhos de 1 a 3 nm ao utilizarem borohidreto de sódio e dodecanotiol como agente redutor e estabilizante, respectivamente. Nesse trabalho também foi utilizado brometo de tetraoctilamônio e tolueno como agentes de transferência (BRUST *et al.*, 1994). Atualmente é possível sintetizar Au NPs de várias formas, incluindo nanobastão, nanocasca, *nanocage*, *nanocluster* e nanoesfera (DE FREITAS *et al.*, 2018).

No campo das oxidações de álcoois, os primeiros estudos relatam o uso de nanopartículas de ouro sem a presença de suporte e como resposta foi observado que o aumento na atividade estava associado ao menor tamanho de partícula, porém agregados eram facilmente formados (COMOTTI *et al.*, 2004). Com as Au NPs suportadas em carbono para evitar a agregação das partículas e sem ser observado a interação suporte e ouro, resultados mostraram que maiores nanopartículas foram favoráveis a oxidação até um tamanho ótimo de 7,5 nm (PORTA *et al.*, 2000).

Quando aplicada na oxidação do álcool benzílico, estudos demonstram que as nanopartículas com tamanhos entre 2 e 12 nm apresentam maior efeito catalítico e melhor seletividade (OLIVER-MESEGUER *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2014) Abad *et al.* (2008) sintetizaram nanopartículas de ouro com tamanhos variando de 5 a 25 nm e utilizaram como catalisadores após serem suportadas em óxido de cério. Como resultado, observaram que a conversão do álcool benzílico em benzaldeído era inversamente proporcional ao tamanho das nanopartículas, ou seja, a medida que se realizava testes com Au NPs maiores, menores rendimentos eram obtidos. Os autores também relatam que a *turnover frequency* (TOF), isto é, mols de álcool benzílico convertidos na etapa inicial por mols de Au da superfície por hora, foi maior (530 h^{-1}) para o catalisador com Au NPs de 5 nm (ABAD; CORMA; GARCÍA, 2008).

Haider *et al.* (2008) comparam os desempenhos catalíticos de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos médios (1,3 a 11,3 nm) depositadas em suporte de CeO_2 e TiO_2 e a atividade ótima foi observada para catalisadores com tamanho médio de partícula 6,9 nm, enquanto partículas menores e maiores apresentaram atividade inferior. Com relação a seletividade, observaram que todos os catalisadores formaram benzaldeído em quantidade majoritária (99%) (HAIDER *et al.*, 2008).

Capítulo 1

Diferentes da maioria dos estudos para reação de oxidação de álcool benzílico catalisada com nanopartículas de ouro, Ballarin *et al.* (2017) pesquisaram a eficiência de Au NPs com tamanhos de 10 a 20 nm suportadas em óxidos de silício, alumínio e titânio. Os resultados apresentados nesse artigo mostram que os catalisadores formados com tamanhos de partículas de 15 ± 4 nm foram os mais eficientes, obtendo conversão de álcool benzílico aos seus respectivos derivados, superior a 84%. No que se relaciona a seletividade, nas melhores condições experimentais foi obtido quantidades de 74 e 26% de benzaldeído e ácido benzoico, respectivamente (BALLARIN *et al.*, 2017).

Além disso, outras investigações utilizando Au NPs suportadas em oxidação de álcool benzílico mostraram que em condições brandas o tamanho e o teor das nanopartículas no suporte esteve associado a ótimas conversões e seletivas, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de Au NPs suportadas.^a

Au		Suporte	t (h)	T (°C)	Solvente	Conversão (%)	Seletividade (%)			Ref. ^e
nm	%						B ^b	AB ^c	BB ^d	
8 ± 5	1,5	Al ₂ SiO ₅	0,5	100	-	74	93	3	4	1
15	5	Fe-Gr	8	110	metanol	96,2	-	-	99,9	2
10 ± 1,2	0,5	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	12	90	-	80	98	2	-	3
6,5 ± 1,4	3,5	Ce/Sn	10	100	-	81,7	99	-	-	4
2,3	2,6	MgO	3	100	metanol	100	8	-	92	5
2,09 ± 0,01	2	MgO/CoFe ₂ O ₄	2,5	100	-	86	14	86	-	6
4.0 ± 1.1	2	MgO/MgFe ₂ O ₄	2,5	100	-	86	25	75	-	7
6,1 ± 1,9	2	Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	2,5	100	-	87,4	88,1	11,9	-	8
5,2 ± 1,9	2	Sr(OH) ₂	2,5	120	-	67,4	78,7	21,3	-	9
4,70 ± 1,39	1,70	Al ₂ O ₃	3	100	-	76	22	78	-	10
19,1	1	(VO) ₂ P ₂ O ₇	12	120	xileno	64	8	6	76	11

^aReações realizadas com O₂ como oxidante.

^bB: Benzaldeído.

^cAB: Álcool benzílico.

^dBB: Benzoato de benzila.

^eReferências: 1 - Philip *et al.* (2017); 2 - Sun *et al.* (2016); 3 - Faqeeh *et al.* (2018); 4 - Maity *et al.* (2016); 5 - Costa *et al.* (2012); 6 - De Abreu *et al.* (2018); 7 - Moura *et al.* (2015); 8 - Pereira *et al.* (2019); 9 - Castro *et al.* (2018); 10 - Gualteros *et al.* (2019); 11 - campisi *et al.* (2019).

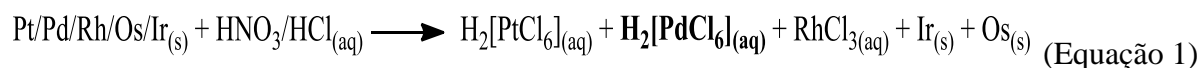
Assim, temos que a síntese de nanopartículas de ouro além de enriquecer a pesquisa no que tange a obtenção de diferentes tamanhos e morfologias do metal, também nos proporciona

Capítulo 1

um entendimento relacionado ao desempenho catalítico e seletivo nas reações de oxidação, principalmente do álcool benzílico.

2.2. Paládio (Pd)

No século XIX, meados dos anos 1802 a 1805, o químico britânico William Hyde Wollaston (1766-1828) ao pesquisar obtenção de platina a partir da solubilização da matéria-prima em água-régia (Equação 1), fez a descoberta de um novo elemento, o paládio (WOLLASTON, 1804, 1805, 1809). Posteriormente Wollaston não obteve sucesso ao tentar colher benefícios financeiros com esse novo metal e após sua morte 97% do metal extraído não tinha sido vendido, deixando o paládio naquela época apenas como uma mera curiosidade química (KRONBERG; COATSWORTH; USSELMAN, 1981; FARIA; FILGUEIRAS, 2019).



No ano do falecimento de Wollaston o nobre metal começou a ser experimentado em reações químicas, o sueco J. J. Berzelius publicou o que muitos pesquisadores acreditam ser a primeira aplicação catalítica do paládio, ao testar K_2PdCl_4 em solução etanólica, Berzelius observou a redução de parte do paládio e a consequente oxidação do álcool (BERZELIUS, 1828). Em 1959, Smidt e colaboradores utilizaram cloreto de paládio para oxidação de etileno na presença de oxigênio e obtiveram acetaldeído como produto. Esse resultado naquela época provocou curiosidade nos pesquisadores, visto que trabalhos anteriormente com platina na oxidação do mesmo substrato produzia epóxi-etano (SMIDT et al., 1959). Atualmente, é indiscutível a gama de utilizações do paládio, sendo considerado o metal de transição com mais recursos e aplicações (BIHANI et al., 2018).

No campo das reações oxidativas de álcool o paládio é um catalisador heterogêneo capaz de ser aplicado a uma vasta gama de substratos. Na comunicação publicado por Karimi e colaboradores (2006), Pd NPs com tamanho médio de 7 nm foram suportadas em SBA-15 e aplicadas na oxidação de vinte e dois diferentes tipos de álcoois, com a presença de tolueno como solvente. Os autores afirmam que o catalisador apresentou atividade para oxidação de álcoois alílicos com excelente seletividade para compostos carboxílicos α - β -insaturados. Na oxidação de álcoois alifáticos primários, foi observado a formação de ésteres correspondentes como produto predominante. E para os álcoois alifáticos secundários, conversões moderadas (<53%) foram alcançadas e compostos cetônicos obtidos majoritariamente.

Capítulo 1

Em 1993, Hronec, Cvengrosová e Kizlink sintetizaram as primeiras nanopartículas de paládio suportadas em carvão vegetal. E os testes catalíticos em álcoois primários em meio aquoso básico, levaram a formação dos compostos de aldeídos correspondentes. Lu e colaboradores (2015) sintetizaram *nanobelt* de titânio impregnados com Pd NPs (tamanho médio de 2,43 nm) e posteriormente testaram a atividade catalítica para oxidação de álcoois. De acordo com os autores, todos os álcoois foram oxidados suavemente nos seus compostos carbonílicos correspondentes na ausência de qualquer solvente e sob atmosfera de oxigênio, porém foi observado que a atividade catalítica dependia do tipo e da posição do substituinte. Geralmente, álcoois aromáticos com um grupo doador de elétrons exibiram melhor atividade quando comparado com os grupos retiradores de elétrons. Ao utilizarem os álcoois *p*-metilbenzeno e *p*-metoxibenzeno as conversões foram de 82,6 e 73,6%, respectivamente e as seletividades acima de 93% para os carbonílicos correspondentes. No entanto, o catalisador mostrou uma atividade catalítica muito pobre na oxidação do álcool *p*-nitrobenzeno mesmo após 20 h a 140 °C, quando foi obtido conversão de 9,9% e 75,8% de produto majoritário. Os autores ainda relatam que o possível motivo para essa diferença de atividade está relacionado a quimissorção de álcool na superfície do suporte. Assim, o aumento do impedimento estérico pode dificultar a interação do reagente com os sítios ativos.

A utilização de paládio para o processo de oxidação do álcool benzílico passou a receber expressivo empenho científico nas últimas duas décadas. Diferentes estudos indicaram que o tamanho e a morfologia das nanopartículas de Pd são fatores chave na determinação da atividade catalítica e seletividade. Li *et al.* (2008) utilizaram Pd NPs com tamanhos médios ajustáveis em uma faixa de 2,0 a 10,5 nm sobre zeólita NaX. Os resultados catalíticos mostram que as nanopartículas de maiores tamanhos (5,4 e 10,5 nm) tiveram as piores atividades catalíticas e o contrário ocorreu com as partículas de diâmetro menores que revelaram boas atividades, sendo o rendimento máximo obtido com Pd NPs de 2,8 nm. A seletividade também foi relatada pelos pesquisadores, que obtiveram em todos os testes concentrações superiores a 94% de benzaldeído.

Chen e colaboradores (2008) obtiveram nanopartículas suportadas em SiO₂-Al₂O₃, com tamanhos médios variando de 2,2 a 10 nm. O teste oxidativo inicial realizado com nanopartículas de 10 nm, apresentou rendimento médio de 2,8%, mas com a diminuição do diâmetro das nanopartículas, maiores conversões foram alcançadas até os valores máximos de 97 e 89% no momento em que foi utilizado Pd NPs de 3,6 e 3,1 nm, respectivamente. Os autores

Capítulo 1

demonstraram que nas melhores condições reacionais a seletividade para benzaldeído esteve acima de 97 %.

Nanopartículas com diâmetro médio de 15 nm suportadas em anatase, foram utilizadas por Liu *et al.* (2015) no processo de oxidação aeróbica na presença de H₂O₂. Os melhores resultados de rendimento obtidos foram de 65% com seletividade para benzaldeído de 96%. Zamani e Hosseini (2014) realizaram uma pesquisa atípica, utilizando compósito formado por magnetita modificada superficialmente com cisteína para captura de Pd NPs. Os pesquisadores afirmam que a metodologia de modificação superficial com o aminoácido foi fundamental para captura e imobilização das nanopartículas que tiveram tamanho médio de 3 nm. Com relação a oxidação do álcool benzílico, os melhores resultados foram conversão e seletividade para benzaldeído de 84 e 99%, respectivamente.

A Tabela 2, apresenta outros estudos relacionados a oxidação de álcool benzílico na presença de nanopartículas de paládio. Apesar de mostrarmos nessa seção, alguns estudos que viabiliza o entendimento da catalise oxidativa frente a Pd NPs, ainda percebemos durante nossas investigações que a aplicação de paládio a sistema de oxidação ainda é algo desafiador e que possivelmente tem muitos conhecimentos a serem descobertos.

Tabela 2. Oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de Pd NPs suportadas.^a

Pd		Suporte	t (h)	T (°C)	Solvente	Conversão (%)	Seletividade (%)		Ref. ^d
nm	%						B ^b	AB ^c	
2,1	2,91	ZrSBA-15	4	90	-	95	99	-	1
2-10	0,5	Polímero	6	100	-	75	99	-	2
4,1	0,67	Grafeno	6	110	-	72,5	98,3	1,7	3
2-5	6,25	Amido	1	90	Tolueno	97	100	-	4

^aReações realizadas com O₂ como oxidante.

^bB: Benzaldeído.

^cAB: Álcool benzílico.

^dReferência: 1 – Ji *et al.* (2016); 2 – Dell'anna *et al.* (2014); 3 – Wu *et al.* (2013); 4 – Verma *et al.* (2013).

2.3. Liga AuPd

Materiais catalíticos bimetálicos, compostos de dois elementos metálicos diferentes, possuem maior interesse em determinadas aplicações quando comparado aos monometálicos, isso ocorre porque a bimetalização pode melhorar as propriedades catalíticas (YAN; XIAO;

Capítulo 1

KOU, 2010). Os melhores resultados observados após adição de dois metais, está relacionado em termos do efeito ligante ou transferência de elétrons entre os metais (CLARKE, 1975; SACHTLER; SANTEN, 1977). Tais aprimoramentos de atividade catalíticas foram observados em diversos sistemas ouro-paládio, e acredita-se que decorre dos efeitos eletrônicos sinérgicos, nos quais os átomos de Au extraem a densidade eletrônica dos átomos de paládio e consequentemente aumentando a interação dos átomos de Pd com o substrato (SCOTT et al., 2004; DIMITRATOS et al., 2006).

De acordo com Villa e colaboradores (2015),(VILLA et al., 2015) em sistemas oxidativos de substratos alcoólicos, o passo limitante para catalisadores formados por nanopartículas de ouro é a abstração do hidreto, enquanto materiais ricos em paládio tem como dificultador de atividade a transferência do hidrogênio após a formação do intermediário Pd-H. Com isso, a procura por formação de estruturas bimetálicas AuPd tem a finalidade de desenvolver catalisadores capazes de oxidar álcoois sem adição de promotores e em curto tempo reacional.

A investigação realizada por Dimitratos e colaboradores (2006) foi um dos primeiros trabalhos a ser publicado demonstrando que a presença da liga AuPd suportada em carvão ativado apresenta atividade e seletividade catalítica melhor ou igual ao metal monometálico. Os experimentos foram realizados usando catalisadores de ligas AuPd de 3,4 nm de diâmetro médio, 60 ° C, solução 0,3 mol L⁻¹ (solvente água ou tolueno), 1,5 atm de O₂ e diferentes substratos (álcool cinamílico, álcool benzílico e octanol). Em ambos os substratos, os melhores rendimentos foram observados em meio aquoso, álcool cinamílico e álcool benzílico tiveram conversões a 95% com seletividade para os aldeídos correspondentes. Octanol apesar de formar sistema trifásico em meio aquoso teve rendimento de 46% ao contrário quando utilizado tolueno apenas 6% foi convertido.

Enache *et al.* (2006) estudaram a oxidação de álcoois em aldeídos empregando catalisador AuPd-TiO₂. Os pesquisadores não relatam o tamanho das nanopartículas, mas é importante destacar a aplicabilidade eficiente do material em processos oxidativos de álcoois de cadeia linear, benzílicos e insaturados, em particular, para a oxidação de álcoois benzílico, cinamílico, vanílico, butan-1-ol, octan-1-ol e 1,4-butanodiol, no qual altos valores de TOFs são observados. Mas quando aplicado em experimentos com 1,2-butanodiol e octan-2-ol o catalisador apresentou baixa ou nenhuma atividade mesmo em condições de altas temperaturas.

Capítulo 1

Hou, Dehm e Scott (2008) realizaram a síntese de ligas metálicas AuPd em proporções molares de 1:3, 1:1 e 3:1 (Au:Pd), utilizando PVP e NaHB₄ como estabilizante e redutor. As ligas metálicas apresentaram diâmetros médios $2,7 \pm 0,7$ nm (Au:Pd = 1:3), $2,7 \pm 1,2$ nm (Au:Pd = 1:1) e $4,0 \pm 1,5$ nm (Au:Pd = 3:1) e foram utilizadas inicialmente na oxidação de álcool benzílico em meio aquoso. Os autores não relatam os rendimentos, porém afirmam a partir da TOF obtido após 6 horas de reação, que o catalisador AuPd 1:3 apresentou melhor atividade catalítica e seletividade de 97,9% para benzaldeído. É interessante frisarmos que durante esse trabalho os autores não utilizaram materiais para suportar as nanopartículas metálicas.

O álcool benzílico por se tratar de um composto aromático ativo é bastante utilizado em reação modelo com ligas metálicas AuPd. Embora se tenha uma rica literatura a respeito desses sistemas catalíticos, novos estudos ainda buscam modular as taxas de conversão e seletividade com base na natureza do suporte, condições de síntese das NPs e dos experimentos oxidativos. A Tabela 3, apresenta estudos desenvolvidos a partir da utilização de ligas AuPd suportadas como catalisadores na oxidação de álcool benzílico.

A formação de tolueno como subproduto oxidativo (Tabela 3), tem provocado constante debate com opiniões diferentes na comunidade científica. Existem estudos condicionando a formação desse subproduto a reação de desproporção, provocada pela presença de sítios ativos nos catalisadores AuPd. Em resumo, sítios ativos do metal promovem a reação de oxidação, enquanto os sítios presentes na interface suporte-metal facilitam a reação de desproporção. Com isso, a natureza do suporte é considerada muito importante para controlar a extensão da desproporção e, portanto, a formação de tolueno (FERRI et al., 2006; LOPEZ-SANCHEZ et al., 2008; GUADIX-MONTERO et al., 2017). Porém, também é aceito que temperaturas elevadas, aproximadamente 120 °C, diminuem a seletividade para o benzaldeído e promovem a formação de tolueno (MALLAT; BAIKER, 2004; GALVANIN et al., 2018) .

Capítulo 1

Tabela 3. Oxidação de álcool benzílico sobre catalisadores de AuPd NPs suportadas.^a

AuPd			Suporte	t (h)	T (°C)	Solvente	Conversão (%)	Seletividade (%)			Ref. ^g
nm	Proporção Au:Pd (mol)	%						B ^b	AB ^c	BB ^d	
3,7	1:1,85	1	Carbono	27	160	Tolueno	94,4	1	13,3	85,5	1
4	1:1	1	ZnO	2,5	80	-	24,1	99,2	0,4	0,3	2
1 ± 0,2	24:1 ^e	0,2	Carbono	6	30	Água	74	24	53	23	3
4,43	1:1	1	MgO	2,5	120	-	29,4	97,8	-	-	4
2-5	1:1	1	MnO ₂	2,5	120	-	31,6	96,5	-	-	5
2,8	1:1	1	Carbono	0,5	120	-	80,7 ^f	67,0	23,1	6,5	6
12 ± 3,2	10:1	1,5	SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	2,5	100	-	65,1 ^f	94,3	0,9	0,5	7
2,4	1:9	1,82	Polianilina	3	100	Tolueno	99,9	98	-	-	8
3,9	1:1	1	TiO ₂	0,5	120	-	61,2 ^f	69,2	1,7	1,9	9
4,55 ± 1,22	1:1,5	2	SrCO ₃	2,5	120	-	96,99	78,59	9,15	12,26	10

^aReações realizadas com O₂ como oxidante.

^bB: Benzaldeído.

^cAB: Álcool benzílico.

^dBB: Benzoato de benzila.

^eProporção calculada em quantidade de átomos.

^fConversões com formação de tolueno como subproduto.

1 - Dimitratos; Lopez-sanchez; Hutchings (2012); 2 - Meenakshisundaram *et al.* (2010); 3 - Xie *et al.* (2012); 4 - Alshammari *et al.* (2017); 5 - Alshammari *et al.* (2017); 6 - He *et al.* (2013); 7 - Silva *et al.* (2014); 8 – Marx e Baiker (2009); 9 - Tiruvalam *et al.* (2011); 10 - Melo *et al.* (2019).

2.4. Efeito do suporte

Os estudos das nanopartículas de ouro e paládio relatados anteriormente mostraram que o tamanho e morfologia não são os únicos fatores envolvidos nas atividades catalíticas. Várias pesquisas também indicaram que a natureza do suporte e suas interações com as NPs influenciam a atividade catalítica (BAATZ; THIELECKE; PRÜSSE, 2007; LI et al., 2013; WILDE et al., 2019). O suporte normalmente desempenha diversas funções, como aumento da área superficial e do grau de dispersão das nanopartículas ativas, além de melhorar a estabilidade térmica do catalisador e diminuir os custos de síntese. Existem inúmeros tipos de suportes, entre eles os óxidos metálicos, carvão ativo, nanotubos de carbono, zeólitos, polímeros e estruturas organometálicas (KARIMI et al., 2006; HACKETT et al., 2007; HARADA et al., 2007; VILLA et al., 2010; GUO et al., 2011; MA; DAI, 2011; PRATI et al., 2012; QI et al., 2013; AL-MARRI et al., 2016).

Devido à elevada área de superfície ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), porosidade ajustável (2-15 nm), boa estabilidade química e fácil recuperação, os materiais a base de carbono têm atraído a atenção como suporte catalítico comum para metais nobres (SERP; FIGUEIREDO, 2008; CHEN et al., 2011). Wu e colaboradores (2013) investigaram a eficiência catalítica das nanopartículas de paládio em diferentes materiais de carbono, ou seja, grafeno, nanotubo de carbono e carvão ativado, ambos preparados pelo método de impregnação úmida com 0,68% de paládio metálico. Após 8 h de reações oxidativas a 110 °C, os resultados da conversão de álcool benzílico em benzaldeído foi maior quando utilizado o suporte de grafeno, seguido de carvão ativo e nanotubo de carbono, respectivamente. Os autores relacionaram esses resultados com a interação elétron π formada entre a região benzênica do álcool e o grafeno, promovendo adsorção do substrato a superfície do suporte e facilitando a reação com o oxigênio.

Outro estudo relatou que Au NPs suportadas em óxido de grafeno foram mais eficientes quando confrontadas as nanopartículas presentes nos suportes de carvão ativo e grafite. A explicação do desempenho catalítico mais alto para o catalisador de óxido de grafeno não foi bem explicada pelos pesquisadores, porém relataram que a maior atividade pode ser resultado da combinação de dois fatores: maior quantidade de grupos de oxigênio, especialmente o grupo fenólico, na superfície do óxido de grafeno e o caráter grafítico moderado, o que aumenta a interação elétrica entre as nanopartículas de ouro e o suporte e, portanto, favorece a reação de oxidação catalítica (YU et al., 2013).

Capítulo 1

Suportes do tipo óxidos ácido ou básico são bem visto pela comunidade científica, pois acredita-se que o suporte facilita a abstração do hidrogênio presente no substrato, acelerando o processo reacional e obtendo maiores conversões (HE et al., 2015). Materiais de óxido de magnésio e hidróxido de magnésio foram testados como suporte para nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de deposição-precipitação. Inicialmente, através das análises de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foi possível observar que o álcool benzílico adsorvia melhor na superfície do óxido de magnésio quando comparado ao hidróxido de magnésio. E isso foi um fator terminante para explicar as atividades catalíticas das nanopartículas de ouro 50% maiores na oxidação do álcool benzílico quando utilizado suporte MgO ao invés de Mg(OH)₂ (ESTRADA et al., 2014).

