



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

LAISE NAYRA DOS SANTOS PEREIRA

Catalisadores mono (Au) e bimetálicos (Au-Pd) suportados em nanopartículas de CoFe_2O_4 enriquecidas com estrôncio: uma estratégia para a oxidação seletiva do álcool benzílico

Tese de Doutorado

Teresina - PI
2020

LAISE NAYRA DOS SANTOS PEREIRA

Catalisadores mono (Au) e bimetálicos (Au-Pd) suportados em nanopartículas de CoFe_2O_4 enriquecidas com estrôncio: uma estratégia para a oxidação seletiva do álcool benzílico

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Química (Área: Inorgânica).

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

Coorientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

Teresina - PI

2020

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

P436c Pereira, Laise Nayra dos Santos.
Catalisadores mono (Au) e bimetálicos(Au - Pd)
suportados em nanopartículas de CoFe_2O_4 , enriquecidas
com estrôncio : uma estratégia para a oxidação seletiva
do álcool benzílico / Laise Nayra dos Santos Pereira. –
2020.
125 f.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal
do Piauí, Teresina, 2020.
“Orientador: Prof. Dr. Edilson Miranda de Miranda”.
“Coorientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia”.

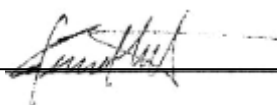
1. Ferrita de cobalto. 2. Hidróxido de estrôncio.
3. Nanopartículas de Au. 4. Nanopartículas de Au-Pd.
5. Oxidação. I. Título.

CDD 546

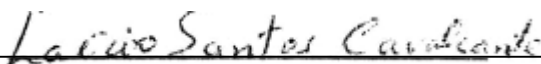
LAISE NAYRA DOS SANTOS PEREIRA

Aprovada em Teresina – PI, 19 de fevereiro de 2020.

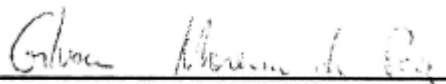
BANCA EXAMINADORA



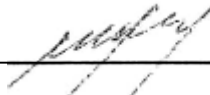
Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Universidade Federal do Piauí - UFPI
Orientador / Presidente



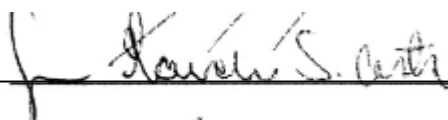
Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante
Universidade Estadual do Piauí - UESPI
Examinador Externo



Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz
Instituto Federal do Piauí - IFPI
Examinador Externo



Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí - UFPI
Examinador Interno



Prof. Dr. Jean Claudio Santos Costa
Universidade Federal do Piauí - UFPI
Examinador Interno

Aos meus queridos pais Edinaldo Pereira e Rita Costa dos Santos por serem peças fundamentais para a formação do meu caráter. Obrigada por serem a minha referência de tantas maneiras e estarem sempre presentes na minha vida de uma forma indispensável.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Criador do Universo, por sua fidelidade e benevolência. Sempre guiou meus passos, renovando minhas forças e nunca me abandonou nos momentos difíceis.

A minha família pelo amor e que mesmo de longe sempre esteve presente, ajudando e torcendo para realização deste sonho, em especial minha avó Eurides (*in memoriam*). Obrigada família por acreditar tanto em mim.

Ao Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura pela oportunidade que foi me dada e pela orientação.

Minha gratidão ao Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia pela orientação, dedicação, amizade, paciência e pelas valiosas contribuições deste trabalho, sem a qual seria impossível a realização desta tese. Marco, *I can't to be arsed by life, however you were there.*

Ao Prof. Dr. Pedro Vidinha em especial apoio e confiança creditada no período de desenvolvimento da parte deste trabalho.

A Dra. Aryane Tofanelo pelo acompanhamento e colaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante pela urbanidade, disponibilidade e por suas valiosas contribuições e ensinamentos prestados.

Aos professores e funcionários do Programa da Pós-graduação em Química da UFPI.