Fang e colegas de pesquisa (2011) após sintetizarem nanopartículas de ouro menores que 4 nm suportadas nos materiais SiO₂, SBA-15, nanotubo de carbono, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, MgO e hidrotalcita, observaram que o caráter ácido ou básico do suporte, influência diretamente na conversão e seletividade das reações de oxidação do álcool benzílico. Os pesquisadores constataram que os suportes de caráter básico oferecem maior seletividade em relação ao benzaldeído, enquanto aqueles com maior acidez são mais ativos para a conversão de álcool benzílico. Os catalisadores neutros ou de baixa acidez e basicidade eram quase inativos e menos seletivos, enquanto que o catalisador a base de hidrotalcita, que apresentou acidez e basicidade forte exibiam alta atividade e excelente seletividade. Ao final foi proposto que a desidrogenação do álcool benzílico prosseguia através da clivagem da ligação O-H para formar um intermediário alcóxido adsorvido que posteriormente sofre eliminação do β-H para produzir benzaldeído. Os locais básicos no suporte facilitam a formação do intermediário alcóxido. E os sítios ácidos participam na transformação de hidreto de Au, formado no passo de eliminação β-H, para molecular H₂.

Sankar e colocadores (2011), observaram que a escolha do suporte era primordial para evitar a reação de desproporção que ocorria juntamente com a reação oxidativa. A investigação se deu inicialmente com nanopartículas AuPd suportadas em TiO₂ e os resultados mostravam conversões próximas de 70%, porém 24% de tolueno era obtido. Com a finalidade de evitar a via de desproporção, os pesquisadores sintetizaram nanopartículas Au, Pd e AuPd suportadas em MgO, ZnO e Nb₂O₅ e carbono. Após testes catalíticos com diversos conjuntos experimentais, foi constatado que ao utilizar os óxidos de magnésio ou zinco não ocorria a reação de desproporção, o que os pesquisadores atribuíram ao efeito ácido-base do suporte interagindo com as nanopartículas bimetálicas.

Capítulo 1

O trabalho de Gualteros *et al.*, (2019) similarmente estudou a interferência da composição de diferentes suportes Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 , com a diferença de que o ouro foi utilizado como nanopartícula ativa. Os pesquisadores relataram que os catalisadores a base de Au foram preparados por um método de deposição-precipitação usando ureia como agente precipitante e ao final as nanopartículas exibiram tamanho uniforme e altas dispersões nos suportes. Os pesquisadores afirmam que o catalisador $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou melhor atividade (76%) com seletividade para ácido benzoico. A justificativa para tal resultado está associada a acidez dos materiais que seguiu e ordem $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Au}/\text{SiO}_2 > \text{Au}/\text{TiO}_2$.

A morfologia do suporte também apresenta forte influência na atividade do catalisador, por exemplo, materiais mesoporosos, comumente conhecidos como SBA-15 e MCM-41, são estudados como suportes das nanopartículas, pois apresentam uma estrutura ordenada, alta área superficial, estabilidade térmica, fraca redutibilidade e possibilidade de modificação para atender características específicas (MA; DAI, 2011; QI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2017). De acordo com Karimi *et al.* (2006) a SBA-15 tende a apresentar diâmetros de poros na faixa de 2 a 30 nm o que dificulta a aglomeração das nanopartículas haja vista que a maioria das NPs geralmente são formadas dentro dos poros do material. Os autores relataram essa observação após aplicaram o catalisador Pd/SBA-15 na oxidação do álcool benzílico com solvente tolueno ou trifluorotolueno e obterem conversões superiores a 83%. Similarmente, nanopartículas de ouro foram depositadas na superfície de MCM-41 e testadas frente a oxidação do álcool benzílico. Kumar e pesquisadores (2015) analisaram que a interação metal-suporte influenciou diretamente na conversão, isso porque o metal ativo ficou disponível na superfície mesoporosa do suporte. As conversões tiveram valores próximos de 30%, porém a seletividade para formação de benzaldeído se manteve acima de 99%, o que os autores atribuírem ao efeito poroso do suporte.

Existem outros fatores que influenciam no papel do suporte nos sistemas catalíticos como por exemplo o estado de oxidação, concentração dos metais, tamanho das partículas, fases cristalinas, entre outras propriedades físico-químicas que não especificamos aqui, porém com os relatos apresentados entendemos que o efeito do suporte ainda estará em debate e necessitará de muitos esforços para compreender completamente sua importância.

3. CONDIÇÕES REACIONAIS

Nesta seção, iremos resumir, a partir de resultados recentes, tentativas de interpretar os efeitos das condições de reação para oxidação do álcool benzílico. As características das

Capítulo 1

nanopartículas quando necessário serão relatadas, porém aqui não consistira no foco principal. Os estudos da influência da temperatura reacional, tempo de reação, quantidade de catalisador, concentração do álcool benzílico, tipo de oxidante e utilização de solvente, apresentaremos logo em seguida.

3.1. Temperatura

O fator temperatura tem sido fortemente pesquisado, pois afeta diretamente na conversão e seletividade do produto. De acordo com a literatura, a tendência geral é obtenção de conversões mais altas ao aumentar a temperatura reacional (BEHERA; PARIDA, 2012). Estudos são publicados com diversos patamares de temperatura, mas sempre na faixa de 40 a 120 °C e poucas vezes acima de 140 °C (ENACHE et al., 2007; BEHERA; PARIDA, 2012).

Yang e colaboradores (2015) realizaram experimentos com catalisadores de paládio suportados em paligorsquite na oxidação de álcool benzílico, com solvente acetonitrila. Os testes de temperatura foram realizados em 25, 40 e 60 °C e foi observado que o aumento da temperatura provocou mudança significativa da conversão, onde se tinha inicialmente 42% a 25 °C e a 60 °C foi obtido 100% de conversão. Os pesquisadores também afirmaram que a seletividade permaneceu em 99% para benzaldeído. Porém as nanopartículas de paládio suportadas em carvão ativo, sintetizadas por Savara et al. (2015) foram utilizadas como catalisadores em reações de oxidação do álcool benzílico na presença de p-xileno, onde foi mostrado uma tendência de diminuição de seletividade para benzaldeído ao aumentar a temperatura da reação de 70 para 100 °C.

Em reações livres de solventes é comum a utilização de temperaturas mais elevadas e como pode se observar nos dados presentes nas Tabelas 1, 2 e 3 a temperatura de 100 °C foi utilizada em aproximadamente 50% dos experimentos. Wu, Zhang e Wang (2005) publicaram um comunicado no qual observaram que o aumento da temperatura de 88 para 100 °C, aumenta a conversão de 8 para 60%, mas uma leve queda na seletividade (96 para 90%, respectivamente) ocorre. O catalisador utilizado pelos autores foi Pd/Al₂O₃.

O estudo de Cao *et al.* (2011) com catalisador AuPd/TiO₂, mostrou que o aumento de temperatura ocasionava a obtenção de maiores conversões, porém a seletividade foi ligeiramente diminuída. 20% de conversão foi observado a 80 °C, ao passo que a 140 °C o álcool era transformado em produtos na quantidade de aproximadamente 84%. A seletividade para benzaldeído diminuiu de 81% a 80 °C para 56% a 140 °C, enquanto o tolueno aumenta de

Capítulo 1

16 a 40% na mesma faixa de temperatura. Resultados e discussão semelhantes foram apresentados por Galvanin e colaboradores (2018) que também utilizaram AuPd/TiO₂. Os autores declaram que o aumento da temperatura fornece aumento progressivo na conversão do álcool benzílico. O comportamento quase linear observado em baixas temperaturas (80 °C) é perdido em altas temperaturas. A conversão mais alta (70%) é observada em 120 °C e 3 h. No entanto, o aumento da temperatura diminuiu a seletividade para o produto desejado (benzaldeído) e promoveu a formação de tolueno.

3.2. Tempo

O tempo reacional muitas vezes é relatado juntamente com o perfil de saturação da conversão, ou seja, os pesquisadores ao procurarem as melhores atividades catalíticas, acabam promovendo reações de 6, 12 e até 24 horas. No grupo de pesquisa de Moura, vários trabalhos foram realizados com a finalidade de obtenção da máxima conversão em função do tempo (MOURA et al., 2015; DE ABREU et al., 2018; GUALTEROS et al., 2019; PEREIRA et al., 2019). Por exemplo, em 2015 Moura e colaboradores sintetizaram nanopartículas de ouro suportadas em MgO/MgFe₂O₄ e atingiram máxima atividade, com 86% de conversão após 10 horas de reação. Outra observação foi a alteração da seletividade, que inicialmente era para benzaldeído, mas com o decorrer do tempo passou a ser para ácido benzoico.

Xu *et al.* (2017) analisaram o desempenho do catalisador (Pd suportado em nitreto de carbono) em diferentes tempos reacionais. A conversão foi de 76% em 1 h. Após prolongar a reação, a conversão aumenta continuamente, mas parece estabilizar após 3 h, quando se obtém aproximadamente 90%. No trabalho de Alshammari e colaboradores (2017), (ALSHAMMARI et al., 2017) experimentos catalíticos foram realizados com nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio suportadas nos óxidos de magnésio e manganês, em diferentes tempos reacionais. Os resultados mostraram que o aumento do tempo favoreceu ao melhoramento na conversão e a seletividade teve uma minuciosa diminuição, porém apresentando valores de aproximadamente 98 % para formação de benzaldeído.

Lv *et al.* (2019) analisaram a alteração do desempenho do catalisador (Co₃O₄/Au/SiO₂) em diferentes tempos reacionais. As conversões observadas entre 2 e 10 horas aumentou de 29% para 62%, respectivamente, porém ocorreu diminuição da seletividade de benzaldeído. De acordo com os autores, o prolongamento do tempo da reação, provocou reações paralelas que conseqüentemente diminuiu a seletividade.

Capítulo 1

3.3. Quantidade de catalisador

A dependência da quantidade de catalisador está associada diretamente a proporção molar das nanopartículas metálicas e do álcool benzílico. Frequentemente é usado como quantidade padrão 4,1 μmol de metal para 9,6 mmol de álcool benzílico, ou seja, uma proporção molar de 1:2340 (metal/BnOH) (CASTRO et al., 2018; DE ABREU et al., 2018; PEREIRA et al., 2019). Porém no trabalho publicado por Melo e colaboradores (2019) foram realizados experimentos catalíticos com proporção molar de aproximadamente 1:1600 (metal/BnOH). Os resultados apresentados mostraram que as nanopartículas bimetálicas AuPd suportadas em SrCO_3 nas condições favoráveis, apresentou conversão $> 90\%$ e seletividade aproximada de 80% para benzaldeído.

Wang *et al.* (2008) estudaram a relação, em porcentagem, das nanopartículas de ouro e álcool benzílico. Inicialmente, sem a presença de catalisador (0% de Au NPs) a reação praticamente não ocorreu, mas à medida que a quantidade de catalisador foi aumentada (0,5 a 2,5%) a conversão de álcool benzílico foi diretamente proporcional, com valor máximo de 42%, os pesquisadores também relatam que a seletividade não foi dependente da quantidade de catalisador.

Lv e colaboradores (2019) também variaram a quantidade de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{SiO}_2$, com a finalidade de obter melhores conversões. Os autores relatam que na ausência do catalisador a conversão foi de 1%. Mas quando a dosagem de catalisador aumentou de 10 para 50 mg, as conversões estiveram na faixa de 25 a 65%. Os autores justificaram que o aumento da quantidade do catalisador forneceu mais locais ativos e, assim, acelerou a reação de oxidação. No entanto, à medida que a conversão aumentava, a seletividade diminuía proporcionalmente.

3.4. Oxidante

Diversos oxidantes são utilizados nas transformações de álcool benzílico em seus respectivos produtos carbonílicos. Porém iremos discutir nessa seção apenas a utilização de peróxido de hidrogênio, ar atmosférico e oxigênio molecular, devido a maioria das publicações que utilizam nanopartículas metálicas como catalisadores, empregam nos processos reacionais um desses materiais oxidantes. Além do mais, são considerados oxidantes limpos e ambientalmente amigáveis, visto que apresentam como subproduto H_2O e O_2 (esse último quando utilizado H_2O_2) (ISHII et al., 1988; GALLETOT, 1997; MALLAT; BAIKER, 2004; WENG et al., 2007; PRITCHARD et al., 2010).

Capítulo 1

Zhan e colaboradores (2012) executaram experimentos oxidativos do álcool benzílico na presença de nanopartículas de ouro suportadas em TS-1 (silicato de titânio) e peróxido de hidrogênio. Para os pesquisadores, a quantidade de H_2O_2 é crucial na oxidação do álcool benzílico, pois razões molares $H_2O_2/BnOH$ abaixo dos valores estequiométricos provocaram pequenas conversões, porém quantidades maiores de H_2O_2 aumentaram significativamente as conversões. No entanto, também foi observado, que o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio provocou a superoxidação do benzaldeído. Com isso, a atividade ótima foi obtida com razão molar $H_2O_2/BnOH$ de 1,25.

Dell'Anna *et al.* (2014) realizaram experimentos oxidativos de álcool benzílico na presença de nanopartículas de paládio suportadas em superfície polimérica e oxigênio molecular ou ar como reagente oxidante. Os resultados apresentados para reações realizadas a 1 atm de pressão, foi de 75 e 57% quando utilizado oxigênio molecular e ar, respectivamente, e uma maior seletividade também foi observada em sistemas com O_2 puro. Os autores não justificam a diferença das conversões, porém sabemos que o ar é composto em sua maioria de O_2 (20,95%) e N_2 (78,08%), além de argônio, vapor de água, dióxido de carbono entre outros elementos em ppm ou pequenas porcentagens (WALLACE; HOBBS, 2006), logo o sistema com ar possuía menor quantidade de oxigênio disponível para oxidação quando comparado ao sistema com oxigênio puro.

Muitos estudos são realizados utilizando oxigênio molecular como oxidante, pois a tendência é que conversão e seletividade tenha influência da pressão utilizada no sistema (MALLAT; BAIKER, 2004). Para Davis e Barteu (1988) os átomos de oxigênio disponíveis nos sistemas oxidativos, apresentam características de reagir como base de Brønsted com doadores de prótons, estabilizar espécies alcóxido na superfície do catalisador, alterar a interação dos compostos carbonílicos com o catalisador, promover oxidação nucleofílica de aldeídos em carboxilatos e eliminar hidrogênio que estaria disponível para reação de hidrogenação.

Cao e colaboradores (2011) ao utilizarem catalisadores AuPd/TiO₂ observaram que a mudança da pressão de O_2 de 2,1 para 5 bar influenciava no sistema reacional. De acordo com os pesquisadores, houve uma melhoria significativa na conversão e seletividade. A conversão que inicialmente a 2,1 bar foi de 78,5%, passou para 95% quando utilizado 5 bar. A mudança da pressão de 2,1 para 5 bar melhorou a seletividade para benzaldeído que aumentou de 57,7% para 77,8%, acompanhado da diminuição de 38,5% para 15,8% do tolueno formado na reação de desproporção.

Capítulo 1

Savara *et al.* (2015) investigaram minuciosamente a dependência da pressão de oxigênio, em reações com catalisadores de nanopartículas de paládio suportadas em carbono ativo, e descreveram as três principais tendências observadas. Primeiro, o aumento de oxigênio resultou em aumento da taxa de conversão e de produção do benzaldeído, isso devido ao mecanismo de dissociação do álcool promovido por oxigênio. Segundo, a produção de ácido benzoico, benzeno e benzoato de benzila aumentou em função do oxigênio, o que é coerente com a promoção de oxigênio da via carboniloxil/dióxido, provocado pelo aumento de carboniloxilos dos grupos alcoxi. Terceiro, altas pressões anulam a formação de tolueno e éter, os quais durante formação produzem oxigênio em vez de consumi-lo.

Recentemente, Melo *et al.*, (2019) apresentaram o efeito da utilização do oxigênio. Pois de acordo com os pesquisadores, nos sistemas oxidativos catalisados por AuPd/SrCO₃, a pressão de oxigênio foi peça chave para a existência de duas vias catalíticas, proporcionando diferentes seletividades. Experimentos realizados a 1 bar foram seletivos para benzaldeído, enquanto a utilização de 5 bar causou a transformação da seletividade para benzoato de benzila.

3.5. Solvente

Mesmo que o atual apelo da comunidade científica esteja relacionado as reações de oxidação verde, que apresente condições suaves, usando oxigênio molecular e livre de qualquer tipo de solvente ou aditivo (CHOUDHARY *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2012), aqui iremos apresentar alguns estudos recentes que fizeram utilização de solventes e quais foram os impactos apresentados. Yang *et al.* (2008) realizaram estudos oxidativos na presença de Au/TiO₂, apresentando como objetivo principal o efeito do solvente. Para isso, experimentos foram realizados sem a presença de solvente, assim como utilizando p-xileno, etanol e água. De acordo com os dados presente na publicação, a atividade catalítica na presença de água foi maior do que nos solventes orgânicos (etanol e p-xileno) e em condições sem solvente. Esse ocorrido pode estar associado, não exclusivamente, a solubilidade do oxigênio molecular na água ser maior do que no etanol e p-xileno. Os autores foram mais adiante e pesquisaram a influência da utilização do sistema bifásico água/p-xileno, onde observaram inicialmente que o catalisador e o substrato ficaram dissolvidos na fase aquosa, porém ao dar início a agitação vigorosa e uma homogeneidade ser estabelecida, as interfaces das micropartículas entre a fase aquosa e a fase orgânica favoreceram a transferência de massa e conseqüentemente o benzaldeído formado se difundiu em p-xileno, resultando em seletividade superior a 99%, o que não foi observado quando se utilizou apenas água como solvente.

Capítulo 1

Estudo semelhante relacionado a testes com solventes polar (água) e apolar (tolueno) também foi realizado por Benyounes e colaboradores (2015). De acordo com os autores, as nanopartículas de paládio suportadas em nanotubos de carbonos anfifílico, favorece a adsorção do substrato no suporte e conseqüentemente quando utilizado tolueno conversão de 82,9% e seletividade de 96% para benzaldeído foram obtidas. A solução aquosa formada a partir da água e álcool benzílico também favoreceu ao processo oxidativo, porém em menores valores de conversão (69,9%) e formação de benzaldeído (89%). A proposta de sistema bifásico água/tolueno, proporcionou os maiores valores de conversão e seletividade para benzaldeído, que foram de 85,6% e 97%, respectivamente.

O fator concentração do álcool benzílico, provocado pela adição de solventes, também merece atenção. Pois ao levarmos em consideração o estudo publicado por Constantinou *et al.* (2015) utilizando AuPd/TiO₂ e concentrações de BnOH em o-xileno variando de 0,5 a 9,5 mol L⁻¹. Onde, em resumo, foi destacado que a concentração mais diluída apresentou maior conversão (57%), ao passo que a seletividade para benzaldeído foi de 72% e tolueno foi formado como subproduto (27%). De acordo com os autores, a razão para esse comportamento reacional está relacionada a quantidade de oxigênio, que foi adicionado igualmente em todos os experimentos, e a baixa quantidade de álcool benzílico que provou menor demanda de oxidante, sendo assim no experimento de maior diluição do substrato se tinha maior concentração de oxigênio disponível, o que facilitou a reação oxidativa.

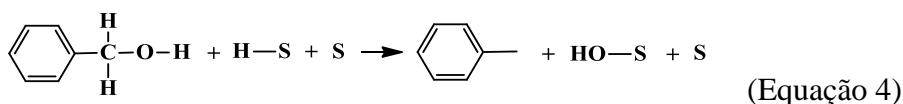
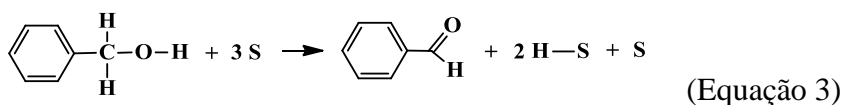
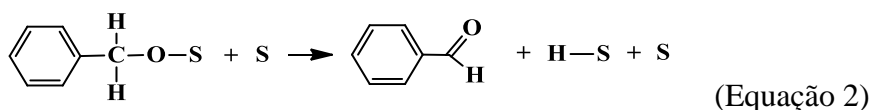
4. MECANISMO

Uma das principais etapas da pesquisa química que envolve utilização de catalisadores é a compreensão do mecanismo em nível elementar. Na oxidação do álcool benzílico esse sistema é considera complexo, pois engloba a presença de gás, líquido (substrato) e a interação entre as nanopartícula e o suporte. No entanto, os densos dados experimentais apresentados na literatura nos mostram uma ideia mecanística, embora possa haver alguma diferença associada ao efeito da natureza do suporte ou do tipo de nanopartículas (SAVARA *et al.*, 2014). Adiante apresentaremos o mecanismo reacional que melhor se adequa a explicação da utilização de Au, Pd e AuPd NPs, usando como referência os trabalhos publicados por Savara *et al.* (2015) e Galvanin *et al.* (2018).

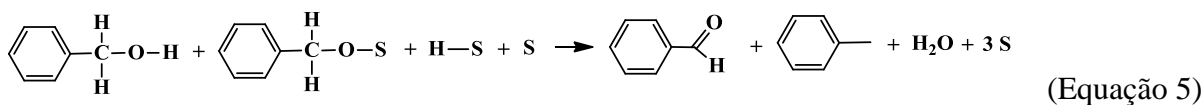
O estudo de Galvanin e colaboradores (2018) foi realizado com AuPd/TiO₂ e tentou descrever a oxidação seletiva do álcool benzílico de maneira abrangente, considerando a participação de quatro reações competitivas: 1) desidrogenação (DH), 2) hidrogenólise (HL),

Capítulo 1

3) desproporção (DP) e 4) desidrogenação oxidativa (DHO).(GALVANIN et al., 2018) As equações reduzidas estão apresentados a seguir, onde “S” representa locais de superfície. A reação DH (Equação 2), considera a desidrogenação do precursor (alcóxi ou α -hidroxialquil) em benzaldeído. A HL é uma reação em duas etapas que ocorre na superfície do catalisador, envolvendo a quebra das ligações C-OH: i) na primeira etapa ocorre a desidrogenação do álcool benzílico para formação de benzaldeído com a liberação de hidrogênio (Equação 3), assim como os autores fizeram em sua publicação, aqui denominaremos essa etapa de HL1; ii) na segunda etapa acontece a hidrogenólise de outra molécula de álcool benzílico com o hidrogênio da etapa HL1 e ao final é formado tolueno, etapa denominada HL2 (Equação 4). Os autores relatam que as reações HL1 e HL2 são separadas, ou seja, uma molécula de álcool benzílico produz uma molécula de benzaldeído e dois átomos de hidrogênio ou H_2 (HL1) e na segunda reação (HL2) uma molécula de tolueno é formada a partir da molécula de álcool benzílico e os átomos de hidrogênios produzidos na reação HL1.



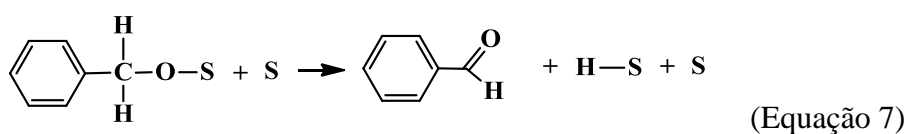
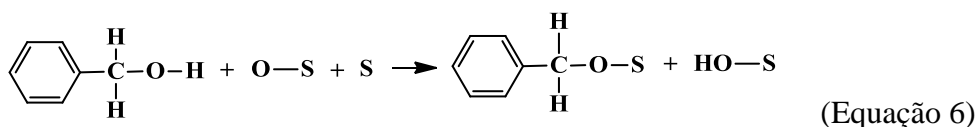
A reação de desproporção ocorre na superfície do catalisador entre os precursores (alcóxi/ α -hidroxialquil e álcool benzílico) e fornece tolueno e benzaldeído em quantidade equimolares e na ausência de oxigênio, como mostrado na Equação 5. De acordo com os autores, ao contrário da HL a reação DP forma tolueno e benzaldeído simultaneamente em única etapa com a presença de duas moléculas de BnOH por meio de reação bimolecular (GALVANIN et al., 2018).



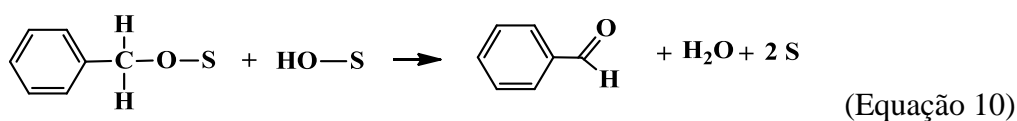
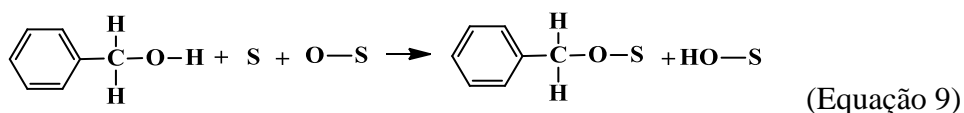
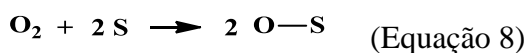
Durante o processo de DHO, o oxigênio é responsável pela desidrogenação do álcool benzílico, removendo a água da superfície catalítica a partir de duas etapas. Na primeira etapa

Capítulo 1

o oxigênio subtrai um hidrogênio do substrato através da formação do precursor alcóxi e OH (Equação 6). Na segunda etapa, um segundo hidrogênio do alcóxi é removido (Equação 7). O OH-S obtido na Equação 6 e o hidrogênio liberado na Equação 7 acabam por reagir na superfície do catalisador para produzir água. Oxidações adicionais do alcóxi na presença de OH-S leva a formação de outros produtos, como o ácido benzoico (GALVANIN et al., 2018).



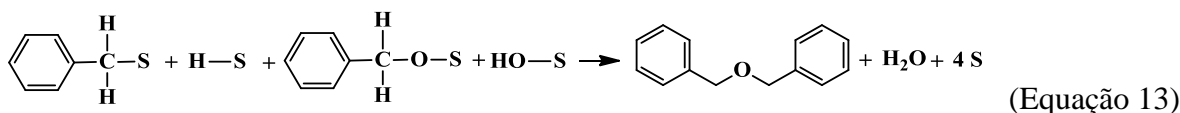
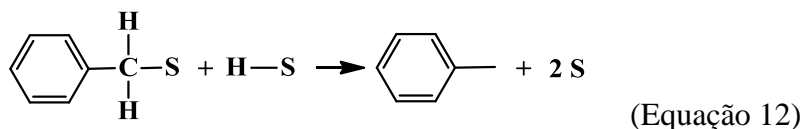
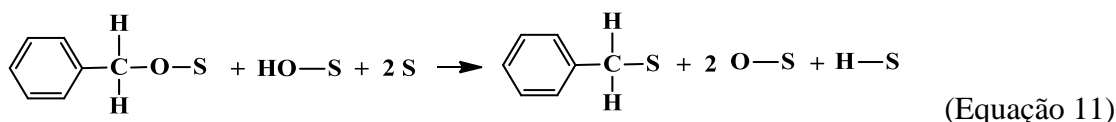
Apesar do mecanismo de Galvanin ser recente e levar em consideração as principais reações comumente vistas na oxidação do álcool benzílico, os autores não demonstraram a via reacional para formação de éter dibenzílico. Por isso, também apresentaremos nessa seção os mecanismos propostos por Savara *et al.*, que utilizaram Pd/C e AuPd/C e consideraram a formação de seis produtos reacionais: benzaldeído, tolueno, éter dibenzílico, benzeno, ácido benzoico e benzoato de benzila (SAVARA et al., 2014). Novamente ilustraremos as equações propostas pelos autores, mas de modo reduzido e representando os locais de superfície por “S”. Inicialmente o oxigênio e o álcool adsorvem de forma dissociativa na superfície do catalisador, com a dissociação do álcool ocorrendo em direção a um alcóxi e facilitada por um oxigênio em superfície (Equações 8 e 9). Em seguida, o alcóxi pode desidrogenar e formar o benzaldeído (Equação 10).



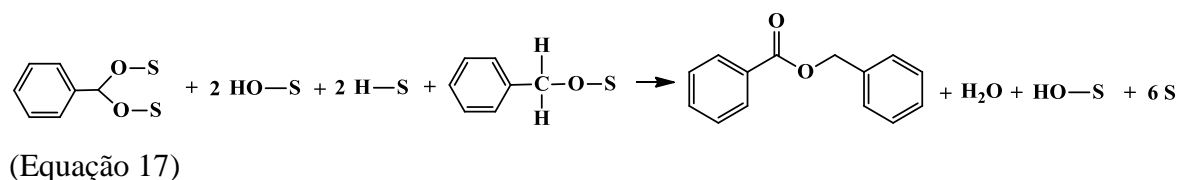
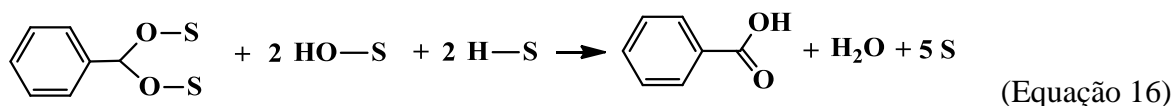
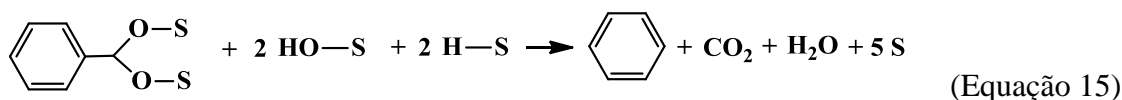
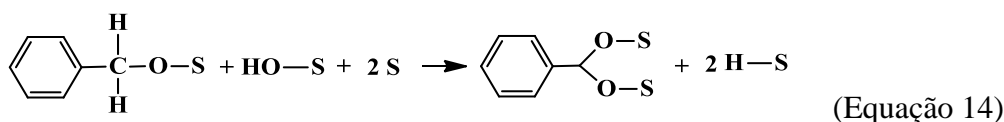
Porém os autores relatam que alternativamente o alcóxi pode perder um oxigênio e formar um alquil (Equação 11). Posteriormente, o alquil reage com o hidrogênio da superfície

Capítulo 1

e forma tolueno (Equação 12), ou então, se estiver em contato também com o OH e alcóxi na superfície o eter dibenzílico é sintetizado (Equação 13). Essas equações, são as únicas que explicam o aparecimento de tolueno e eter dibenzílico (SAVARA et al., 2014, 2016, 2017).



A formação do intermediário carboniloxil a partir da reação do álcool e oxigênio (Equação 14), leva a formação de benzeno, ácido benzoico e benzoato de benzila (Equações 15, 16 e 17, respectivamente), o que de certo ponto explica o surgimento desses produtos concomitantemente em alguns sistemas oxidativos (SAVARA et al., 2014, 2016, 2017).



Como visto, os modelos mecanística propostos por Galvanin e Savara e seus respectivos colaboradores, tentaram de maneira ajustada descrever as vias reacionais para obtenção dos derivados de álcool benzílico. Savara, empenhou-se em demonstraram juntamente com os compostos já conhecidos, a síntese do eter dibenzílico e benzeno, passo esse que não foi

Capítulo 1

considerado por Gavanin. Porém em modo geral, ainda há espaço para adição de estudos cinéticos detalhados sobre ambos os sistemas levando em consideração a dispersão e tamanho das nanopartículas, efeito do suporte e consequente utilização do co-catalisador básico, muito relatado na literatura, mas que não foi considerado em ambos os trabalhos. Caso contrário, a precisão necessária para propor os mecanismos não estará confiavelmente ajustada devido aos erros experimentais.

5. CONCLUSÃO

A oxidação do álcool benzílico sobre nanopartículas de ouro e paládio foram exploradas minuciosamente nas últimas décadas. Os primeiros estudos estiveram relacionados ao modo de obtenção das NPs em menores faixas de tamanhos (2 a 6 nm), pois foram observados em alguns estudos que esses tamanhos eram os mais ativos. Porém, como relatamos no texto, alguns pesquisadores consideram a utilização de nanopartículas maiores que 10 nm. A adição de material sólido como suporte, tem desempenhado um papel modulatório nas propriedades de dispersão e estabilização das NPs, assim como as propriedades eletrônicas em sistemas bimetálicos. Diferenças na conversão e seletiva foram observadas quando utilizado suporte de carbono, polímero e óxidos, porém pesquisas mais detalhadas, utilizando mais tipos de suportes, necessitam ser realizadas para a compreensão quantitativa desse efeito. Foi observado que nanopartículas de ouro possuem dificuldade de abstração do hidrogênio, por isso é comum a utilização de co-catalisador básico, enquanto as nanopartículas de paládio formam hidretos estáveis que dificultam o efeito catalítico, com isso, sistemas bimetálicos AuPd foram montados para associar as potencialidades de ambos metais e assim obter maiores conversões e seletividades. As condições reacionais variam bastantes, mas estão relacionadas diretamente as conversões e seletividades, sendo que em condições mais seletivas se obtém os melhores resultados. Os estudos mecanísticos apresentados tentaram de certo modo detalhar os caminhos reacionais para obtenção dos derivados do álcool benzílico. A via de reação que considera a formação de alquil, explica a síntese de eter dibenzílico e tolueno, assim como a presença de benzeno, ácido benzoico, benzoato de benzila é justificada a partir do intermediário carboniloxil. Porém, a reação de desproporção também continua sendo aceita pela comunidade científica para elucidar a formação de tolueno. Ao analisarmos essa revisão, percebemos que a extensão do conhecimento relacionados as nanopartículas de ouro e paládio na oxidação de álcool benzílico avançou significativamente nas últimas décadas, mas ainda necessita de novas pesquisas para preenchimento de lacunas relacionadas aos efeitos estruturais dos catalisadores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, A.; CORMA, A.; GARCÍA, H. Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 1, p. 212–222, jan. 2008.

AL-MARRI, A. H. et al. Green synthesis of Pd@graphene nanocomposite: Catalyst for the selective oxidation of alcohols. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 835–845, 2016.

ALBONETTI, S.; MAZZONI, R.; CAVANI, F. CHAPTER 1. Homogeneous, Heterogeneous and Nanocatalysis. In: CARDONA, F.; PARMEGGIANI, C. (Ed.). **Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation**. 1. ed. Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2014. p. 1–39.

ALSHAMMARI, H. et al. Catalytic activity of bimetallic AuPd alloys supported MgO and MnO₂ nanostructures and their role in selective aerobic oxidation of alcohols. **Journal of King Saud University - Science**, v. 29, n. 4, p. 561–566, out. 2017.

ANBARASU, G. et al. Silica functionalized Cu(II) acetylacetonate Schiff base complex: An efficient catalyst for the oxidative condensation reaction of benzyl alcohol with amines. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 253, n. 2, p. 305–312, set. 2017.

BAATZ, C.; THIELECKE, N.; PRÜSSE, U. Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, n. 1–4, p. 653–660, jan. 2007.

BALLARIN, B. et al. Supported Gold Nanoparticles for Alcohols Oxidation in Continuous-Flow Heterogeneous Systems. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 6, p. 4746–4756, 5 jun. 2017.

BEHERA, G. C.; PARIDA, K. M. Liquid phase catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over vanadium phosphate catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 245–253, jan. 2012.

BENYOUNES, A. et al. Green alcohol oxidation on palladium catalysts supported on amphiphilic hybrid carbon nanotubes. **Catalysis Today**, v. 249, p. 137–144, jul. 2015.

BERZELIUS, J. J. Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle, und über das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlegierungen oder Platinerze. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 89, n. 8, p. 527–565, 1828.

BIHANI, M. et al. The magical but endangered metal: searching for sustainable palladium catalysis. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 11, p. 45–53, jun. 2018.

BIKAS, R. et al. The effects of halogen substituents on the catalytic oxidation of benzyl-alcohols in the presence of dinuclear oxidovanadium (IV) complex. **Inorganica Chimica Acta**, v. 466, p. 100–109, set. 2017.

BISHOP, P. T. et al. Effect of the preparation method of supported Au nanoparticles in the liquid phase oxidation of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 514, p. 267–275, 2015.

Capítulo 1

BORONAT, M. et al. Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 50–58, 14 fev. 2011.

BRUST, M. et al. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 7, p. 801–802, 1994.

CAMPISI, S. et al. Metal-Support Cooperative Effects in Au/VPO for the Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzyl Benzoate. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 299, 20 fev. 2019.

CAO, E. et al. Reaction and Raman spectroscopic studies of alcohol oxidation on gold–palladium catalysts in microstructured reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 2–3, p. 734–743, mar. 2011.

CASTRO, K. P. R. et al. Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol on a Strontium-Based Gold Material: Remarkable Intrinsic Basicity and Reusable Catalyst. **Catalysts**, v. 8, n. 2, p. 83, 15 fev. 2018.

CHAN-THAW, C.; SAVARA, A.; VILLA, A. Selective Benzyl Alcohol Oxidation over Pd Catalysts. **Catalysts**, v. 8, n. 10, p. 431, 30 set. 2018.

CHEN, J. et al. Size-Dependent Catalytic Activity of Supported Palladium Nanoparticles for Aerobic Oxidation of Alcohols. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 3, p. 453–464, 22 fev. 2008.

CHEN, Y. et al. Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol over Activated Carbon Supported Manganese and Vanadium Catalysts: Effect of Surface Oxygen-Containing Groups. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 1, p. 149–157, 22 jan. 2011.

CHOUDHARY, V. R. et al. A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst. **Green Chemistry**, 2005.

CLARKE, J. K. A. Selectivity in catalysis by alloys. **Chemical Reviews**, v. 75, n. 3, p. 291–305, jun. 1975.

COMOTTI, M. et al. The Catalytic Activity of Naked Gold Particles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 43, p. 5812–5815, 5 nov. 2004.

CONSTANTINOU, A. et al. Continuous Heterogeneously Catalyzed Oxidation of Benzyl Alcohol in a Ceramic Membrane Packed-Bed Reactor. **Organic Process Research and Development**, v. 19, n. 12, p. 1973–1979, 2015.

COSTA, V. V. et al. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 292, p. 148–156, ago. 2012.

DE ABREU, W. C. et al. Magnesium surface enrichment of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles immobilized with gold: reusable catalysts for green oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 8, n. 7, p. 3903–3909, 2018.

Capítulo 1

DE FREITAS, L. F. et al. An Overview of the Synthesis of Gold Nanoparticles Using Radiation Technologies. **Nanomaterials**, v. 8, n. 11, p. 1–23, 2018.

DELL'ANNA, M. M. et al. Oxidation of benzyl alcohols to aldehydes and ketones under air in water using a polymer supported palladium catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 386, p. 114–119, maio 2014.

DI SOMMA, I. et al. Kinetic modelling of benzyl alcohol selective oxidation in aqueous mixtures of nitric and sulfuric acids. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 738–744, 2017.

DIMITRATOS, N. et al. Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 113–121, 15 nov. 2006.

DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; HUTCHINGS, G. J. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles. **Chemical Science**, n. 3, p. 20–44, 2012.

ENACHE, D. I. Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts. **Science**, v. 311, n. 5759, p. 362–365, 20 jan. 2006.

ENACHE, D. I. et al. Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using titania-supported gold-palladium catalysts: Effect of Au–Pd ratio on catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 122, n. 3–4, p. 407–411, abr. 2007.

ESTRADA, M. et al. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in methanol solutions over Au nanoparticles: Mg(OH)₂ vs MgO as the support. **Applied Catalysis A: General**, v. 473, p. 96–103, 2014.

FANG, W. et al. Hydrotalcite-supported gold catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol: Studies on support and gold size effects. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 4, p. 1247–1256, 2011.

FAQEEH, A. J. et al. Nanosized samarium modified Au-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for oxidation of benzyl alcohol. **Molecular Catalysis**, v. 456, p. 10–21, set. 2018.

FARIA, L.; FILGUEIRAS, C. A CONTRIBUIÇÃO DO BRASIL PARA A DESCOBERTA DE UM NOVO ELEMENTO QUÍMICO – O PALÁDIO. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 580–594, 2019.

FERRI, D. et al. Discrimination of active palladium sites in catalytic liquid-phase oxidation of benzyl alcohol. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 46, p. 22982–22986, 2006.

FREESTONE, I. et al. The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, v. 40, n. 4, p. 270–277, 2008.

GALLEZOT, P. Selective oxidation with air on metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 37, n. 4, p. 405–418, 1997.

GALVANIN, F. et al. On the development of kinetic models for solvent-free benzyl alcohol oxidation over a gold-palladium catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 196–210, jun. 2018.

GUADIX-MONTERO, S. et al. Deactivation studies of bimetallic AuPd nanoparticles

Capítulo 1

supported on MgO during selective aerobic oxidation of alcohols. **Applied Catalysis A: General**, v. 546, p. 58–66, set. 2017.

GUALTEROS, J. A. D. et al. Synthesis of highly dispersed gold nanoparticles on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the solvent-free oxidation of benzyl alcohol under low metal loadings. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 1, p. 238–251, 22 jan. 2019.

GUO, H. et al. Gold-palladium supported on porous steel fiber matrix: Structured catalyst for benzyl alcohol oxidation and benzyl amine oxidation. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 13, p. 1260–1264, 2011.

GUO, Z. et al. Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol Driven by Visible Light on Gold Nanoparticles Supported on Hydrotalcite Modified by Nickel Ion. **Catalysts**, v. 6, n. 5, p. 64, 2016.

HACKETT, S. F. J. et al. High-activity, single-site mesoporous Pd/Al₂O₃ catalysts for selective aerobic oxidation of allylic alcohols. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, p. 8593–8596, 2007.

HAIDER, P. et al. Gold-catalyzed aerobic oxidation of benzyl alcohol: Effect of gold particle size on activity and selectivity in different solvents. **Catalysis Letters**, v. 15, n. 3–4, p. 169–176, 2008.

HARADA, T. et al. A simple method for preparing highly active palladium catalysts loaded on various carbon supports for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 268, n. 1–2, p. 59–64, 2007.

HARUTA, M. Nanoparticles Can Open a New World of Heterogeneous Catalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 1/2, p. 3–4, abr. 2003.

HE, Q. et al. Switching-off toluene formation in the solvent-free oxidation of benzyl alcohol using supported trimetallic Au-Pd-Pt nanoparticles. **Faraday Discussions**, v. 162, p. 365–378, 2013.

HE, Y. et al. Facile and surfactant-free synthesis of supported Pd nanoparticles on hydrotalcite for oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 5, p. 74907–74915, 2015.

HOU, W.; DEHM, N.; SCOTT, R. Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au, Pd, and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 253, n. 1, p. 22–27, 1 jan. 2008.

HRONEC, M.; CVENGROŠOVÁ, Z.; KIZLINK, J. Competitive oxidation of alcohols in aqueous phase using Pd/C catalyst. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 83, n. 1/2, p. 75–82, 1993.

ISHII, Y. et al. Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 53, n. 15, p. 3587–3593, jul. 1988.

JI, R. et al. Enhanced metal-support interactions between Pd NPs and ZrSBA-15 for efficient aerobic benzyl alcohol oxidation. **RSC Advances**, v. 6, p. 70424–70432, 2016.

Capítulo 1

KARIMI, B. et al. Highly efficient aerobic oxidation of alcohols using a recoverable catalyst: The role of mesoporous channels of SBA-15 in stabilizing palladium nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 118, p. 4894–4897, 2006.

KARIMI, B. et al. Palladium Nanoparticles Supported in the Nanospaces of Imidazolium-Based Bifunctional PMOs: The Role of Plugs in Selectivity Changeover in Aerobic Oxidation of Alcohols. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 4189–4200, 2 jul. 2015.

KRONBERG, B. I.; COATSWORTH, L. L.; USSELMAN, M. C. The Artifact as Historical Document Part 2: The Palladium and Rhodium of W. H. Wollaston. **Ambix**, v. 28, n. 1, p. 20–35, 18 mar. 1981.

KUMAR, A. et al. Synthesis, characterization, and reactivity of Au/MCM-41 catalysts prepared by homogeneous deposition–precipitation (HDP) method for vapor phase oxidation of benzyl alcohol. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 105–112, jan. 2015.

LI, F.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Size dependence in solvent-free aerobic oxidation of alcohols catalyzed by zeolite-supported palladium nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1–2, p. 217–226, 1 jan. 2008.

LI, L. et al. Origin of the high activity of Au/FeO_x for low-temperature CO oxidation: Direct evidence for a redox mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 90–100, mar. 2013.

LIU, C. H. et al. SBA-15-supported Pd catalysts: The effect of pretreatment conditions on particle size and its application to benzyl alcohol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 350, p. 21–29, 2017.

LIU, K. et al. Large size Pd NPs loaded on TiO₂ as efficient catalyst for the aerobic oxidation of alcohols to aldehydes. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 132–136, jan. 2015.

LOPEZ-SANCHEZ, J. A. et al. Au–Pd supported nanocrystals prepared by a sol immobilisation technique as catalysts for selective chemical synthesis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 14, p. 1921, 2008.

LU, Y.-M. et al. Palladium Nanoparticles Supported on Titanate Nanobelts for Solvent-Free Aerobic Oxidation of Alcohols. **ChemCatChem**, v. 7, n. 24, p. 4131–4136, dez. 2015.

LV, X. et al. Preparation of cyclonic Co₃O₄/Au/mesoporous SiO₂ catalysts with core–shell structure for solvent-free oxidation of benzyl alcohol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 102, p. 448–455, set. 2019.

MA, Z.; DAI, S. Development of novel supported gold catalysts: A materials perspective. **Nano Research**, v. 4, n. 1, p. 3–32, 12 jan. 2011.

MAHDAVI, V.; HASHEMINASAB, H. R. Vanadium phosphorus oxide catalyst promoted by cobalt doping for mild oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in the liquid phase. **Applied Catalysis A: General**, v. 482, p. 189–197, 2014.

MAITY, S. et al. Gold nanoparticles on mesoporous Cerium-Tin mixed oxide for aerobic oxidation of benzyl alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 418–419, p. 41–53, 2016.

Capítulo 1

MALLAT, T.; BAIKER, A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 6, p. 3037–3058, jun. 2004.

MANDAL, S.; CHOWDHURY, B. Solvent-free benzyl alcohol oxidation reaction over Sm-CeO₂ supported gold nanoparticle using tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as an oxidant. **Natural Resources & Engineering**, v. 1, n. 2, p. 43–50, 2017.

MARX, S.; BAIKER, A. Beneficial Interaction of Gold and Palladium in Bimetallic Catalysts for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 15, p. 6191–6201, 16 abr. 2009.

MAVLYANKARIEV, S. A. et al. Effect of Support and Promoter on Activity and Selectivity of Gold Nanoparticles in Propanol Synthesis from CO₂, C₂H₄, and H₂. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 3317–3325, 6 maio 2016.

MEENAKSHISUNDARAM, S. et al. Oxidation of alcohols using supported gold and gold-palladium nanoparticles. **Faraday Discuss.**, v. 145, p. 341–356, 2010.

MELO, I. E. M. S. et al. Au–Pd Selectivity- switchable Alcohol oxidation Catalyst: Controlling the Duality of the Mechanism using a Multivariate Approach. **ChemCatChem**, v. 11, n. 13, p. 3022–3034, 4 jul. 2019.

MENG, C. et al. Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol by homogeneous CuCl₂ solvent: A model system to explore the role of molecular oxygen. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3760–3766, 2015.

MOURA, E. M. de et al. Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 5, n. 20, p. 15035–15041, 2015.

NDOLOMINGO, M. J.; MEIJBOOM, R. Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over γ -Al₂O₃ supported copper and gold nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 398, p. 19–32, mar. 2017.

OLIVER-MESEGUER, J. et al. Small Gold Clusters Formed in Solution Give Reaction Turnover Numbers of 107 at Room Temperature. **Science**, v. 338, n. 6113, p. 1452–1455, 14 dez. 2012.