A todos os colegas do Núcleo Interinstitucional de Estudo e Geração de Novas Tecnologias (GERATEC), em especial as amigas Fabiana e Priscila pela troca de conhecimentos e por ajudar a tornar a vida acadêmica muito mais divertida.

Agradeço aos meus amigos Kelly de Paula, Maria Lúcia, Crislane, Cícera, Thaís, Fabrício, Caique, Fernando, Lucas, Rossana, Nádia e Claudina por acrescentarem tantas alegrias aos meus dias, juntos formamos uma família. Saber que vocês estão

sempre ao meu lado me dá força para continuar em qualquer situação, e por isso agradeço de coração!

Aos meus irmãos Lívia, Larice e Esdras pelo amor e apoio que me deram durante toda a minha vida.

A Steve, I thank you in the light of your eyes for bringing life into my life.

Aos amigos especiais Jefferson, Carla, Itaciara, Karla, Daiane, Pelrry, Bernardo, Emanuel, Leanne, Jesus, Jussara, Renilma e André pelas companhias e amizades construídas. Foi um grande prazer poder contar com sua companhia.

Aos queridos professores Auro Atsushi Tanaka, Lúcio Agnes, Raimundo Luiz Ferreira de Almeida e Péricles Mendes Nunes por transmitirem seus conhecimentos em diversas áreas durante minha vida acadêmica e por acreditarem na minha capacidade.

Aos amigos da Graduação e do Mestrado pelo carinho e pela torcida, em especial Suelma Carla, Paula Regina e Adriana.

Aos colegas de profissão Fernanda, Gessy, Cássia e Ana Carusa pelo convívio e amizade.

Aos amigos de perto e aos distantes pelo carinho e preocupação demonstrados através de ligações, visitas, orações e e-mails. Obrigada, vocês que aliviaram minhas horas difíceis, me alimentando de certezas, força e alegria.

A Universidade Federal do Piauí pela formação acadêmica.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A Igreja Assembleia de Deus Congregação do Parque Piauí pelo apoio espiritual.

Ao Instituto Federal do Maranhão, Campus São Raimundo das Mangabeiras pelo suporte e atuação profissional.

Agradeço a todas as pessoas do meu convívio que acreditaram e contribuíram, mesmo que indiretamente, para a conclusão deste sonho.

“Jamais desista daquilo que você realmente quer fazer. A pessoa que tem grandes sonhos é mais forte do que aquela que possui todos os fatos.”

(H. Jackson Brown Jr)

*“Deem graças ao Senhor, porque ele é bom;
o seu amor dura para sempre.”*

(Salmos 136:1)

LISTA DE SIGLAS

B	Fluxo magnético induzido
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BHT	Hidroxitolueno butilado
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CCN	Centro de Ciências da Natureza
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CG	Cromatografia Gasosa
CoFe₂O₄	Ferrita de cobalto
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de Raios X
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
eV	Elétron-volt
FC	<i>Field Cooling</i>
CFC	Cúbica de Face Centrada
H	Força de magnetização
H_c	Coercividade ou Campo Coercitivo
ICDD	<i>International Centre For Diffraction Data</i>
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma
JCPDS	<i>Joint Committee on Pure Diffraction Standards</i>
LBM	Laboratório de Biodiesel e Materiais
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEVT	Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
MNPs	Nanopartículas magnéticas
M_r	Magnetização remanescente
M_s	Magnetização de saturação
NPs	Nanopartículas
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura

SFs	Ferritas tipo espinélio
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
UFABC	Universidade Federal do ABC
UFPI	Universidade Federal do Piauí
UFSCar	Universidade de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
VSM	Magnetometria por Vibração de Amostra
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
ZFC	<i>Zero Field Cooling</i>

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Conversão.....	54
Equação 2. Seletividade.....	54
Equação 3. Balanço de massa do carbono.....	54
Equação 4. Lei de Bragg.....	54