PEREIRA, L. N. S. et al. Gold Supported on Strontium Surface-Enriched CoFe₂O₄ Nanoparticles: a Strategy for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 6, p. 1317–1325, 2019.

PHILIP, A. et al. Gold nanoparticle-decorated halloysite nanotubes – Selective catalysts for benzyl alcohol oxidation. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 80–88, jul. 2017.

PORTA, F. et al. Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation. **Catalysis Today**, v. 61, n. 1–4, p. 165–172, ago. 2000.

PRATI, L. et al. Gold on carbon: one billion catalysts under a single label. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 9, p. 2969, 2012.

Capítulo 1

PRITCHARD, J. et al. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide and Benzyl Alcohol Oxidation Using Au–Pd Catalysts Prepared by Sol Immobilization †. **Langmuir**, v. 26, n. 21, p. 16568–16577, 2 nov. 2010.

QI, B. et al. Solvent-free aerobic oxidation of alcohols over palladium supported on MCM-41. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 370, p. 95–103, abr. 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116913000095>>.

SACHTLER, W. M. H.; SANTEN, R. A. Van. Surface Composition and Selectivity of Alloy Catalysts. In: **Advances in Catalysis**. p. 69–119.

SANKAR, M. et al. Controlling the Duality of the Mechanism in Liquid- Phase Oxidation of Benzyl Alcohol Catalysed by Supported Au–Pd Nanoparticles. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 23, p. 6524–6532, 27 maio 2011.

SAVARA, A. et al. Benzyl Alcohol Oxidation on Carbon-Supported Pd Nanoparticles: Elucidating the Reaction Mechanism. **ChemCatChem**, v. 6, n. 12, p. 3464–3473, dez. 2014.

SAVARA, A. et al. Microkinetic Modeling of Benzyl Alcohol Oxidation on Carbon-Supported Palladium Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 8, n. 15, p. 2482–2491, 8 ago. 2016.

SAVARA, A. et al. Molecular Origin of the Selectivity Differences between Palladium and Gold-Palladium in Benzyl Alcohol Oxidation: Different Oxygen Adsorption Properties. **ChemCatChem**, v. 9, n. 2, p. 253–257, 23 jan. 2017.

SCOTT, R. W. J. et al. Bimetallic Palladium–Gold Dendrimer-Encapsulated Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 47, p. 15583–15591, dez. 2004.

SERP, P.; FIGUEIREDO, J. L. **Carbon Materials for Catalysis**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

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

SILVA, T. A. G. et al. Volcano-like Behavior of Au-Pd Core-shell Nanoparticles in the Selective Oxidation of Alcohols. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 5766, 21 maio 2015.

SMIDT, J. et al. Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd. **Angewandte Chemie**, v. 71, n. 5, p. 176–182, 7 mar. 1959.

SUN, J. et al. Gold-catalyzed selectivity-switchable oxidation of benzyl alcohol in the presence of molecular oxygen. **Catalysis Communications**, v. 85, p. 70–74, 2016.

TIRUVALAM, R. C. et al. Aberration corrected analytical electron microscopy studies of sol-immobilized Au + Pd, Au{Pd} and Pd{Au} catalysts used for benzyl alcohol oxidation and hydrogen peroxide production. **Faraday Discussions**, v. 152, p. 63, 2011.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55, 1951.

Capítulo 1

VERMA, S. et al. Highly dispersed palladium nanoparticles grafted onto nanocrystalline starch for the oxidation of alcohols using molecular oxygen as an oxidant. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 32, p. 11522, 2013.

VIJAYA, J. J. et al. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by cobalt aluminate catalysis: A comparison of conventional and microwave methods. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2069–2080, 2014.

VILLA, A. et al. Pd on carbon nanotubes for liquid phase alcohol oxidation. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1–2, p. 8–15, fev. 2010.

VILLA, A. et al. New challenges in gold catalysis: bimetallic systems. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 1, p. 55–68, 2015.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science**. 2. ed. New York: Elsevier, 2006. v. 29

WANG, X. et al. Selective oxidation of alcohols to aldehydes and ketones over TiO₂-supported gold nanoparticles in supercritical carbon dioxide with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1–2, p. 86–90, out. 2008.

WANG, X. et al. Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation: Effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115–116, p. 7–15, abr. 2012.

WENG, Z. et al. Selective oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide over reaction-controlled phase-transfer catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 10, p. 1493–1496, out. 2007.

WILDE, C. A. et al. Novel rhodium on carbon catalysts for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde: A study of the modification of metal/support interactions by acid pre-treatments. **Applied Catalysis A: General**, v. 570, p. 271–282, jan. 2019.

WOLLASTON, W. H. XVII. On a new metal, found in crude platina. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 94, p. 419–430, jan. 1804.

WOLLASTON, W. H. On the Discovery of Palladium; with Observations on other Substances Found with Platina. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 4, p. 316–330, 1 jan. 1805.

WOLLASTON, W. H. X. On platina and native palladium from Brasil. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 99, p. 189–194, jan. 1809.

WU, G. et al. Palladium on graphene as efficient catalyst for solvent-free aerobic oxidation of aromatic alcohols: Role of graphene support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 177–185, jun. 2013.

WU, H.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Solvent-Free Aerobic Oxidation of Alcohols Catalyzed by an Efficient and Recyclable Palladium Heterogeneous Catalyst. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 347, n. 10, p. 1356–1360, ago. 2005.

XIE, S. et al. Enhancement in Aerobic Alcohol Oxidation Catalysis of Au₂₅ Clusters by Single

Capítulo 1

Pd Atom Doping. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 7, p. 1519–1523, 6 jul. 2012.

XU, J. et al. Palladium nanoparticles supported on mesoporous carbon nitride for efficiently selective oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 542, n. May, p. 380–388, 2017.

YAN, N.; XIAO, C.; KOU, Y. Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 9–10, p. 1179–1218, maio 2010.

YANG, X. et al. Aerobic oxidation of alcohols over Au/TiO₂: An insight on the promotion effect of water on the catalytic activity of Au/TiO₂. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 13, p. 2278–2281, 20 jul. 2008.

YANG, Z.-W. et al. Catalytic properties of palygorskite supported Ru and Pd for efficient oxidation of alcohols. **Catalysis Communications**, v. 65, p. 34–40, maio 2015.

YU, J. et al. Hydrotalcite-supported gold catalysts for a selective aerobic oxidation of benzyl alcohol driven by visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 128–136, dez. 2014.

YU, X. et al. Reduced graphene oxide supported Au nanoparticles as an efficient catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 450–455, set. 2013.

ZAMANI, F.; HOSSEINI, S. M. Palladium nanoparticles supported on Fe₃O₄/amino acid nanocomposite: Highly active magnetic catalyst for solvent-free aerobic oxidation of alcohols. **Catalysis Communications**, v. 43, p. 164–168, jan. 2014.

ZHAN, G. et al. Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with novel uncalcined bioreduction Au catalysts: High activity and durability. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 232–238, abr. 2012.

ZHAN, G. et al. Bimetallic Au–Pd/MgO as efficient catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol: A green bio-reducing preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 439–440, p. 179–186, out. 2012.

CAPÍTULO 2

Nanopartículas de ouro imobilizadas na superfície de
 CoFe_2O_4 enriquecidas com magnésio: catalisadores
reutilizáveis para oxidação verde de álcool benzílico

Nanopartículas de ouro imobilizadas na superfície de CoFe_2O_4 enriquecidas com magnésio: catalisadores reutilizáveis para oxidação verde de álcool benzílico

RESUMO

As nanopartículas de ouro mostraram excelente atividade para oxidação seletiva de álcoois. Tais sistemas catalíticos são altamente dependentes da ativação inicial dos substratos, que devem ocorrer na superfície dos catalisadores heterogêneos. Em muitos casos, é necessária a adição de material alcalino, embora a basicidade do suporte também possa ser de importância significativa. Aqui, exploramos a basicidade intrínseca dos enriquecimentos à base de magnésio nas nanopartículas magnéticas CoFe_2O_4 para a oxidação do álcool benzílico usando oxigênio molecular como oxidante. Os enriquecimentos de MgO e Mg(OH)_2 permitiram a impregnação de ouro, o que não era possível nas nanopartículas de CoFe_2O_4 pura. Os catalisadores $\text{Au/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Au/Mg(OH)}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ atingiram 42% e 18% de conversão, respectivamente sem utilização de base, em 2,5 horas e 2 bar de O_2 . Quando os catalisadores foram testados com quantidades sub-estequiométricas de base, tornaram-se mais ativos (> 70% de conversão) e estáveis em experiências de reciclagem sucessivas sem lixiviação de metais, nas mesmas condições de reação. Mostramos também as fases de óxidos dos enriquecimentos realizados com refinamentos de Rietveld assim como a fase de Mg(OH)_2 que interfere na atividade de materiais à base de MgO .

1. INTRODUÇÃO

A oxidação de álcoois para obter aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos é essencial para a química orgânica, uma vez que os derivados de compostos carbonílicos são muito importantes para pesquisa acadêmica e industrial (ABAD; CORMA; GARCÍA, 2008). Os sistemas catalíticos capazes de promover as oxidações seletivas ganharam atenção significativa nos últimos anos devido ao seu vasto potencial. A prova consiste no fato de que 50% da literatura publicada sobre nanopartículas de ouro (NPs) está relacionado as reações de oxidação (SHARMA; KAUR; SHAH, 2016). Embora tenham sido propostos numerosos catalisadores baseados principalmente em paládio e platina, Au NPs mostram, em sistemas alcalinos, melhor seletividade do que outros metais nas oxidações de álcool (ABAD; CORMA; GARCÍA, 2008; DELLA PINA et al., 2008; LU et al., 2013; ZHANG et al., 2015; SUN et al., 2017).

Capítulo 2

Estudos sistemáticos sobre a natureza do suporte, o tamanho da nanopartícula de ouro, as condições de preparação do catalisador e o precursor de metais contribuem para a obtenção de catalisadores mais eficientes (HUTCHINGS; BRUST; SCHMIDBAUR, 2008; OKUMURA et al., 2015). Algumas ideias propostas abordam as diferenças de reatividade considerando os passos do mecanismo para a oxidação de álcoois: formação de alcóxido metálico, β -eliminação e formação de hidreto metálico, com uma subsequente regeneração do catalisador (ZOPE et al., 2010; DAVIS; IDE; DAVIS, 2013). Em fase aquosa, uma solução básica induz a desprotonação inicial do álcool para formar um intermediário alcóxi, porém em condições sem solvente o suporte e/ou a base devem atuar sobre a ativação do álcool na superfície do catalisador (TSUNOYAMA et al., 2005; FERRAZ et al., 2016).

Os principais papéis do suporte do catalisador são atribuídos à estabilização dos componentes ativos, à dispersão do metal e ao aumento da área superficial, efeitos transportadores, rugosidade e basicidade intrínseca, sendo este último altamente interessante para a oxidação de álcoois. Modelos carga-densidade prever a força de sítios básicos do oxigênio Lewis sobre os óxidos de metais alcalino-terrosos sendo $O_2 > OH > H_2O > H_3O^+$ (HARUTA, 2003; BORONAT et al., 2011; COSTA et al., 2012). Essa tendência é importante, uma vez que a escolha de um suporte catalítico pode influenciar sua atividade e seletividade. Óxido de magnésio e hidróxido de magnésio são exemplos de suportes importantes utilizados para a oxidação do álcool sem adição de bases (BORONAT et al., 2011; CHOUDHARY; DUMBRE, 2011; COSTA et al., 2012). No entanto, há uma falta de estudos que realizam uma comparação real entre eles, com ou sem adição de base extra, já que a basicidade pode não ser o efeito proeminente. Além disso, a associação de óxidos e NPs magnéticas permite a preparação de nanomateriais multifuncionais que podem ser facilmente coletados do meio de reação após magnetização externa (ZHU; DIAO, 2011; ZHU et al., 2013; ROSSI et al., 2014).

Nosso grupo de pesquisa publicou uma magnetita mista Au/MgO/MgFe₂O₄ muito ativa e reciclável para a oxidação do álcool benzílico que foi capaz de reagir com ou sem adição de base adicional, onde foi discutido o importante papel que a base teve em sua estabilidade (MOURA et al., 2015). Novas possibilidades de sínteses de catalisadores com diferentes suportes magnéticos são interessantes e permitem avaliar especificamente os enriquecimentos realizados, mesmo quando os cátions utilizados para a produção de suporte magnético não apresentam basicidade. Nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) não são muito utilizadas para reações de oxidação de álcool catalisadas pelo ouro, embora apresente notável estabilidade

Capítulo 2

ao ar (até 1000 °C), e não é visto nas nanopartículas de Fe₃O₄, a menos que algum procedimento adicional seja realizado (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004; AYYAPPAN et al., 2011).

Tendo em vista nossos estudos prévios no campo da separação magnética e dos catalisadores à base de ouro para a oxidação de álcool benzílico sem solvente. Foram investigados suportes de CoFe₂O₄ com diferentes enriquecimentos de superfície de magnésio para compreender como a basicidade da superfície influencia as reações catalíticas. Nosso objetivo aqui foi estudar o efeito sobre a catálise após enriquecimentos de MgO e Mg(OH)₂, usando oxigênio molecular como oxidante e seu resultado de indução na oxidação, com ou sem adição de base extra. Também estudamos o potencial de reciclagem dos catalisadores preparados.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Síntese da CoFe₂O₄

As NPs de ferrita de cobalto foram preparados por um método de co-precipitação (ROSSI et al., 2007). Num procedimento típico, duas soluções aquosas de CoCl₂·6H₂O (2,5 mL, 4,1 mmol, diluído em uma solução aquosa de 2 mol L⁻¹ de HCl) e FeCl₃·6H₂O (5 mL, 8,2 mmol) foram misturados e adicionados a 125 mL de uma solução de hidróxido de amônia (0,7 mol L⁻¹) sob agitação vigorosa (1000 rpm, Arec X, Velp Científica). Um precipitado preto imediatamente foi formado. Após uma agitação de 2 horas, o produto foi recolhido com um ímã permanente (ímã de neodímio) e o sobrenadante foi removido. O sólido foi lavado três vezes com água quente (200 mL, 80 °C) e uma vez com acetona (100 mL) antes da secagem em estufa a 80 °C. Em seguida, o material foi calcinado num forno de mufla ao ar a 800 °C durante 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.2. Síntese dos suportes MgO/CoFe₂O₄ e Mg(OH)₂/CoFe₂O₄

Os enriquecimentos da CoFe₂O₄ com MgO e Mg(OH)₂ (ambos comercialmente adquiridos) foram realizados por um método de impregnação (MOURA et al., 2015). CoFe₂O₄ e Mg(OH)₂ foram misturados numa proporção em massa de 1:5 em água sob agitação (1000 rpm) durante 24 horas. Em seguida, o material foi seco num forno a 100 °C durante 12 horas. O mesmo procedimento foi realizado para o enriquecimento de MgO, no entanto, em vez de água, a acetona foi utilizada no procedimento.

Capítulo 2

2.3. Síntese dos catalisadores Au/MgO/CoFe₂O₄ e Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄

Os catalisadores suportados em ouro foram sintetizados usando um método de imobilização modificado descrito em outro lugar (MIEDZIAK et al., 2011). Para a síntese, 1,80 mL de uma solução aquosa de 2% em peso de álcool polivinílico (PVA, 36 mg) foi adicionado sob agitação vigorosa a uma solução aquosa de HAuCl₄ (172,5 mg, 300 mL). Depois de uma adição gota a gota de 7,65 mL de NaBH₄ (0,1 mol L⁻¹), a redução de metal foi conseguida, transformando a solução em uma cor roxa escura. Depois disso, a solução foi agitada durante mais 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 1,5 g de um dos suportes ao sol e agitou-se durante três horas à temperatura ambiente. O sólido foi separado magneticamente com um ímã permanente e lavou-se três vezes com água quente (200 mL, 80 °C) e uma vez com acetona (100 mL) antes da secagem em estufa a 80 °C durante 12 horas.

2.4. Reações catalíticas

As reações de oxidação foram realizadas em reator de vidro do tipo Fischer-Porter de 100 mL a 2 bar de O₂ e 100 °C. Numa reação típica, o reator foi carregado com o catalisador (4,1 μmol de Au) e álcool benzílico (9,6 mmol) sob agitação magnética. A temperatura e a agitação foram mantidas por uma placa agitadora conectada a um controlador digital (Arec X, Velp Scientifica). Geralmente, o tempo de reação era de 2,5 h, exceto quando modificado. No final da reação, o catalisador foi recuperado colocando um ímã permanente na parede do reator. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (GC) usando p-xileno como padrão. O catalisador foi utilizado várias vezes e lavou-se com CH₂Cl₂, antes de cada reciclagem.

2.5. Caracterizações

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas usando os microscópios JEOL JEM 2100 (operando a 110 kV) e Tecnai G2 (operando a 200 kV). As amostras para MET foram preparadas gotejando uma suspensão de isopropanol das amostras sobre uma grade de cobre revestida de carbono, seguida por secagem sob condições ambientais. A Espectroscopia de Absorção Atômica de Forno (FAAS) foi realizada usando um equipamento Shimadzu AA-6300. As áreas de superfície BET e BJH e a distribuição do tamanho dos poros nos materiais foram obtidas em um equipamento Quantachrome Novawin por fisissorção de N₂ em 350 °C. As caracterizações magnéticas foram realizadas usando um magnetômetro de

Capítulo 2

amostra vibratório EZ9 MicroSense (VSM) à temperatura ambiente com um campo magnético circular entre -22 kOe e +22 kOe. Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos usando um equipamento Bruker D8 Advance usando radiação monocromática de Cu K α ($\lambda = 1.54056$ Å) e monocromador de grafite. A tensão do tubo de emissão de cobre foi de 40 kV e a corrente de filamento era de 40 mA, 2θ variando de 10° a 90° com passo de $0,02^\circ$ e tempo de medição de 5s por passo. A identificação da composição das fases foi realizada pelo refinamento Rietveld usando o software GSAS EXPGUI 2012. A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi realizada em um sistema SciNA Omicron ESCA + equipado com um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios X monocromada XM 1000 em Al K α (1486,7 eV). A fonte de raios-X foi utilizada com uma potência de 280 W e o espectrômetro trabalhou em um modo de energia de passagem constante de 50 eV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A separação magnética surgiu como uma rota de remoção do catalisador, sendo altamente eficiente em comparação com outras operações de separação. Um método de coprecipitação utilizando Fe³⁺ e Co²⁺ em condições alcalinas foi a escolha para a síntese das partículas magnéticas aqui estudadas. Este procedimento simples e ambiental correto é o mais utilizado para a síntese de CoFe₂O₄ NPs, embora sejam obtidas nanopartículas polidispersas. Geralmente, no entanto, o material final possui propriedades magnéticas satisfatórias (HOUSHIAR et al., 2014). Os compostos inorgânicos, como os utilizados nesse estudo - MgO e Mg(OH)₂ - são amplamente empregados em catálise e podem estar associados a NPs magnéticos. MOURA et al., (2015) demonstrou que o MgFe₂O₄ com ou sem enriquecimento de MgO foi eficientemente impregnado com Au NPs estabilizados com PVA, possibilitando estudos de atividades catalíticas para ambos os sistemas. No entanto, a absorção de Au NPs em CoFe₂O₄ só foi possível com os enxertos de óxido/hidróxido. Portanto, após as alterações da CoFe₂O₄, as NPs de ouro foram imobilizadas por um método de impregnação por via úmida usando Au NPs estabilizados com PVA. Para garantir que a impregnação ou o enriquecimento total da CoFe₂O₄ com os óxidos, bem como a imobilização do ouro, tem pouco ou nenhum impacto na propriedade magnética da ferrita, medições de magnetização em função do campo magnético aplicado, M(H), foram realizadas (Figura 1). Os bordos de histerese característicos dos materiais foram obtidos para campo magnético aplicado variando de +22 kOe a -22 KOe.

Como primeira visão, pode-se notar que as NPs de CoFe₂O₄ exibem ciclos de histerese com forma semelhante nas três medições realizadas (CoFe₂O₄, MgO/CoFe₂O₄,

Capítulo 2

Mg(OH)₂/CoFe₂O₄). A amostra CoFe₂O₄ impregnada com MgO apresentou uma magnetização de saturação (sob o campo magnético máximo utilizado para as medições) de 27,5 emu g⁻¹ e o sólido carregado com Mg(OH)₂ apresentou 12,2 emu g⁻¹. Embora estes valores sejam menores do que os observados para CoFe₂O₄ pura (55,7 emu g⁻¹), os sólidos ainda podem ser separados eficientemente do meio de reação após a magnetização com um ímã permanente de Nd₂F₁₄B, conforme observado nas experiências de reciclagem. A resposta magnética de ambos os suportes enriquecidos é basicamente a mesma observada para a ferrita de cobalto. Os procedimentos de preparação de catalisadores afetaram o sinal magnético máximo ($M_{H_{\max}}$) quando comparados com o suporte sem modificação: MgO/CoFe₂O₄ ($M_{H_{\max}} \approx 27,2$ emu g⁻¹) e Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ ($M_{H_{\max}} \approx 12,57$ emu g⁻¹) diminuiu duas vezes e cinco vezes, respectivamente, ao compará-las a CoFe₂O₄ pura (56.90 emu g⁻¹). As reduções são esperadas uma vez que a relação molar óxido/CoFe₂O₄ foi 5:1 em ambas as amostras. Mais uma vez, a prova de que as propriedades magnéticas não são afetadas pelo uso dos óxidos pode ser vista pela magnetização remanescente ($M_R/M_{H_{\max}}$), que era praticamente o mesmo valor para os três casos. A coercividade de campo varia ligeiramente com os procedimentos de imobilização realizados: 510, 564 e 560 Oe para CoFe₂O₄, MgO/CoFe₂O₄, Mg(OH)₂/CoFe₂O₄, respectivamente.

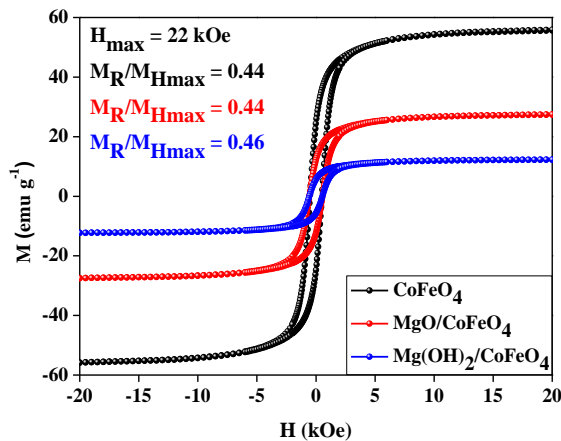


Figura 1. Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para CoFe₂O₄ pura, MgO/CoFe₂O₄, Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ à temperatura ambiente.

Uma vez que os procedimentos de síntese utilizam a água para a impregnação de Au NPs, é essencial quantificar a quantidade de fases cristalinas dos materiais a base de magnésio impregnados nas CoFe₂O₄. Sabe-se que o MgO pode ser convertida em Mg(OH)₂ na presença de água (RADHA; KAMATH; SUBBANNA, 2003), portanto, qualquer singularidade catalítica

Capítulo 2

pode ser melhor explicada possuindo esses dados. A composição de fase dos suportes preparados foi obtida pelo refinamento Rietveld. A Figura 2a mostra o difratograma da amostra Au/MgO/CoFe₂O₄. O padrão de difração indexou três fases cristalinas: CoFe₂O₄ (ICSD 109045), MgO (ICSD 31051) e Mg(OH)₂ (ICSD 34401). Os dados obtidos resultaram em uma fase majoritária composta de MgO cúbico (61%). As fases remanescente foram Mg(OH)₂ trigonal (33%) e CoFe₂O₄ cúbico (6%). Para a amostra Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ (Figura 2b), a fase principal foi Mg(OH)₂ cúbico (92%) e a fase restante foi de CoFe₂O₄ trigonal (8%). Para ambas as amostras, devido à pequena quantidade de ouro no suporte, não foi observada nenhuma fase Au. A baixa concentração de Au NPs (2% em peso para ambos os catalisadores, foi determinada por FAAS, Tabela 2) também prejudicou a definição de tamanho por DRX; No entanto, as análises de MET mostraram claramente Au NPs bem dispersas em ambos os suportes (Figura 3). Basicamente, ambos os catalisadores apresentam o mesmo tamanho de NPs e distribuição de tamanho muito pequena, provavelmente porque as sínteses usam uma abordagem coloidal pré-formada eficiente. O diâmetro médio nas Au NPs no catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ foi de $2,09 \pm 0,01$ nm e para o Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ foi de $2,31 \pm 0,09$ nm.

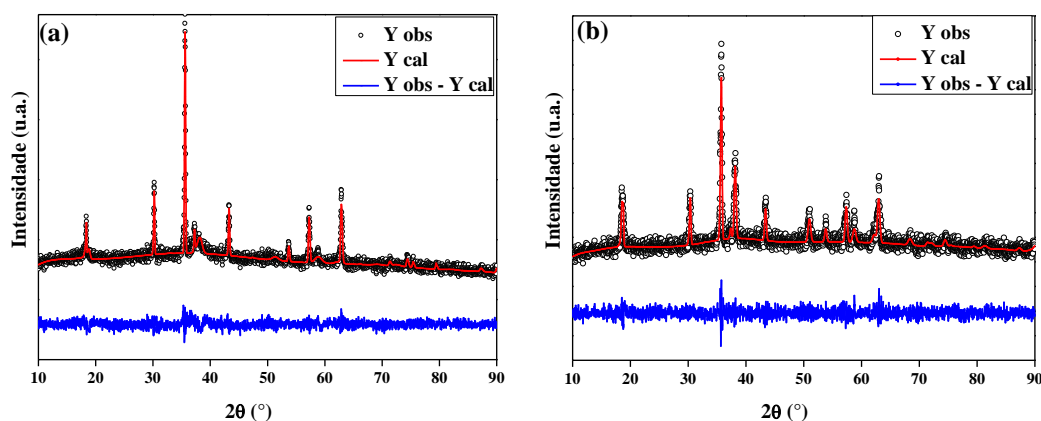


Figura 2. Gráfico de refinamento de Rietveld para os catalisadores (a) Au/MgO/CoFe₂O₄ e (b) Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄, mostrando o padrão observado, calculado e diferencial.

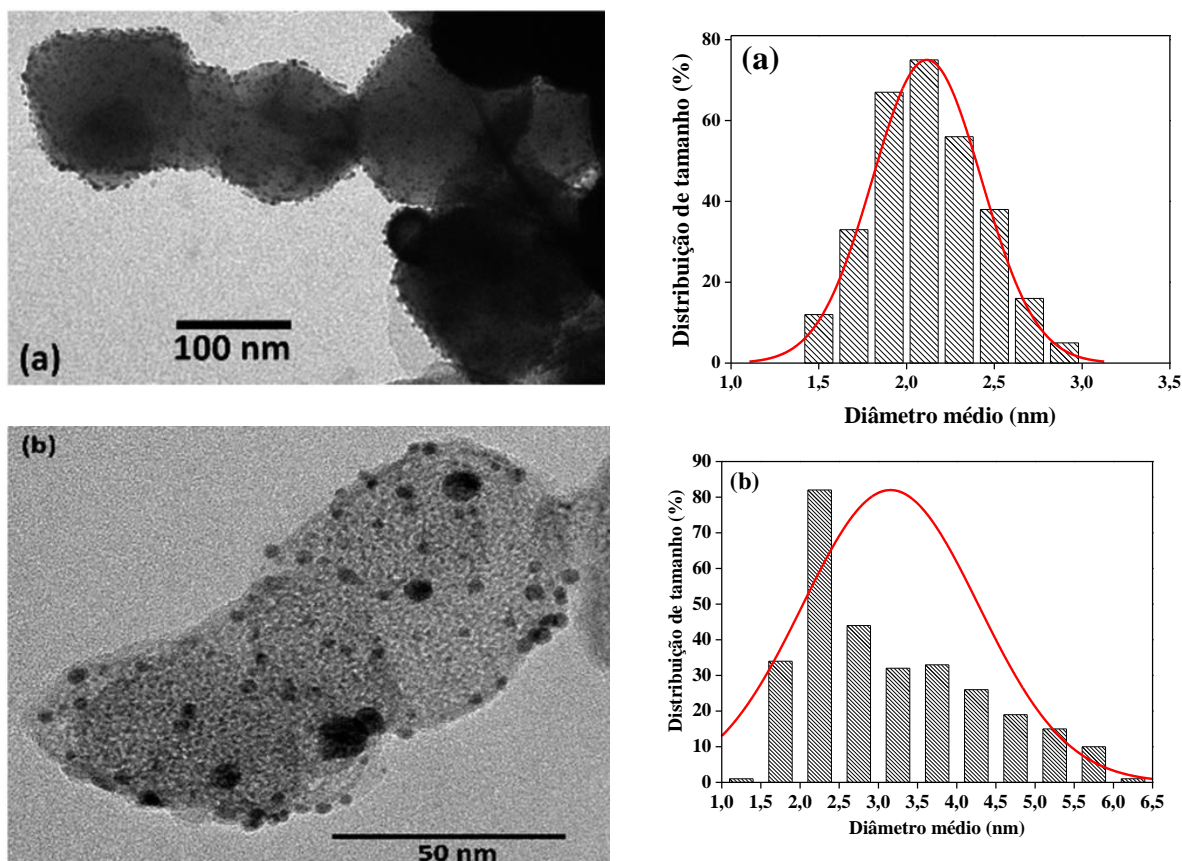


Figura 3. Imagens de MET dos catalisadores (a) Au/MgO/CoFe₂O₄ e (b) Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ e os histogramas de distribuição de tamanho correspondentes.

Embora a informação relacionada aos enriquecimentos de magnésio tenha sido realizada pelo refinamento Rietveld, o ouro não foi observado pela técnica. Assim, as composições químicas de superfície dos catalisadores foram analisadas por XPS com foco nos estados químicos das espécies Au. A Figura 4 apresenta os espectros para Mg 2s e Au 4f. Existe uma sobreposição de picos de Au com os picos de Mg de alta intensidade, no entanto o procedimento de desconvolução realizado mostrou dois componentes de rotação de órbita de dupletes de Au 4f, separados por 4,33 eV (Au/MgO/CoFe₂O₄, Figura 4a) e 3,70 eV (Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄, Figura 4b). Estes dois estados (Au 4f_{7/2} e Au 4f_{5/2}) são consistentes com as espécies Au(0) (LOVE et al., 2005). Os estados desconvoluídos não apresentaram quantidades residuais de Au(I), mas os cátions não podem ser completamente excluídos. As variações de intensidade de picos das espécies Au e Mg sugerem que o teor de ouro é diferente nas amostras, no entanto, a análise FAAS confirmou 2% em peso para ambos os catalisadores. A diferença pode ser explicada por algum tipo de aglomeração de Au NPs na área analisada.

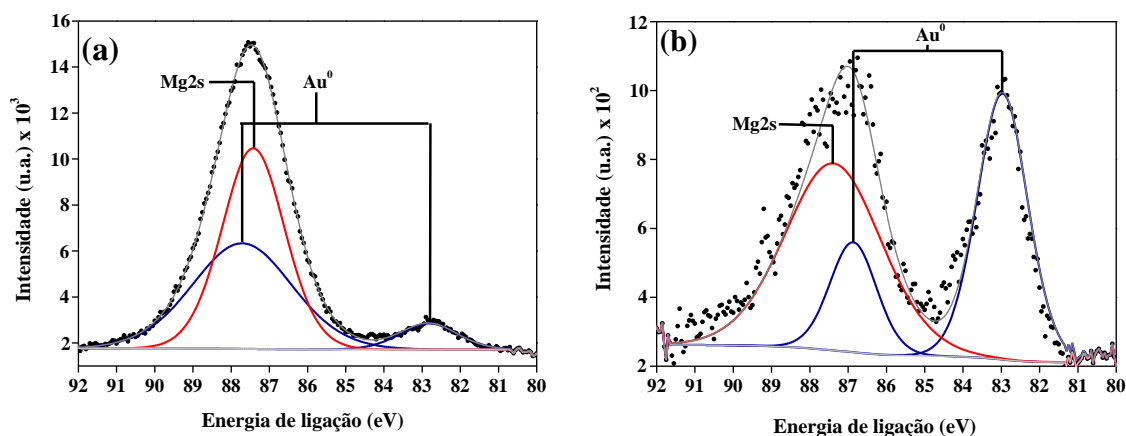


Figura 4. Espectros de XPS dos catalisadores (a) Au/MgO/CoFe₂O₄ e (b) Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄. O Mg 2s é representado pela linha vermelha e o Au 4f é representado pela linha azul.

Os catalisadores Au/MgO/CoFe₂O₄ e Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ foram aplicados na oxidação de álcool benzílico sem solvente e base adicional. Os resultados são relatados na Tabela 1. Ambos os suportes utilizados para os estudos não apresentaram atividade para a reação proposta (reação 1 e 2). No entanto, a imobilização das Au NPs sobre eles forneceu catalisadores capazes de oxidar álcool benzílico sem base adicional. Basicamente, a basicidade intrínseca dos materiais foi suficiente para promover tais reações a 2 bar de O₂. Previsivelmente, o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ (reação 3) foi mais ativo do que o catalisador Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ (reação 4), uma vez que o primeiro possui uma fase maioritária composta por MgO, que apresenta uma força de basicidade maior do que o outro material, com 98% de Mg(OH)₂ (CORMA; IBORRA, 2006). Além disso, a superfície de MgO tem uma capacidade muito maior de adsorver e ativar o substrato durante o processo de oxidação (ESTRADA et al., 2014). A seletividade também está de acordo com o esperado, uma vez que quanto menor a basicidade, menor a tendência para formar ácido benzoico (SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013). Portanto, o Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ tem uma maior seletividade para o benzaldeído do que o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄. Costa *et al.* (2012) realizou oxidação do álcool benzílico com catalisador Au/MgO, em condições mais severas e obteve apenas 15% de conversão após 4 horas, mostrando que o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ apresenta maior atividade. Aumentar a pressão de reação de 2 a 4 bar de O₂ não teve efeito sobre a atividade catalítica. Diminuindo para 1 bar, os catalisadores alcançaram atividades similares, sem modificação significativa de seletividade.

Capítulo 2

Tabela 1. Reação de oxidação do álcool benzílico sem solvente e base adicional.

Reação	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Benzaldeído	Ácido benzoico
1	MgO/CoFe ₂ O ₄	0	-	-
2	Mg(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	0	-	-
3	Au/MgO/CoFe ₂ O ₄	42	62	38
4	Au/Mg(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	18	73	27

^aCondições reacionais (sem solvente): 9,6 mmol de álcool benzílico, 4,1 μmol de Au (catalisador), 2 bar de O₂ e 2,5 horas.

A atividade mais baixa do catalisador Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ pode também estar associada à sua porosidade e área de superfície. Para tais conclusões, as características de textura de ambos os catalisadores foram medidas pela técnica de fisissorção de N₂ (Figura 5). Os catalisadores Au/MgO/CoFe₂O₄ (tipo isotérmico IV) e Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ (tipo isotérmico III) apresentaram valores de superfície específica iguais a 102 e 44 m² g⁻¹, respectivamente (Tabela 2). O diâmetro e volume dos poros do material com MgO/CoFe₂O₄ são maiores quando comparado ao catalisador com Mg(OH)₂/CoFe₂O₄. Esses valores estão de acordo com os reportados na literatura e ao considerarmos a boa dispersão das nanopartículas de ouro em ambos os suportes, como mostrado na Figura 3, podemos supor que as conversões mais baixas ao usar o hidróxido de magnésio é devido os valores superficiais inferiores (VARGAS et al., 2016).

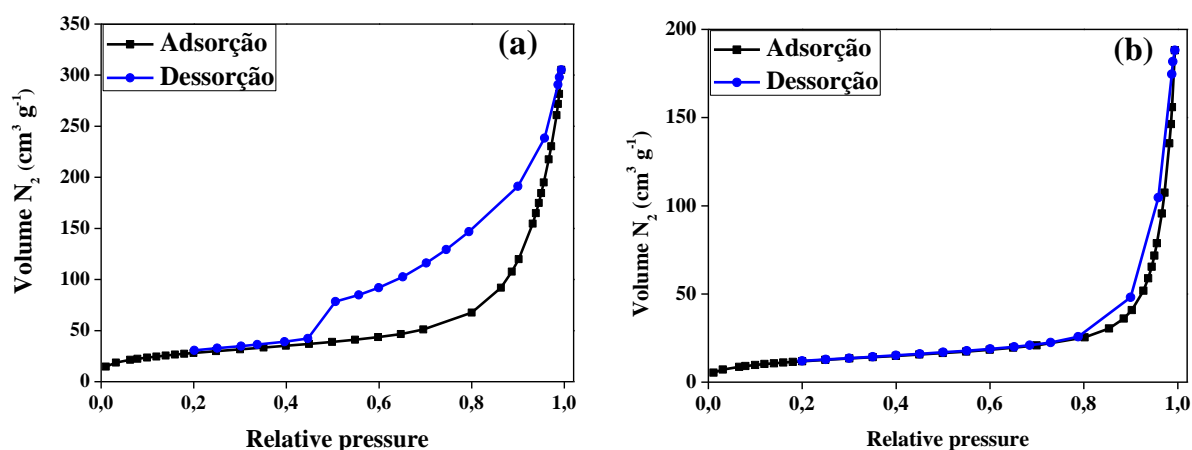


Figura 5. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ para os catalisadores (a) Au/MgO/CoFe₂O₄ e (b) Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄.

Capítulo 2

Tabela 2. Análise Química e propriedades superficiais dos catalisadores medidas por fisissorção de N₂.

Catalisador	Au (%)	ASE (m ² g ⁻¹)	d _{poro} (Å)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)
Au/MgO/CoFe ₂ O ₄	2,0	102	83	0,46
Au/Mg(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	2,0	44	28	0,28

ASE: área superficial específica; d_{poro}: diâmetro de poro; V_{poro}: volume de poro.

Estudos adicionais sobre a oxidação de álcool benzílico foram realizados usando bases como promotores da reação (Tabela 3) em condições sub-estequiométricas. Para o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄, a adição de base promoveu um aumento na atividade catalítica, no entanto, nenhum efeito proeminente sobre a conversão foi observado quando se usou KOH (reação 5). Em 2,5 h, obteve-se 50% da conversão, enquanto a experiência sem base atingiu 42% da transformação do álcool. A seletividade para o ácido benzoico foi maior para a experiência de adição de KOH, conforme esperado, uma vez que a base induziria a oxidação completa do substrato. O mesmo efeito de seletividade foi observado para o material Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄, ou seja, maior produção de ácido benzoico (reação 6) quando comparada às reações de condição sem base (reação 4, Tabela 2). No entanto, pode-se observar uma atividade catalítica crescente, quando comparado a reação sem base onde obtivemos 18% de conversão, pois a adição de KOH fez a reação avançar para 54% da conversão. A adição de K₂CO₃ promoveu aumento notável da conversão para ambos os catalisadores (reações 7 e 8), sendo mais ativo no sistema Au/MgO/CoFe₂O₄. As conversões para Au/MgO/CoFe₂O₄ e Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ foram 86% e 77%, respectivamente. A seletividade para o ácido benzoico foi a mais alta alcançada e é bastante similar para os materiais.

Na tentativa de estudar a influência de Mg(OH)₂ no catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄, realizou-se uma reação com esta adição de base na mesma quantidade dos outros promotores anteriores (reação 9). O catalisador apresentou resultados semelhantes ao observado sem adição de base (reação 3, Tabela 2). O motivo disso pode ser a forte basicidade do MgO comparado ao Mg(OH)₂, que mostrou uma menor promoção de atividade antes, quando usado como enriquecimento catalítico. Ferraz *et al.* (2016) racionalizou que em fases não aquosas, o promotor de suporte ou reação deve atuar sobre a superfície do catalisador, diferente da solução básica aquosa, que favorece a desprotonação inicial do álcool. Assim, a interação mais eficiente

Capítulo 2

com a superfície foi realizada pelo K_2CO_3 , que associou a basicidade maior intrínseca de MgO (em Au/MgO/CoFe₂O₄) atingindo a melhor atividade nas condições de reação escolhidas.

Tabela 3. Reação de oxidação do álcool benzílico com adição de base e utilizando os catalisadores Au/MgO/CoFe₂O₄ e Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄.^a

Reação	Catalisador	Base adicionada	Conversão (%)	Seletividade (%)	
				Benzaldeído	Ácido benzoico
5	Au/MgO/CoFe ₂ O ₄	KOH	50	47	53
6	Au/Mg(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	KOH	54	52	48
7	Au/MgO/CoFe ₂ O ₄	K ₂ CO ₃	86	19	81
8	Au/Mg(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	K ₂ CO ₃	77	24	76
9	Au/MgO/CoFe ₂ O ₄	Mg(OH) ₂	46	78	22

^aCondições reacionais (sem solvente): 9,6 mmol de álcool benzílico, 4,1 μmol de Au (catalisador), 0,33 mmol de base, 2 bar de O₂ e 2,5 horas.

O perfil de conversão versus tempo da reação realizada com o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ promovido por K₂CO₃ é apresentado na Figura 6a. A conversão do álcool benzílico foi monitorada durante um período de 24 horas. O aumento da conversão é pronunciado intensamente nas primeiras 2,5 horas de reação e se tornou moderado até 24 horas. Basicamente, após 2,5 horas foi observado um ligeiro aumento (2%) até 12 horas. E ao final das 24 horas o aumento da conversão foi de 5%. O mesmo perfil foi observado para o catalisador Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ (Figura 6b), variando evidentemente, as conversões obtidas. A seletividade para ambos os sistemas foi essencialmente a mesma após o quase-platô de atividade observado.

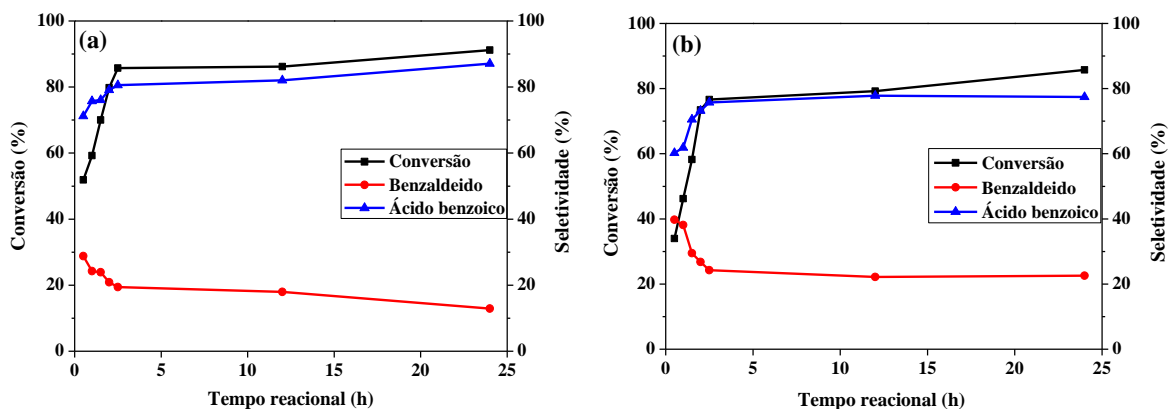


Figura 6. Influência do tempo de reação na conversão e seletividade oxidativa do álcool benzílico sobre os catalisadores (a) Au/MgO/CoFe₂O₄ e (b) Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄.

As estabilidades dos catalisadores foram avaliadas utilizando as mesmas condições de reação e K₂CO₃ como promotor. Os catalisadores foram avaliados em cinco reações sucessivas com a mesma quantidade de base para cada ciclo. Como mostrado na Figura 7, ambos os catalisadores apresentaram alta estabilidade nos testes de reciclagem, mantendo sua seletividade. O catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ (Figura 7a) apresentou uma queda na conversão - aproximadamente 10% - mostrando a possibilidade de ser ainda usado várias vezes. O catalisador Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ (Figura 7b) exibiu uma perda de atividade catalítica perto de 6%. Nenhuma lixiviação de Au foi observada em ambos os sistemas após cada corrida, como atestado por FAAS. Considerando a estabilidade dos sistemas propostos e suas sínteses fáceis, a utilização de apenas 0,33 mols de base é uma vantagem, mesmo com as pequenas desativações, como observado.

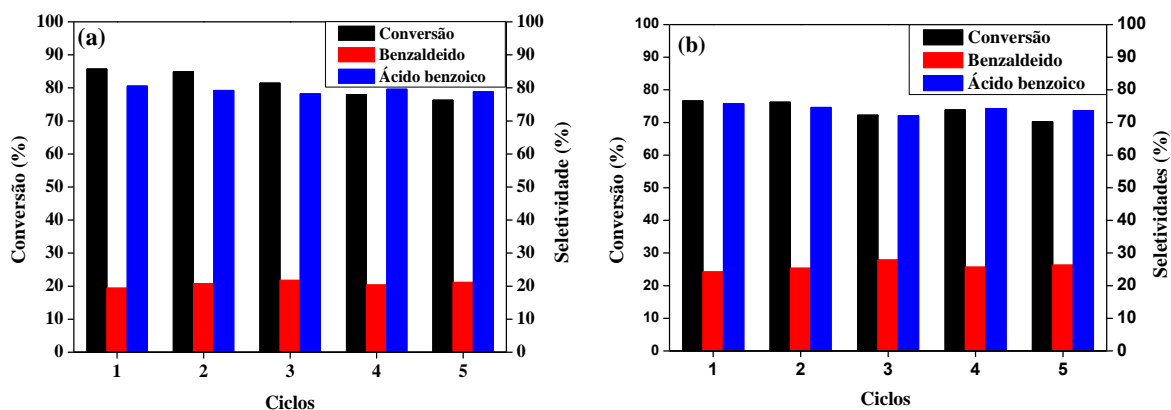


Figura 7. Teste de reciclagem dos catalisadores (a) Au/MgO/CoFe₂O₄ e (b) Au/Mg(OH)₂/CoFe₂O₄ na oxidação do álcool benzílico.

4. CONCLUSÃO

Os catalisadores heterogêneos a base de ouro foram eficazes para a oxidação aeróbia de álcool benzílico. O suporte magnético CoFe_2O_4 apresentou alta magnetização, que atendia às nossas expectativas de separação do catalisador do meio de reação. Os enriquecimentos de MgO ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ realizados nos CoFe_2O_4 foram essenciais para a síntese do catalisador, uma vez que, sem sua modificação não foi possível a impregnação de Au NPs. Além disso, a basicidade intrínseca dos compostos de magnésio permitiu a reação prosseguir sem adição de base. Os catalisadores $\text{Au/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Au/Mg}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ atingiram 42% e 18% de conversão, respectivamente, sem utilização de base, em 2,5 horas e 2 bar de O_2 , mostrando as diferenças na basicidade entre o óxido e o hidróxido. A adição de uma quantidade sub-estequiométrica de K_2CO_3 promoveu a melhoria da atividade catalítica, chegando a conversões reacionais próximas de 80%. A seletividade mudou para a produção de ácido benzoico (> 70%) e os catalisadores conseguiram reagir em ciclos sucessivos sem lixiviação Au e perda significativa de atividade. Para os sistemas desenvolvidos, com adição de base, a escolha entre MgO ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, apesar de apresentar alguma diferença na atividade, não foi expressiva.

Capítulo 2

5. Referências bibliográficas

ABAD, A.; CORMA, A.; GARCÍA, H. Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 1, p. 212–222, jan. 2008.

AYYAPPAN, S. et al. High temperature stability of surfactant capped CoFe_2O_4 nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 3, p. 1300–1306, 2011.

BORONAT, M. et al. Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 50–58, 14 fev. 2011.

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

CORMA, A.; IBORRA, S. Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions. **Advances in Catalysis**, v. 49, p. 239–302, 2006.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. Electronic, Electrical and Magnetic Properties and Colour. In: **The Iron Oxides**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. p. 111–137.

COSTA, V. V. et al. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 292, p. 148–156, ago. 2012.

DAVIS, S. E.; IDE, M. S.; DAVIS, R. J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. **Green Chem.**, v. 15, n. 1, p. 17–45, 2013.

DELLA PINA, C. et al. Selective oxidation using gold. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 2077, 2008.

ESTRADA, M. et al. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in methanol solutions over Au nanoparticles: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vs MgO as the support. **Applied Catalysis A: General**, v. 473, p. 96–103, 2014.

FERRAZ, C. P. et al. Oxidation of benzyl alcohol catalyzed by gold nanoparticles under alkaline conditions: Weak vs. strong bases. **RSC Advances**, v. 6, n. 30, p. 25279–25285, 2016.

HARUTA, M. Nanoparticles Can Open a New World of Heterogeneous Catalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 1/2, p. 3–4, abr. 2003.

HOUSHIAR, M. et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43–48, dez. 2014.

HUTCHINGS, G. J.; BRUST, M.; SCHMIDBAUR, H. Gold—an introductory perspective.

Capítulo 2

Chemical Society Reviews, v. 37, n. 9, p. 1759, 2008.

LOVE, C. S. et al. Synthesis of gold nanoparticles within a supramolecular gel-phase network. **Chemical Communications**, n. 15, p. 1971, 2005.

LU, T. et al. Aerobic oxidation of primary aliphatic alcohols over bismuth oxide supported platinum catalysts in water. **Green Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 2215, 2013.

MIEDZIAK, P. J. et al. Oxidation of benzyl alcohol using supported gold-palladium nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 47–54, 2011.

MOURA, E. M. de et al. Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 5, n. 20, p. 15035–15041, 2015.

OKUMURA, M. et al. A Career in Catalysis: Masatake Haruta. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4699–4707, 7 ago. 2015.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N. Disorder in layered hydroxides: Synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)₂. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 5, p. 731–740, 2003.

ROSSI, L. M. et al. A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, p. 139–144, 10 out. 2007.

ROSSI, L. M. et al. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 2906, 2014.

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

SILVA, T. A. G.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Magnetically recoverable AuPd nanoparticles prepared by a coordination capture method as a reusable catalyst for green oxidation of benzyl alcohol. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 2993, 2013.

SUN, Y. et al. Carbon film encapsulated Pt NPs for selective oxidation of alcohols in acidic aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 538–544, dez. 2017.

TSUNOYAMA, H. et al. Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 26, p. 9374–9375, jul. 2005.

VARGAS, E. et al. CO oxidation over gold nanoparticles on Mg(OH)₂ and MgO subjected to different redox treatments. **International Journal of Nanotechnology**, v. 13, n. 1/2/3, p. 208, 2016.

ZHANG, J. et al. Carbon-Nanotubes-Supported Pd Nanoparticles for Alcohol Oxidations in Fuel Cells: Effect of Number of Nanotube Walls on Activity. **ChemSusChem**, v. 8, n. 17, p. 2956–2966, 7 set. 2015.

ZHU, M. et al. In situ synthesis of silver nanostructures on magnetic Fe₃O₄@C core-shell

Capítulo 2

nanocomposites and their application in catalytic reduction reactions. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, n. 6, p. 2118–2125, 2013.

ZHU, M.; DIAO, G. Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites. **Nanoscale**, v. 3, n. 7, p. 2748, 2011.

ZOPE, B. N. et al. Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis. **Science**, v. 330, n. 6000, p. 74–78, 1 out. 2010.

CAPÍTULO 3

Nanopartículas bimetálicas AuPd suportadas em
MgO/CoFe₂O₄: investigação catalítica em reações
oxidativas do álcool benzílico sem solvente

Capítulo 3

Nanopartículas bimetálicas AuPd suportadas em MgO/CoFe₂O₄: investigação catalítica em reações oxidativas do álcool benzílico sem solvente

RESUMO

Nanopartículas de ouro e paládio foram imobilizadas em ferrita de cobalto enriquecidas com óxido de magnésio e posteriormente testadas como catalisadores na reação de oxidação do álcool benzílico livre de solvente, que além de ser considerada reação modelo para química orgânica, pode proporcionar a formação de produtos constantemente utilizados na química fina. Sistemas bimetálicos AuPd apresentaram melhor atividade quando comparado aos monometálicos de paládio ou ouro. O catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄ apresentou maior conversão e seletividade para benzaldeído em reações livres de base. A utilização de K₂CO₃ foi testada, porém apresentou leve efeito na atividade inicial do catalisador bimetálico. O suporte foi caracterizado através das técnicas de DRX e VSM, onde foi possível explorar a interferência do enriquecimento da CoFe₂O₄ com MgO, nas propriedades magnéticas e composição química. Os catalisadores foram analisados por XPS, MET e FAAS. As NPs metálicas tiveram tamanhos médios menores que 6 nm e através do mapeamento químico associado aos espectros de XPS foi comprovado a formação de liga AuPd no catalisador bimetálico. Os teores de ouro e paládio nos catalisadores frescos foram os mesmos observado aos términos dos ciclos de reusos. Também fizemos testes de estabilidade dos catalisadores a partir da reutilização em reações sucessivas. Todos catalisadores se mantiveram estáveis durante os 5 ciclos testados, com perda de conversão menor que 3%.

1. INTRODUÇÃO

Oxidação de álcoois para formação dos compostos carbonilados correspondentes é uma das transformações orgânicas mais útil e importante para as indústrias de produtos farmacêuticos, perfumarias, cosméticos, corantes e agroquímicos (ZHAN et al., 2012; CONSTANTINOU et al., 2015; GIORGI; ELIZAROV; ANTONIOTTI, 2017). O álcool benzílico, comumente utilizado em reações oxidativas, dependendo do material catalítico e das condições reacionais (solvente, temperatura, pressão de oxigênio) pode formar como principais produtos o benzaldeído, ácido benzoico e benzoato de benzila (DIMITRATOS et al., 2007; SANTONASTASO et al., 2014; LIU et al., 2017; CAMPISI et al., 2019; NAIR; COLMENARES; LISOVYTSKIY, 2019).

Capítulo 3

Os catalisadores capazes de promover a oxidação seletiva do álcool benzílico ganharam maior atenção nos últimos anos. Nanopartículas (NPs) metálicas (Au, Pt, Pd, Cu, V e Ru) suportadas estão preferencialmente sendo utilizadas ao invés de bromatos, cromatos e sulfatos (ZHAN et al., 2012; BISHOP et al., 2015; GUO et al., 2016; MAVLYANKARIEV et al., 2016; NDOLOMINGO; MEIJBOOM, 2017). Por exemplo, atualmente 50 % da literatura publicada a respeito de nanopartículas de ouro estão voltadas para aplicação em reações de oxidação (SHARMA; KAUR; SHAH, 2016; DE ABREU et al., 2018). Porém Au NPs apresentam limitação de abstração do hidrogênio durante a desidrogenação oxidativa, sendo necessário a adição de co-catalisador básico que facilite essa etapa (VILLA et al., 2015; DIEZ et al., 2019). Nanopartículas de paládio, similarmente as Au NPs, são utilizadas em oxidação do álcool benzílico apresentando boa atividade e durabilidade, o que fez aumentar consideravelmente o interesse em trabalhar com essas NPs (CHAN-THAW; SAVARA; VILLA, 2018). Porém, Villa e pesquisadores (2009) relatam em sua publicação, que assim como as Au NPs as Pd NPs apresentam limitação durante o processo oxidativo, mas que dessa vez está relacionado a etapa de transferência do átomo H para o carbono- β do alcóxido adsorvido, devido a formação de hidreto do tipo Pd-H (VILLA et al., 2009).

Compreendendo as dificuldades dos materiais a base de ouro e paládio, sistemas bimetalicos podem ser projetados para ultrapassar essas limitações, combinando as propriedades associadas aos dois metais (SINGH; XU, 2013; VILLA et al., 2015). A literatura revela que na maioria dos casos a interação eletrônica e o efeito sinérgico são observados, aprimorando as propriedades físicas e químicas específicas (VILLA et al., 2015). Sendo que entre as principais melhorias estão a seletividade, durabilidade e desempenho catalítico (DAVIS; IDE; DAVIS, 2013; VILLA et al., 2015; LIU, 2018). Estruturas com AuPd NPs do tipo cluster, core-shell e liga única, podem ser obtidas (TOSHIMA; YONEZAWA; KUSHIHASHI, 1993; DIMITRATOS et al., 2006; ENACHE, 2006; SILVA et al., 2013; ZHANG et al., 2014; OLMOS et al., 2018). Hou *et al.* (2008) observaram que as nanopartículas de AuPd estabilizadas com PVP eram mais eficientes quando comparadas às Au e Pd NPs puras. Quando aplicada nas melhores condições, foi obtido conversão de 33,6% mas baixa seletividade, onde os autores relatam apenas 39,7% de benzaldeído formado (HOU; DEHM; SCOTT, 2008). É ressaltado que os autores não utilizam materiais para suportar e estabilizar as nanopartículas ativas, melhorando a área superficial, efeito transportador, transferência de massa, rugosidade e basicidade ou acidez no caso de suportes não inertes (HARUTA, 2003; BORONAT et al., 2011; COSTA et al., 2012).

Capítulo 3

A escolha de sólidos básicos como suporte é uma tendência devido a tentativa de obtenção de boas conversões sem adição de uma base extra ao sistema reacional (MOURA et al., 2015). Os suportes básicos mais utilizados são os hidróxidos, carbonatos e óxidos, esse último tem a vantagem de apresentar sítios básicos de Lewis mais fortes, quando comparado aos demais, e que na prática pode estar relacionado a melhores atividades catalíticas e seletividade (BORONAT et al., 2011; CHOUDHARY; DUMBRE, 2011; COSTA et al., 2012). Óxido de magnésio foi utilizado como suporte para Au NPs e quando aplicado em condições de 120 °C, 5 h, 30 mmol de álcool benzílico e 0,1 g do catalisador, apenas 55,5% de benzaldeído (95%) e benzoato de benzila (5%) foi formado (CHOUDHARY; DUMBRE, 2011). No entanto a utilização de MgO associado a nanopartículas magnéticas, que facilita a separação do catalisador do meio reacional através da aproximação do ímã permanente (Nd₂Fe₁₄B) na parede externa do reator, ainda não foi estudado como suporte para nanopartículas bimetálicas AuPd. Nos trabalhos anteriores, estudamos a utilização de catalisadores magnéticos ricos em magnésio (Au/MgFe₂O₄ e Au/MgO/MgFe₂O₄) na oxidação de álcool benzílico em meio básico, onde foi observado conversões próximas a 85% com seletividade para ácido benzoico (> 87%), além da fácil separação magnética e da excelente estabilidade quando usados em cinco reações sucessivas.

Seguindo a linha de pesquisa do nosso grupo, aqui exploramos a utilização do suporte MgO/CoFe₂O₄ para imobilizar nanopartículas AuPd, seguido de aplicação catalítica em reações de oxidação do álcool benzílico. Monitoramento das conversões e seletividades em função do tempo, foram realizadas. A presença de K₂CO₃ no sistema oxidativo foi avaliada. As estabilidades dos catalisadores foram investigadas durante ciclos de reutilizações. Resultados das oxidações de álcool benzílico na presença de catalisadores Au/MgO/CoFe₂O₄ e Pd/MgO/CoFe₂O₄ foram apresentados para que possamos entender melhor o efeito do catalisador bimetálico. Os catalisadores foram caracterizados, observando a composição química, estado de oxidação, força magnética, tamanho e teor de metal.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

Todos os reagentes foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação adicional. Ácido cloroáurico (30% em HCl), acetato de paládio (99,98%), álcool polivinílico (99%), borohidreto de sódio (98%) e álcool benzílico (99,8%) foram adquiridos a partir da

Capítulo 3

Sigma-Aldrich. Acetona (99%), cloreto de cobalto (II) hexahidratado (P.A.), cloreto de ferro (III) hexahidratado (P.A.) e p-xileno (99%) foram comprados da Merck. Diclorometano (99,8%), hidróxido de amônio (28 – 30%) e óxido de magnésio (P.A.) foram comercializados pela Synth.

2.2. Síntese da CoFe_2O_4

Nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foram preparadas pelo método de coprecipitação (ROSSI et al., 2007; DE ABREU et al., 2018). Inicialmente duas soluções aquosas de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,5 mL, 4,1 mmol, diluídas em uma solução aquosa de 2 mol L^{-1} de HCl) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,0 mL, 8,2 mmol) foram misturadas e posteriormente reagidas com solução de hidróxido de amônia (0,7 mol L^{-1} , 125 mL) a uma temperatura de 95 °C e agitação constante. Após 2 horas de reação o material foi separado magneticamente com íman de neodímio e o sobrenadante removido. Em seguida o sólido foi tratado com água deionizada a 80 °C e acetona. Ao final o material foi calcinado a 800 °C por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

2.3. Síntese do $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

As nanopartículas de ferrita de cobalto foram enriquecidas com óxido magnésio a partir da metodologia de impregnação apresentada em trabalhos anteriores (MOURA et al., 2015; DE ABREU et al., 2018). Durante 24 horas, 5 mols de MgO reagiram com 1 mol de CoFe_2O_4 , em meio cetônico e temperatura de 65 °C. Em seguida o sólido obtido foi separado magneticamente e o seco em estufa a 80 °C por 12 horas.

2.4. Síntese das nanopartículas de AuPd suportadas em $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Liga AuPd foi sintetizado utilizando um método de sol-imobilização (MIEDZIAK et al., 2011). Inicialmente os precursores $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e HAuCl_4 foram dissolvidos em acetona, nas concentrações desejadas. Em seguida 1,8 mL de solução aquosa de PVA (2%) e 7,65 mL de NaBH_4 (0,1 mol L^{-1}) foram preparadas e posteriormente adicionadas aos precursores. Após 30 minutos da formação do sol de coloração castanho escuro, o suporte $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foi adicionado e o procedimento de imobilização do coloide ocorreu durante 3 horas em constante agitação. Ao final o catalisador foi separado magneticamente, tratado com água deionizada a 80 °C, acetona e seco a 80 °C por 12 horas. A quantidade de suporte necessária foi calculada de modo a conter 2% em peso das nanopartículas metálicas no material final.

Capítulo 3

O mesmo procedimento citado até aqui equivaleu para obtenção do material Pd/MgO/CoFe₂O₄ que foi utilizado como catalisador para comparação do efeito bimetálico, assim como Au/MgO/CoFe₂O₄ sintetizado por nós e relatado detalhadamente em outra publicação (DE ABREU et al., 2018).

2.5. Reações catalíticas

As reações de oxidação foram realizadas em um reator de vidro do tipo Fischer-Porter (capacidade de 100 mL) a 300 rpm e 100 °C (DE ABREU et al., 2018). Ao reator foi adicionado 4,1 μmol de nanopartículas metálicas e 9,6 mmol de álcool benzílico. A pressão de oxigênio e o tempo reacional foram de 4 bar e 2,5 h, respectivamente, exceto quando mencionado. Ao final da reação, o catalisador foi separado magneticamente com o ímã de neodímio e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chama (GC-FID) usando *p*-xileno como padrão. Para utilizações sucessivas do catalisador, o procedimento de lavagem com CH₂Cl₂ foi adicionado entre as reações oxidativas.

2.6. Caracterizações

As morfologias das amostras foram investigadas a partir da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando os microscópicos JEM 1011 JEOL (operando a 100 kV) e FEI Tecnai G² F20 (operando a 200 kV). Para a análise de TEM, as amostras foram preparadas dispersando alguns miligramas em isopropanol à temperatura ambiente, seguida por ultrassonificação. Ao final 5 μL foram depositados em uma grade de Cu revestida de carbono de 400 mesh. A caracterização magnética foi realizada usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) modelo EZ9 da MicroSense, com campo magnético circular de -22 kOe e +22 kOe. Os Difractogramas de Raios-X (DRX) foram obtidos utilizando-se um equipamento Bruker D8 Advance, utilizando radiação monocromática Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. A tensão do tubo de emissão de cobre era de 40 kV e a corrente de filamento de 40 mA, 2θ variando de 10 ° a 90 ° com um passo de 0,02 ° e tempo de medição de 5 s por passo. A identificação e composição das fases foi realizada pelo refinamento de Rietveld usando o software GSAS EXPGUI 2012. Os teores das nanopartículas metálicas foram medidos por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) da Shimadzu AA-6300. As medições de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram conduzidas em um espectrômetro Scienta Omicron ESCA + equipado com analisador hemisférico EA 125 e fonte de raios X de Al K α (1486,7 eV). O valor das energias de ligação foi calibrado internamente com base no

Capítulo 3

pico principal de C (1S) em 284,5 eV. Os espectros de XPS foram analisados usando o software CasaXPS. Análises por cromatografia gasosa foram realizadas em Cromatógrafo Shimadzu 2010 equipado com detector de ionização em chama (GC-FID) e coluna capilar Rtx-Wax (30m x 0,25mm e 0,25 μ m). Para análise dos produtos reacionais, 5 μ L do líquido final da reação de oxidação foi diluído em 1 mL de CH₂Cl₂ e posteriormente uma alíquota de 1 μ L foi injetada no cromatógrafo com o auxílio do Sistema de Injeção Líquido AOC-5000 Plus.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese da ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) pode ser realizada através de combustão, precipitação e co-precipitação (HOUSHIAR et al., 2014). Esse último é um método simples e ecologicamente viável, sendo obtidas partículas menores que 50 nm e controladas pela rápida adição do reagente de precipitação (NH₄OH) a mistura dos cloretos, em agitação vigorosa e temperatura moderada (HOUSHIAR et al., 2014; DE ABREU et al., 2018). A partir da Figura 1, onde temos o difratograma do suporte MgO/CoFe₂O₄ refinado de acordo com os parâmetros de Rietveld, podemos estimar o tamanho médio de 32 nm para o cristalito da CoFe₂O₄, utilizando a equação de Scherrer aplicada ao plano 311 (35,51°) (SCHERRER, 1912). A partir do refinamento tivemos que o suporte é formado por 8,9% de ferrita de cobalto com estrutura espinélio cúbica invertido e grupo espacial *Fd-3mS*, foram encontrados valores de $a = b = c = 8,3578 \text{ \AA}$ que estão em concordância com o padrão ICSD 258009 (WAHBA; MOHAMED, 2017) Durante o processo de formação de CoFe₂O₄, cristais de óxido de ferro não substituído podem ser obtidos, porém nesse trabalho apenas 1,1% de Fe₂O₃ (ICSD 201096) foi observado após os cálculos de refinamento, o que nos comprova a eficácia da síntese da ferrita de cobalto (FINGER; HAZEN, 1980). O óxido de magnésio, calculado anteriormente para ser fase majoritária, foi quantificado com 90% da composição do suporte. A fase indexou a ficha cristalográfica ICSD 31051, com estrutura cubica e grupo espacial *Fm-3m* (SGLAVO et al., 2011).

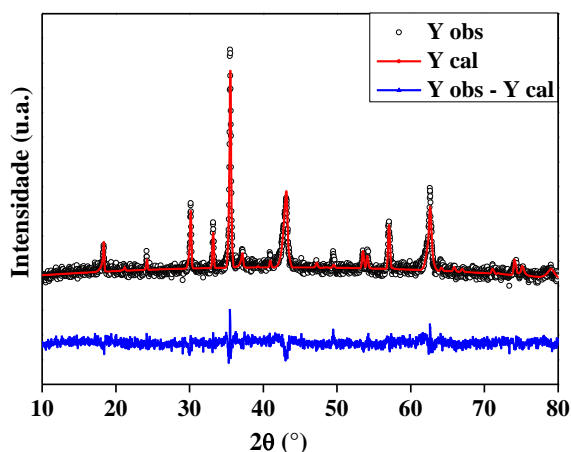


Figura 1. Gráfico de refinamento de Rietveld para o suporte MgO/CoFe₂O₄, mostrando o padrão observado, calculado e diferencial.

A modificação na superfície da ferrita de cobalto é necessária devido à baixa eficácia de impregnação das nanopartículas de ouro e paládio na ferrita descoberta. Na literatura diversos materiais são relatados como modificadores, entre eles tem-se a sílica, ácido dimercaptosuccínico e polianilina (CANNAS et al., 2006; CARLÀ et al., 2013; ZHANG et al., 2016). Anteriormente, utilizamos óxidos inorgânicos alcalinos como enriquecimento da superfície das nanopartículas magnéticas, visando melhorar a impregnação das nanopartículas metálicas e a basicidade intrínseca do material (MOURA et al., 2015; DE ABREU et al., 2018; PEREIRA et al., 2019). Porém a quantidade de material adicionado sobre a ferrita de cobalto, pode ocasionar alterações nas características magnéticas, com isso investigamos as propriedades magnéticas da CoFe₂O₄ e do suporte MgO/CoFe₂O₄ por meio de medições da magnetização em função do campo magnético aplicado, $M(H)$, variando de +22 KOe e -22 KOe (Figura 2). Em primeiro momento, observamos que as amostras CoFe₂O₄ e MgO/CoFe₂O₄ apresentam loops de histerese semelhantes e típicos de materiais ferrimagnéticas, onde com pequenas variações no campo magnético aplicado (< 5 KOe) são vistos aumentos significativos na magnetização das amostras (EMAMIAN et al., 2009; YAN et al., 2010). Os valores de magnetização de saturação (M_s) obtidos para a CoFe₂O₄ e MgO/CoFe₂O₄ foram de 60,32 emu g⁻¹ e 28,09 emu g⁻¹, respectivamente. Apesar de ser observado uma diminuição de aproximadamente duas vezes na M_s do suporte quando comparado apenas a ferrita de cobalto crua, o sólido ainda é considerado eficaz para o propósito do trabalho, visto que após cada reação oxidativa o catalisador era separado facilmente com a aplicação de imã permanente (Nd₂Fe₁₄B) na parede externa do reator. Outro indicativo que o material sintetizado para

Capítulo 3

suportar as nanopartículas metálicas não sofreu alterações magnéticas significativas, mesmo após adição do óxido, é a relação das magnetizações remanescentes (M_R) e máximas ($M_{H_{\max}}$) que foram de 0,42 e 0,45 para a CoFe_2O_4 e $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, respectivamente.

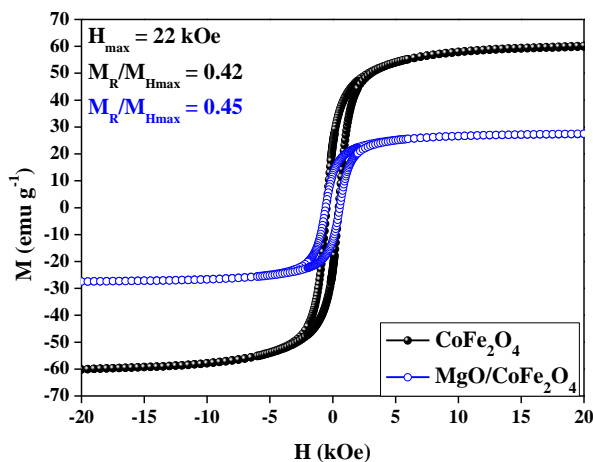


Figura 2. Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado entre -22 kOe e +22 kOe para CoFe_2O_4 e $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Considerando que até aqui apresentamos as principais características do $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, mostrando a potencialidade para utilização como suporte das nanopartículas metálicas de ouro e paládio, assim como a possível facilidade de separação do meio reacional. Agora iremos lançar alguma luz a respeito das características das nanopartículas metálicas quando impregnados na superfície $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

O catalisador $\text{Au}/\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, assim como os materiais sintetizados exclusivamente para esse trabalho foram caracterizados, porém os resultados estão publicados em um outro artigo. Mas iremos apresentar na Tabela 1 o resumo dos principais resultados relacionados às Au NPs para que possamos compreender e discutir melhor as ações catalíticas das Au-Pd NPs ao tomar como base os efeitos do catalisador monometálico de ouro.

Tabela 1. Principais resultados relacionados às Au NPs imobilizadas em $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.^a

Catalisador / Análises	XPS	TEM	FAAS
$\text{Au}/\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Au ⁰ 4f (87 e 83 eV) Mg 2s (89 eV)	2,09 ± 0,01 nm (diâmetro de Au NPs)	2% de Au

^aResultados publicados anteriormente e disponível integralmente em De Abreu *et al.*, 2018

Capítulo 3

Partindo para as nanopartículas metálicas sintetizadas nesse trabalho, inicialmente iremos discutir os espectros de XPS para que possamos esclarecer a composição química e o estado de oxidação superficial. Após pesquisa de varredura dos catalisadores, foram identificados picos de energia de ligação das espécies O, Pd, Mg e Au (esse último apenas no catalisador bimetálico). Com exceção de picos relacionados a presença de carbono adventício, demais espécies químicas não foram observadas. A Figura 3 apresenta regiões de alta resolução das espécies oxigênio e paládio que constituem o Pd/MgO/CoFe₂O₄, onde podemos observar o pico em 530,57 eV característico de O 1s presente exclusivamente no óxido de magnésio (Figura 3a) (GUADIX-MONTERO et al., 2017). Os picos de energia em 337,5 e 335,5 eV são facilmente atribuídos ao duplete 3d_{3/2} e 3d_{5/2} da espécie Pd(0), garantindo que o processo experimental proporcionou completa redução dos íons Pd⁺² (Figura 3b) (HU et al., 2019).

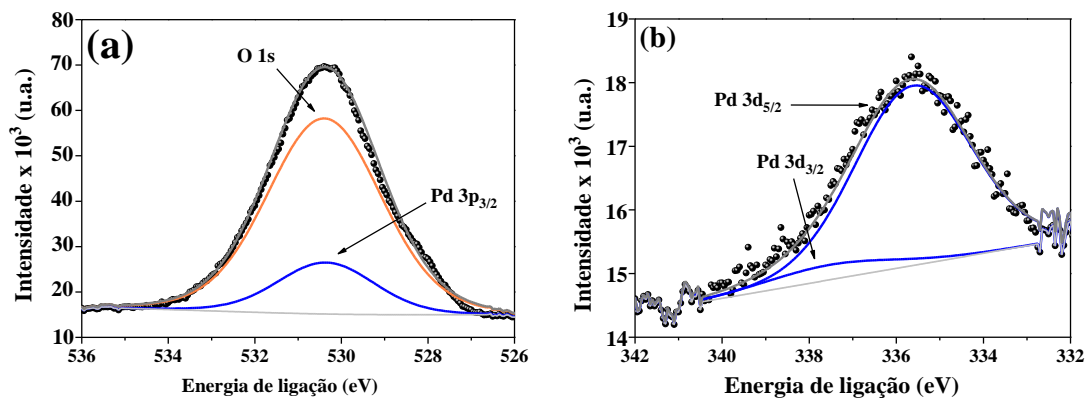


Figura 3. Espectros de XPS do catalisador Pd/MgO/CoFe₂O₄ com alta resolução para (a) oxigênio e (b) paládio.

Analisando o espectro de XPS de alta resolução do catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄, o oxigênio (Figura 4a) apresenta região espectral característica do O 1S (530,57 eV) do MgO, assim como foi observado no perfil do catalisador Pd/MgO/CoFe₂O₄ (Figura 3a). Energia de ligação referente a presença de carbonato ou hidróxido não foi encontrado ao exploramos os espectros de oxigênios dos materiais sintetizados (GUADIX-MONTERO et al., 2017). A Figura 4b mostra a região espectral referente ao Pd 3d, onde podemos observar picos com energias de 338,3 e 336,3 eV referentes a 3d_{3/2} e 3d_{5/2}, respectivamente. A deconvolução dos espectros de XPS Au 4f de alta resolução (Figura 4c) apresentou picos em 86,8 e 82,2 eV que estão relacionadas ao duplete 4f_{5/2} e 4f_{7/2}, respectivamente, presente na espécie de Au⁰. Quando comparado as energias de ligação das espécies Pd⁰ (Figura 3b) e Au⁰ (Tabela 1) presentes nos materiais monometálicas, observamos uma leve diferença para as espécies Pd⁰ e Au⁰ (Figuras

Capítulo 3

4b e 4c, respectivamente) constituintes da liga bimetálica. Essa mudança na energia de ligação está relacionada ao ambiente químico, uma vez que em sistemas bimetálicos os metais paládio e ouro tendem a deslocar para valores de menor energia, devido a transferência de cargas e perturbações eletrônicas entre eles (LI et al., 2007; LIU, 2018; ZHANG et al., 2018).

A técnica de XPS também nos auxiliou na determinação da razão molar entre as nanopartículas de ouro e paládio, seguimos o procedimento descrito na publicação orientada por Rossi (2013), (SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013) onde a razão Au:Pd pode ser calculada usando as áreas dos picos de Pd ($3d_{5/2}$) e Au ($4d_{5/2}$) do espectro de XPS corrigidos e empregando os valores correspondente da seção transversal de Scofield de 11,74 e 9,48, respectivamente. Com isso após os cálculos ajustados e seguindo o procedimento descrito, obtivemos a razão molar Au:Pd de 1:1, que posteriormente foi confirmado por FAAS (Tabela 2). A técnica de FAAS também determinou as porcentagens das nanopartículas presente na superfície dos catalisador e como podemos observar na Tabela 2 as nanopartículas AuPd apresentaram concentração de 2%, enquanto as nanopartículas Pd monometálica impregnou 1,98% na superfície do catalisador.

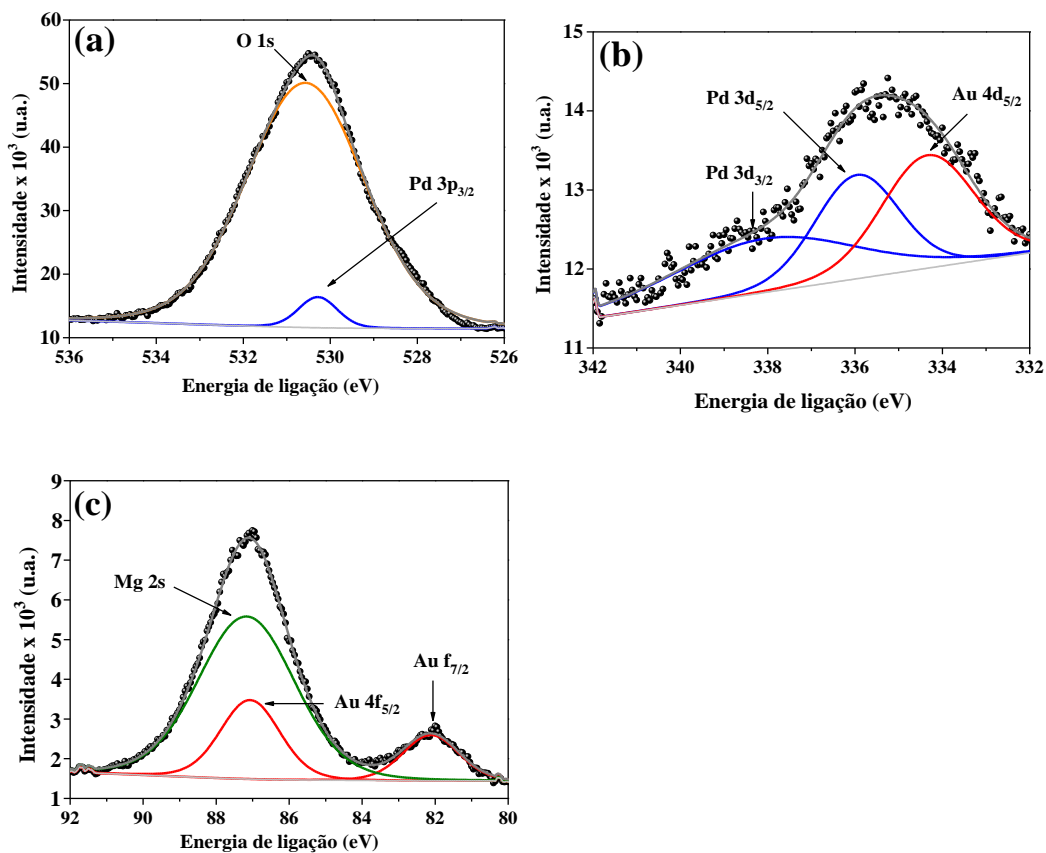


Figura 4. Espectros de XPS do catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄ com alta resolução para (a) oxigênio; (b) paládio e (c) ouro.

Capítulo 3

Tabela 2. Análise química dos catalisadores AuPd/MgO/CoFe₂O₄ e Pd/MgO/CoFe₂O₄.

Catalisador	Au:Pd (mol/mol)	Au (%)	Pd (%)	Au+Pd (%)
AuPd/MgO/CoFe ₂ O ₄	1:1	1,30	0,70	2
Pd/MgO/CoFe ₂ O ₄	-	-	1,98	1,98

A metodologia utilizada para estabilização e redução das nanopartículas metálicas, apesar de ser comumente conhecida, tem como garantia a produção de partículas com tamanho inferior a 10 nm e em caso de sistemas AuPd é esperado a formação de ligas metálicas aleatórias (MEENAKSHISUNDARAM et al., 2010; MIEDZIAK et al., 2011; SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013). Como mostrado na Tabela 1, sintetizamos nanopartículas de ouro com diâmetro médio de $2,09 \pm 0,01$ nm e as imagens podem ser vista em outro trabalho nosso (DE ABREU et al., 2018). A análise de TEM para o material Pd/MgO/CoFe₂O₄ (Figura 5a) é facilmente interpretada como nanopartículas de paládio esféricas, com boa dispersão na superfície do suporte e diâmetro médio de $3,06 \pm 0,04$ nm. As Figuras 5 (b – e) ilustram as imagens obtidas para o catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄ através da técnica de HRTEM-EDX. Podemos observar que as distribuições espaciais de ouro e paládio são quase sobrepostas entre si, sugerindo assim que a mistura Au-Pd formou nanopartículas do tipo liga metálica a partir da interdifusão atômica (XU et al., 2010; MELO et al., 2019). O diâmetro médio das AuPd NPs foi de $5,12 \pm 0,03$ nm. Além disso o suporte apresenta distribuição uniforme de magnésio, conforme apresentado na Figura 5e.

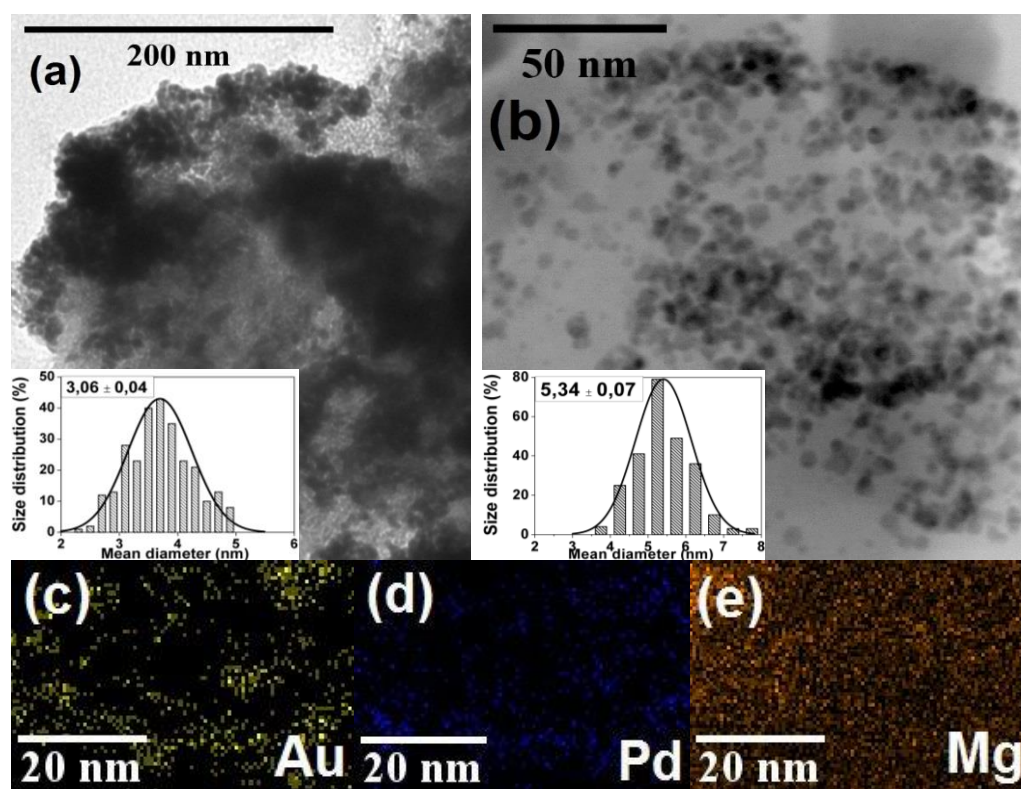


Figura 5. Morfologia dos catalisadores (a) Pd/MgO/CoFe₂O₄ e (b) AuPd/MgO/CoFe₂O₄. Imagem do mapeamento elementar de (c) Au, (d) Pd e (e) Mg.

Os catalisadores AuPd/MgO/CoFe₂O₄, Pd/MgO/CoFe₂O₄ e Au/MgO/CoFe₂O₄ foram testados na oxidação do álcool benzílico e os resultados estão presente na Tabela 3. Para o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄, trouxemos os resultados que nos proporciona efeito comparativo com os demais catalisadores, porém podemos encontrar os demais resultados dos testes oxidativos, discutidos detalhadamente em outro trabalho (DE ABREU et al., 2018). Os experimentos inicialmente foram conduzidos a 100 °C, 2,5 horas e pressão 2 ou 4 bar. Teste oxidativo com o suporte foi realizado, porém nenhuma atividade catalítica foi observada (reação 1). Os testes iniciais com catalisadores monometálicos de ouro ou paládio apresentam boas conversões, o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ (reação 2) proporcionou conversão de 42% e seletividade de 62% para o benzaldeído e 38% de ácido benzoico foi analisado nos produtos. Como relatado anteriormente, aqui reiteramos que em todas as condições experimentais testadas, o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ não apresentou influência da pressão de O₂, pois conversões e seletividades semelhantes foram observadas a 2 e 4 bar, sendo optado a partir desse diagnóstico a pressão de 2 bar para menores custos reacionais (DE ABREU et al., 2018). Diferente do Au/MgO/CoFe₂O₄ o catalisador Pd/MgO/CoFe₂O₄ (reações 3 e 4) tem a atividade catalítica influenciada ao modificar a pressão de oxigênio molecular no sistema, pois



Capítulo 3

conversões de 33,81 e 47,90% foram obtidas ao realizar experimentos a 2 e 4 bar, respectivamente. A seletividade também sofreu influência relacionado a pressão do sistema, porém no teste de maior conversão (4 bar) 87,10% de benzaldeído foi formado, apresentado assim um maior efeito seletivo para obtenção do aldeído, quando comparado ao catalisador monometálico de ouro.

Na continuação dos testes, o catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄ foi utilizado em condições análogas aos demais catalisadores citados anteriormente e constatamos, assim como para Pd/MgO/CoFe₂O₄, que a variação da pressão influencia na atividade catalítica das nanopartículas. Reações realizadas a 2 e 4 bar (reações 5 e 6) apresentaram conversões de 45,35 e 53,60%, respectivamente, e em ambos os testes a seletividade se manteve superior a 90% para formação de benzaldeído. Os experimentos oxidativos (Tabela 3, reações 2 – 6) nos evidencia a boa atividade catalítica das nanopartículas metálicas imobilizadas na superfície de MgO/CoFe₂O₄ e juntamente a isso nos revela a importância da síntese da liga bimetálica AuPd, onde até aqui obtivemos os melhores resultados de conversão e seletividade. A explicação para tal acontecimento pode estar relacionada as barreiras catalíticas das nanopartículas de ouro ou paládio, quando constituídas os catalisadores monometálicos, que são superadas na utilização da liga bimetálica AuPd. De acordo com Villa (2009), nanopartículas de ouro possuem a limitação de abstrair o hidrogênio durante a desidrogenação oxidativa do álcool, enquanto as Pd NPs possuem a etapa limitante relacionada a transferência do átomo H para o carbono-β do alcóxido adsorvido, devido a formação de hidreto do tipo Pd-H. Com isso a obtenção de catalisador formado pela liga dos dois metais, tende a proporcionar melhores atividades provocadas pela superação das limitações individuais dos metais, a partir do sinergismo entre elas.

Capítulo 3

Tabela 3. Reação de oxidação do álcool benzílico sem solvente, utilizando nanopartículas de ouro e/ou paládio suportadas em MgO/CoFe₂O₄.^a

Reação	Catalisador	O ₂ (bar)	Conv. (%)	Seletividade		Ref.
						
1	MgO/CoFe ₂ O ₄	2	0	-	-	-
2	Au/MgO/CoFe ₂ O ₄	2	42	62	38	d
3		2	33,81	89,5	7,19	-
4	Pd/MgO/CoFe ₂ O ₄ ^b	4	47,9	87,1	10,4	-
5		2	45,35	93,43	6,57	-
6	AuPd/MgO/CoFe ₂ O ₄	4	53,6	90,01	9,99	-
7	K ₂ CO ₃	2	0	-	-	-
8	Au/MgO/CoFe ₂ O ₄ ^c	2	86	19	81	d
9	Pd/MgO/CoFe ₂ O ₄ ^{b,c}	4	35	80,1	11,18	-
10	AuPd/MgO/CoFe ₂ O ₄ ^c	4	78,2	85,03	14,97	-

^aReação: 9,6 mmol de álcool benzílico, 4,1 μmol nanopartícula metálica (catalisador), 100 °C e 2,5 h.

^bBenzoato de benzila foi obtido como subproduto reacional.

^cReação com adição de K₂CO₃ (0,33 mmol).

^dFonte: De Abreu *et al.*, (2018).

Baseado nos relatos da literatura, seguimos para realização de testes oxidativos utilizando K₂CO₃ (0,33 mmol) na função de co-catalisador (DELL'ANNA *et al.*, 2014; FERRAZ *et al.*, 2016). O primeiro experimento a ser realizado foi o branco, para investigar se o carbonato de potássio apresenta qualquer efeito catalítico quando utilizado unicamente com álcool benzílico. Como podemos observar na Tabela 3 (reação 7) não obtivemos conversão ao utilizar K₂CO₃. Porém quando aplicado juntamente ao Au/MgO/CoFe₂O₄ e pressão de 2 bar (reação 8), foi pronunciado melhoria na atividade catalítica quando comparado ao teste realizado sem o promotor (reação 2), sendo a conversão de 86% e a seletividade para o ácido benzoico de 81% (DE ABREU *et al.*, 2018). O mesmo não foi observado ao utilizarmos o

Capítulo 3

catalisador Pd/MgO/CoFe₂O₄ (reação 9), sendo obtido conversão de 35% e seletividade de 80% para benzaldeído, valores esses abaixo dos obtidos na reação sem a presença de K₂CO₃. Os efeitos do co-catalisador básico sobre as atividades catalíticas dos materiais Au/MgO/CoFe₂O₄ e Pd/MgO/CoFe₂O₄ pode facilmente ser associados ao que Villa e colaboradores (2009 e 2015) apresentaram em suas publicações. De acordo com os pesquisadores, a presença de uma base fraca favorece a abstração de H do álcool, que é a etapa limitante para a oxidação do álcool benzílico catalisada com materiais ricos em Au. Porém nos materiais ricos em paládio a etapa determinante não está associada a abstração de H, mas a transferência do H formado na interação Pd-H, onde possivelmente o co-catalisador básico não possui efeito (VILLA et al., 2009, 2015)

O catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄ também foi testado na presença de co-catalisador básico e o resultado (Tabela 3, reação 10) releva que a atividade catalítica sofreu leve influência positiva, pois obtivemos conversão de 78,2% e seletividade para benzaldeído mantida acima de 85%. Essa melhoria na atividade inicial pode estar associada a potencialização dos efeitos do ouro presente nas nanopartículas da liga bimetálica e possivelmente seguindo o mesmo caminho observado para Au/MgO/CoFe₂O₄, porém mantendo a seletividade para o aldeído.

Para planejamento dos experimentos seguintes tivemos que considerar os resultados das atividades catalíticas apresentadas até aqui, onde podemos concluir parcialmente que o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ apresenta melhores conversões após adição do co-catalisador ao sistema reacionais, a atividade do catalisador Pd/MgO/CoFe₂O₄ é mais efetiva em reações livre de bases e o catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄ apresenta boas atividades em sistemas livres de base e na presença de K₂CO₃. A partir daí, realizamos quatro investigações experimentais para observarmos a conversão máxima do álcool benzílico versus o tempo em ambientes favoráveis as melhores atividades dos catalisadores. Os resultados detalhados do catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ podem ser facilmente encontrados em outra publicação, mas aqui relatamos que na presença de K₂CO₃ as nanopartículas de ouro tiveram a atividade catalítica mais acentuada nas primeiras 2,5 horas de reação e posteriormente se tornou moderado até 24 horas. Basicamente após 2,5 horas, 86% de conversão foi relatada com seletividade de 81% para ácido benzoico e ao final das 24 horas a conversão e seletividade tiveram aumento menor que 5% (DE ABREU et al., 2018). Quando investigada a atividade catalítica do material Pd/MgO/CoFe₂O₄ versus o tempo (Figura 6a) a conversão teve aumento significativo até 5 horas de reação, onde foi observado 98,28% (máxima conversão) e seletividade de 69,48% para benzaldeído. O acréscimo do tempo reacional provocou a formação acentuada dos subprodutos,

Capítulo 3

mas isso era esperado, uma vez que o substrato foi consumido o catalisador ágil ativamente nos produtos reacionais dando continuidade aos que os pesquisadores chamam de reações oxidativas sucessivas, como mostrado no esquema 1 (ALBONETTI; MAZZONI; CAVANI, 2014; WILLIAMS; MEDLIN, 2014).

Os experimentos com a liga bimetálica AuPd foram conduzidos em meio reacional básico e livre de base, nesse último os resultados (Figura 6b) apresentam uma atividade catalítica regularmente crescente até 6 horas de reação, onde é obtido a conversão de aproximadamente 98% e seletividade superior a 83% para formação de benzaldeído. Porém assim como mostramos no catalisador monometálico de paládio, aqui também observamos que o aumento do tempo reacional gerou reações oxidativas sucessivas e após 24 horas foi observado a presença de 71,15% de benzaldeído, 9,63% de ácido benzoico e 19,22% de benzoato de benzila. No ambiente reacional com a presença de K_2CO_3 (0,33 mmol) e o catalisador bimetálico AuPd/MgO/CoFe₂O₄ (Figura 6c), observamos conversão e seletividades semelhantes ao experimento sem a presença do co-catalisador (Figura 6b), porém algumas particularidades merecem ser discutidas a parte. Um quase platô foi alcançado a 5 horas de reação, no qual obtivemos conversão próxima de 95%; assim como relatamos na utilização de Au/MgO/CoFe₂O₄ a presença de K_2CO_3 acelera a oxidação inicial; a seletividade para benzaldeído na máxima conversão do substrato, foi superior a 76%, relativamente menor quando comparado ao sistema reacional livre de base. Fator esse que possivelmente possa está associado as reações oxidativas sucessivas para formação de ácido benzoico ocorrerem paralelamente a conversões iniciais, devido a presença de K_2CO_3 .

Capítulo 3

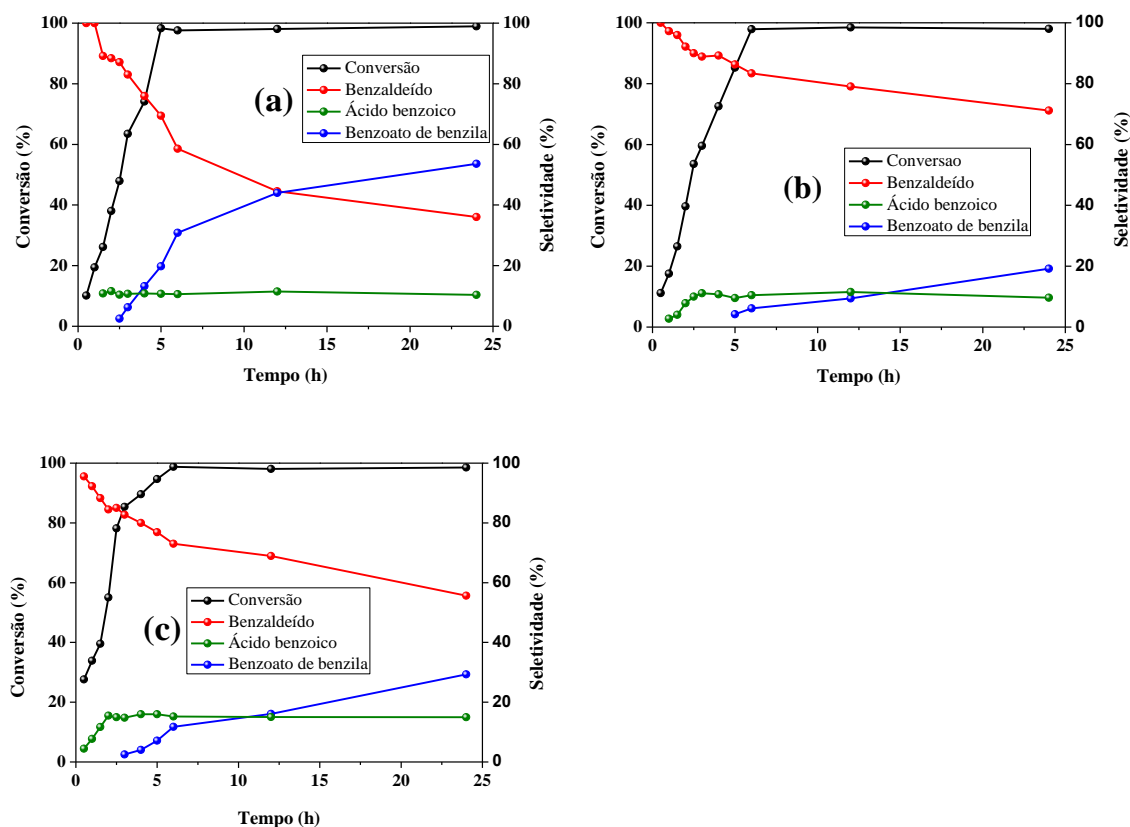
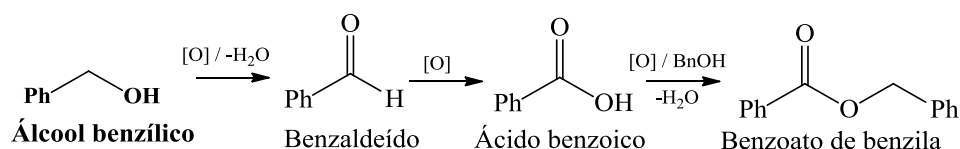


Figura 6. Influência do tempo reacional na conversão oxidativa de álcool benzílico com catalisador (a) Pd/MgO/CoFe₂O₄, (b) AuPd/MgO/CoFe₂O₄ e (c) AuPd/MgO/CoFe₂O₄ + K₂CO₃ (0,33 mmol).



Esquema 1. Representação da reação de oxidação do álcool benzílico.

Para reforçarmos o efeito positivo da utilização da liga bimetálica AuPd, resumimos e comparamos os melhores resultados obtidos ao utilizamos os catalisadores descritos nesse trabalho. A formação da liga bimetálica AuPd suportada em MgO/CoFe₂O₄, melhorou, em modos gerais, a atividade catalítica dos metais, isso porque, ao ser empregado o catalisador Pd/MgO/CoFe₂O₄ a seletividade para benzaldeído foi de 69,48% na máxima conversão do substrato e quando utilizado AuPd/MgO/CoFe₂O₄ a seletividade registrada para benzaldeído foi de 83%, em condições análogas. Quando comparado ao catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ as nanopartículas bimetálicas AuPd tiveram o triunfo de não necessitar da utilização de K₂CO₃ para obtenção de elevadas atividades com seletividade para benzaldeído, sendo esse o produto

Capítulo 3

mais desejado da oxidação do álcool benzílico pelas indústrias químicas (ZHAN et al., 2012; CONSTANTINO et al., 2015). Esses resultados estão de acordo com as propostas de Dimitratos (2006) e Scott (2004) juntamente com seus colaboradores, onde eles afirmam após inúmeros experimentos catalíticos, que o melhoramento das atividades em sistemas AuPd, quando comparado aos sistemas monometálicos, se dar pelos efeitos eletrônicos sinérgicos, nos quais os átomos de Au extraem a densidade eletrônica dos átomos de Pd e conseqüentemente aumentam a interação dos átomos de paládio com o substrato (SCOTT et al., 2004; DIMITRATOS et al., 2006).

As estabilidades e reutilizações dos catalisadores foram avaliadas aplicando as mesmas proporções dos materiais em cinco reações sucessivas. Nos experimentos de reuso sem adição de base, os catalisadores foram lavados com CH_2Cl_2 . No entanto quando utilizado K_2CO_3 , a lavagem com água foi necessária para remover base do ciclo anterior, que posteriormente foi tratado com CH_2Cl_2 . Novamente, apresentaremos resumidamente os resultados obtidos para essa etapa do estudo ao utilizar o catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄, devido os mesmos já terem sido explorados em outro trabalho de nossa autoria. O catalisador Au/MgO/CoFe₂O₄ foi testado para reuso nas melhores condições reacionais, ou seja, na presença do co-catalisador básico. E foi verificado que a conversão apresentou diminuição de 10% ao final do 5º ciclo. Análise de FAAS foi realizada e constatou a concentração de ouro igual a 2%, descartando a lixiviação do metal durante o processo reacional e lavagem para reuso (DE ABREU et al., 2018). Para os testes de estabilidade realizados com os catalisadores Pd/MgO/CoFe₂O₄ e AuPd/MgO/CoFe₂O₄ apresentamos os resultados na Figura 7. O catalisador Pd/MgO/CoFe₂O₄ e AuPd/MgO/CoFe₂O₄ em reações de reuso livre de base, mantiveram uma excelente estabilidade, pois após cinco ciclos de aplicação se observou variações menores que 2,7% na conversão oxidativa, como podemos constatar nas Figura 7a e 7b. Esses resultados estão de acordo com relatos da literatura, ao afirmarem que catalisadores constituídos por paládio apresentam maior resistência a desativação durante o processo de reuso (CHAN-THAW; SAVARA; VILLA, 2018). Análises de FAAS realizadas após o reuso dos catalisadores, mostram que os teores de ouro e paládio permaneceram constantes e com valores iguais as sínteses iniciais, confirmando que não houve lixiviação das NPs no meio reacional.

Capítulo 3

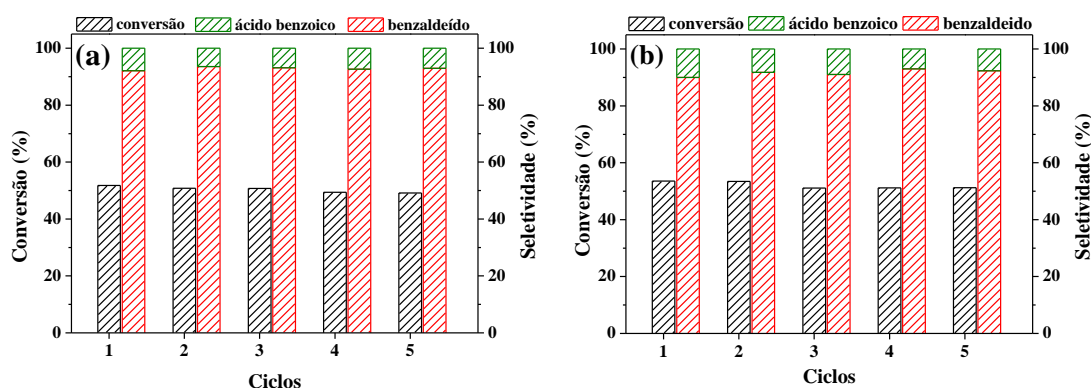


Figura 7. Teste de reciclagem dos catalisadores (a) Pd/MgO/CoFe₂O₄ e (b) AuPd/MgO/CoFe₂O₄ em reação de oxidação do álcool benzílico livre de solvente e base.

4. CONCLUSÃO

A ferrita de cobalto foi sintetizada a partir da metodologia de co-precipitação, obtendo material de alta magnetização com tamanho de partícula de 32 nm. O suporte formado a partir da impregnação de MgO e CoFe₂O₄ apresentou boa magnetização e área superficial disponível para impregnação das nanopartículas metálicas. As nanopartículas de ouro e paládio apresentaram dispersão semelhantes na superfície do suporte, caracterizando a formação de liga metálica a partir da interdifusão atômica, que posteriormente foi corroborado através da técnica de XPS. O catalisador AuPd/MgO/CoFe₂O₄ apresentou maior conversão e seletividade para benzaldeído em reações livres de base, ao comparar com os materiais Au/MgO/CoFe₂O₄ e Pd/MgO/CoFe₂O₄. Quando utilizado K₂CO₃, diferente do que já foi relatado para Au/MgO/CoFe₂O₄, o AuPd/MgO/CoFe₂O₄ apresentou leve influência na atividade catalítica. Na investigação experimental da conversão vs o tempo, a união das nanopartículas Au e Pd proporcionou atividades catalíticas próximas de 100% e seletividade para benzaldeído acima de 83%, sem a presença de base. Os catalisadores monometálicos e bimetálico foram capazes de reagirem no mínimo cinco vezes sem perda significativa de rendimento, porém nos catalisadores constituídos de paládio a variação de conversão entre o 1° e o 5° ciclo se manteve abaixo de 2,7%. Amostras dos catalisadores após o reuso foram analisadas por FAAS e não foi observado nenhum tipo de lixiviamento das nanopartículas metálicas.

Capítulo 3**5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALBONETTI, S.; MAZZONI, R.; CAVANI, F. CHAPTER 1. Homogeneous, Heterogeneous and Nanocatalysis. In: CARDONA, F.; PARMEGGIANI, C. (Ed.). **Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation**. 1. ed. Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2014. p. 1–39.

BISHOP, P. T. et al. Effect of the preparation method of supported Au nanoparticles in the liquid phase oxidation of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 514, p. 267–275, 2015.

BORONAT, M. et al. Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 50–58, 14 fev. 2011.

CAMPISI, S. et al. Metal-Support Cooperative Effects in Au/VPO for the Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzyl Benzoate. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 299, 20 fev. 2019.

CANNAS, C. et al. Synthesis and Characterization of CoFe₂O₄ Nanoparticles Dispersed in a Silica Matrix by a Sol–Gel Autocombustion Method. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3835–3842, ago. 2006.

CARLÀ, F. et al. Electrochemical characterization of core@shell CoFe₂O₄/Au composite. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 8, p. 1813, 3 ago. 2013.

CHAN-THAW, C.; SAVARA, A.; VILLA, A. Selective Benzyl Alcohol Oxidation over Pd Catalysts. **Catalysts**, v. 8, n. 10, p. 431, 30 set. 2018.

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

CONSTANTINOU, A. et al. Continuous Heterogeneously Catalyzed Oxidation of Benzyl Alcohol in a Ceramic Membrane Packed-Bed Reactor. **Organic Process Research and Development**, v. 19, n. 12, p. 1973–1979, 2015.

COSTA, V. V. et al. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 292, p. 148–156, ago. 2012.

DAVIS, S. E.; IDE, M. S.; DAVIS, R. J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. **Green Chem.**, v. 15, n. 1, p. 17–45, 2013.

DE ABREU, W. C. et al. Magnesium surface enrichment of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles immobilized with gold: reusable catalysts for green oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 8, n. 7, p. 3903–3909, 2018.

DELL'ANNA, M. M. et al. Oxidation of benzyl alcohols to aldehydes and ketones under air in

Capítulo 3

water using a polymer supported palladium catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 386, p. 114–119, maio 2014.

DIEZ, A. S. et al. Preparation and Characterization of Cu–CeO₂ catalytic materials for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in water. **Materials Chemistry and Physics**, v. 232, p. 265–271, jun. 2019.

DIMITRATOS, N. et al. Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 113–121, 15 nov. 2006.

DIMITRATOS, N. et al. Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique. **Catalysis Today**, v. 122, n. 3–4, p. 317–324, abr. 2007.

EMAMIAN, H. R. et al. Synthesis and magnetic characterization of MCM-41/CoFe₂O₄ nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 681–683, jul. 2009.

ENACHE, D. I. Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts. **Science**, v. 311, n. 5759, p. 362–365, 20 jan. 2006.

FERRAZ, C. P. et al. Oxidation of benzyl alcohol catalyzed by gold nanoparticles under alkaline conditions: Weak vs. strong bases. **RSC Advances**, v. 6, n. 30, p. 25279–25285, 2016.

FINGER, L. W.; HAZEN, R. M. Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 10, p. 5362, 1980.

GIORGI, P. D.; ELIZAROV, N.; ANTONIOTTI, S. Selective Oxidation of Activated Alcohols by Supported Gold Nanoparticles under an Atmospheric Pressure of O₂: Batch and Continuous-Flow Studies. **ChemCatChem**, v. 9, n. 10, p. 1830–1836, 23 maio 2017.

GUADIX-MONTERO, S. et al. Deactivation studies of bimetallic AuPd nanoparticles supported on MgO during selective aerobic oxidation of alcohols. **Applied Catalysis A: General**, v. 546, p. 58–66, set. 2017.

GUO, Z. et al. Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol Driven by Visible Light on Gold Nanoparticles Supported on Hydrotalcite Modified by Nickel Ion. **Catalysts**, v. 6, n. 5, p. 64, 2016.

HARUTA, M. Nanoparticles Can Open a New World of Heterogeneous Catalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 1/2, p. 3–4, abr. 2003.

HOU, W.; DEHM, N.; SCOTT, R. Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au, Pd, and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 253, n. 1, p. 22–27, 1 jan. 2008.

HOUSHIAR, M. et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and

Capítulo 3

magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43–48, dez. 2014.

HU, Z. et al. Preparation of ternary Pd/CeO₂-nitrogen doped graphene composites as recyclable catalysts for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol. **Applied Surface Science**, v. 471, p. 852–861, mar. 2019.

LI, Z. et al. Formation and characterization of Au/Pd surface alloys on Pd(111). **Surface Science**, v. 601, n. 8, p. 1898–1908, abr. 2007.

LIU, C. H. et al. SBA-15-supported Pd catalysts: The effect of pretreatment conditions on particle size and its application to benzyl alcohol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 350, p. 21–29, 2017.

LIU, Y. Synthesis of AuPd alloy nanoparticles on ZnO nanorod arrays by sputtering for surface enhanced Raman scattering. **Materials Letters**, v. 224, p. 26–28, ago. 2018.

MAVLYANKARIEV, S. A. et al. Effect of Support and Promoter on Activity and Selectivity of Gold Nanoparticles in Propanol Synthesis from CO₂, C₂H₄, and H₂. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 3317–3325, 6 maio 2016.

MEENAKSHISUNDARAM, S. et al. Oxidation of alcohols using supported gold and gold–palladium nanoparticles. **Faraday Discuss.**, v. 145, p. 341–356, 2010.

MELO, I. E. M. S. et al. Au–Pd Selectivity-switchable Alcohol-oxidation Catalyst: Controlling the Duality of the Mechanism using a Multivariate Approach. **ChemCatChem**, v. 11, n. 13, p. 3022–3034, 4 jul. 2019.

MIEDZIAK, P. et al. Oxidation of benzyl alcohol using supported gold–palladium nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 315–319, abr. 2011.

MOURA, E. M. de et al. Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 5, n. 20, p. 15035–15041, 2015.

NAIR, V.; COLMENARES, J. C.; LISOVYTSKIY, D. Ultrasound assisted ZnO coating in a microflow based photoreactor for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. **Green Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1241–1246, 2019.

NDOLOMINGO, M. J.; MEIJBOOM, R. Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over γ -Al₂O₃ supported copper and gold nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 398, p. 19–32, mar. 2017.

OLMOS, C. et al. Selective Oxidation of Veratryl Alcohol over Au-Pd/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ Catalysts Synthesized by Sol-Immobilization: Effect of Au:Pd Molar Ratio. **Nanomaterials**, v. 8, n. 9, p. 669, 28 ago. 2018.

Capítulo 3

PEREIRA, L. N. S. et al. Gold Supported on Strontium Surface-Enriched CoFe_2O_4 Nanoparticles: a Strategy for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 6, p. 1317–1325, 2019.

ROSSI, L. M. et al. A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, p. 139–144, 10 out. 2007.

SANTONASTASO, M. et al. Oxidation of benzyl alcohol using in situ generated hydrogen peroxide. **Organic Process Research and Development**, v. 18, n. 11, p. 1455–1460, 2014.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: **Kolloidchemie Ein Lehrbuch**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. p. 387–409.

SCOTT, R. W. J. et al. Bimetallic Palladium–Gold Dendrimer-Encapsulated Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 47, p. 15583–15591, dez. 2004.

SGLAVO, V. M. et al. Influence of curing temperature on the evolution of magnesium oxychloride cement. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 6726–6733, 2011.

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

SILVA, M. C. C. et al. TECNOLOGICAL EXPLORATION: THE APPLICATION OF GUM CASHEW (*Anacardium occidentale*) IN NANOTECHNOLOGY. **Revista Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 3, n. 4, p. 055–069, 2013.

SILVA, T. A. G.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Magnetically recoverable AuPd nanoparticles prepared by a coordination capture method as a reusable catalyst for green oxidation of benzyl alcohol. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 2993, 2013.

SINGH, A. K.; XU, Q. Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 5, n. 3, p. 652–676, mar. 2013.

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T.; KUSHIHASHI, K. Polymer-protected palladium–platinum bimetallic clusters: preparation, catalytic properties and structural considerations. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 89, n. 14, p. 2537–2543, 1993.

VILLA, A. et al. Au–Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 1–2, p. 221–228, 31 jul. 2009.

VILLA, A. et al. New challenges in gold catalysis: bimetallic systems. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 1, p. 55–68, 2015.

WAHBA, A. M.; MOHAMED, M. B. Should the mass of a nanoferrite sample prepared by

Capítulo 3

autocombustion method be considered as a realistic preparation parameter? **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 424, n. October 2016, p. 267–274, fev. 2017.

WILLIAMS, R. M.; MEDLIN, J. W. Benzyl alcohol oxidation on Pd(111): Aromatic binding effects on alcohol reactivity. **Langmuir**, v. 30, n. 16, p. 4642–4653, 2014.

XU, J. et al. Biphasic Pd-Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, 2010.

YAN, X. et al. Synthesis and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles confined within mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 137–142, nov. 2010.

ZHAN, G. et al. Bimetallic Au–Pd/MgO as efficient catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol: A green bio-reducing preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 439–440, p. 179–186, out. 2012.

ZHANG, S. et al. Sub 1 nm aggregation-free AuPd nanocatalysts confined inside amino-functionalized organosilica nanotubes for visible-light-driven hydrogen evolution from formaldehyde. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 303–313, jan. 2018.

ZHANG, Z. et al. Synergistic effect on Au-Pd bimetallic catalyst during oxidation of benzyl alcohol to sodium benzoate. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 11, p. 1846–1853, nov. 2014.

ZHANG, Z. et al. Fabrication of Au nanoparticles supported on CoFe₂O₄ nanotubes by polyaniline assisted self-assembly strategy and their magnetically recoverable catalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 363, p. 578–585, fev. 2016.

Capítulo 3

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ✓ A metodologia para obtenção da ferrita de cobalto foi satisfatória, uma vez que partículas com elevada força magnética e tamanho médio de 30 nm foram obtidas;
- ✓ O método de enriquecimento superficial da CoFe_2O_4 com magnésio foi fundamental para impregnação das nanopartículas metálicas. Os resultados de VSM mostraram que o material enriquecido apresentou menor magnetização quando comparado a ferrita crua, porém para o propósito do trabalho o material foi bastante eficaz;
- ✓ As nanopartículas metálicas foram obtidas após os precursores serem estabilizados com PVA e reduzidos com NaBH_4 . A impregnação das NPs coloidais na superfície do suporte foi eficiente, uma vez que se obteve alta dispersão e tamanho médio inferior a 6 nm.
- ✓ As técnicas de HRTEM e XPS do catalisador bimetálico elucidaram que as nanopartículas de ouro e paládio estavam formando liga metálica a partir da interdifusão atômica;
- ✓ Os catalisadores sintetizados nesse trabalho foram eficientes na oxidação aeróbica do álcool benzílico;
- ✓ A adição de co-catalisador básico ao meio reacional potencializou as atividades dos catalisadores de ouro, porém não apresentou efeito promotor quando aplicado junto ao catalisador de paládio e em contato com o catalisador bimetálico, apenas uma leve alteração na atividade inicial foi observada;
- ✓ Os catalisadores $\text{Au/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Au/Mg(OH)}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ na presença de K_2CO_3 apresentaram seletividade para formação de ácido benzoico e conversão acima de 80% após 2,5 horas de experimentos;
- ✓ Os catalisadores $\text{AuPd/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Pd/MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ foram seletivos para formação de benzaldeído e apresentam conversões próximas de 100% em até 6 horas de reação.
- ✓ Os catalisadores sintetizados nesse trabalho reagiram em cinco ciclos sucessivos sem perda significativa de conversão;
- ✓ Os teores de nanopartículas metálicas após os testes de reuso foram iguais aos valores obtidos para os catalisadores recém-formados, indicando que não houve lixiviação dos metais nos produtos reacionais.

Capítulo 3

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NA VIGÊNCIA DO DOUTORADO

Artigos publicados

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

ABREU, W. C.; MORAES, A. F.; REIS, R. Y. N.; PINTO, B. F.; MOURA, C. V. R.; NICOLODI, S.; MOURA, E. M. Magnetic Materials Enriched with Strontium: a Study of the use as Catalysts in the Transesterification Reaction of Babassu Oil. *Materials Research*, v. 22, p. 1-8, 2019.

ABREU, W. C.; MOURA, C. V. R.; COSTA, J. C. S.; MOURA, E. M. Strontium and Nickel Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Macaw Oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, p. 319-327, 2017.

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, p. 1-10, 2018.

PINTO, B. F.; GARCIA, M. A. S.; COSTA, J. C. S.; MOURA, C. V. R.; **ABREU, W. C.;** MOURA, E. M. Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: Screening of substrates for biodiesel production. *Fuel*, v. 239, p. 290-296, 2019.

Artigos submetidos

ABREU, W. C.; LIMA, C. B. O.; MORAES, A. F. R.; SILVA, L. S.; COSTA, J. C. S.; NICOLODI, S.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. AuPd bimetallic nanoparticles supported on $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$: catalytic investigation in oxidative reactions of solvent-free benzyl alcohol. *RSC Advances*.

DALL'OGGIO, D. F.; GARCIA, M. A. S.; FIORIO, J. L.; **ABREU, W. C.;** PEREIRA, L. N. S.; BRAGA, A.; MOURA, E. M.; GULDHE, A.; BUX, F.; MOURA, C. V. R. Reusable

Capítulo 3

Heterogeneous SnO₂/ZnO Catalyst for Biodiesel Production from Acidified/Acid oils. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.

Capítulo de livro publicado

ABREU, W. C.; COSTA, J. C. S.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. AVANÇOS RECENTES NA OXIDAÇÃO DE ÁLCOOL BENZÍLICO SOBRE CATALISADORES DE OURO E PALÁDIO. *As Ciências Exatas e da Terra e a Interface com vários Saberes 2*. Ponta Grossa, PR: *Atena Editora*.