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação esquemática da reação de oxidação do álcool benzílico, que mostra apenas os produtos obtidos nos estudos aqui apresentados: álcool benzílico (a), benzaldeído (b) e ácido benzóico (c).....73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aplicações das nanopartículas magnéticas em diferentes áreas.....	32
Figura 2. Parâmetros importantes obtidos de um ciclo de histerese.....	34
Figura 3. Representação da célula unitária da CoFe_2O_4	36
Figura 4. Representação da célula unitária do $\text{Sr}(\text{OH})_2$	37
Figura 5. Tamanhos diferentes de catalisadores de Au. a) NPs convencionais (~5 nm) e b) <i>nanoclusters</i> atômicamente precisos de 1–3 nm, com 1 nm (núcleo) $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ e $1 \times 1,3$ nm $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$	39
Figura 6. Proposta do mecanismo para o catalisador Au/NiAlO-2,5.....	40
Figura 7. Principais subprodutos da oxidação do álcool benzílico.....	45
Figura 8. Representação da reação para oxidação do álcool benzílico.....	46
Figura 9. Representação do sistema utilizado para síntese da CoFe_2O_4	50
Figura 10. Separação magnética da CoFe_2O_4 : a) material após a síntese e b) material seco.....	50
Figura 11. Formação das NPs de Au: a) Solução de $\text{HAuCl}_4/\text{PVA}$ e b) redução do Au.....	52
Figura 12. Representação esquemática para procedimento da reação catalítica.....	53
Figura 13. Padrões de DRX em pó para catalisador Au/ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ / CoFe_2O_4	62
Figura 14. Gráfico de refinamento Rietveld para o catalisador Au/ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ / CoFe_2O_4 , mostrando o observado, calculado e a diferença entre os padrões de DRX.....	63
Figura 15. Ilustração esquemática das representações das células cristalinas (a) cúbica: CoFe_2O_4 , (b) ortorrômbica: $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e (c) ortorrômbica: $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	63

- Figura 16. (A)** Imagem de MET para catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e **(B)** respectivo histograma de distribuição de tamanho.....66
- Figura 17.** Curvas de magnetização para NPs de CoFe₂O₄ (pontos pretos) e Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ (pontos laranja): medições de SQUID da **(A)** curvas de histerese de magnetizações; **(B)** medidas de magnetização em função da temperatura: curvas FC e ZFC para as NPS Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.....68
- Figura 18.** Padrão XPS do catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ considerando a presença de Au, O, Sr e Na para cálculo em %.....70
- Figura 19.** Espectros XPS da amostra Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.....71
- Figura 20.** Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (à temperatura ambiente) dos catalisadores: (a) Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e (b) Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.....72
- Figura 21.** Influência do tempo de reação na conversão e seletividade na oxidação do álcool benzílico sobre o catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.....78
- Figura 22.** Testes de reuso para o catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.....79
- Figura 23.** Refinamento Rietveld de **(a)** NPs de CoFe₂O₄ e **(b)** Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, apresentando os padrões observados, calculados e a diferença dos padrões de DRX.....82
- Figura 24. (a)** A morfologia do suporte preparado e imagens METV de Co, Fe, Sr e O **(b, c, d e e, respectivamente)**83
- Figura 25.** Tempo de reação para autooxidação do álcool benzílico. Condições de reação: 100 °C, 2 bar de O₂ e 9,6 mmol de álcool benzílico; sem solvente. Conversão (■), benzaldeído (●), ácido benzóico (▲); benzoato de benzila (◆) Balanço de massa do carbono > 95%.....85
- Figura 26.** Características típicas dos três catalisadores. Imagem do catalisador Au-Pd (1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄. Os pontos (a) e (b) estão correlacionadas com o espectro de EDS contendo Co, Fe, Sr, O, Au e Pd.....87

- Figura 27.** Imagens de MET para **(a)** Au-Pd(1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, **(b)** Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e **(c)** Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos médios das NPs.....89
- Figura 28.** A morfologia dos catalisadores na imagem de MEVT **(a)** Au-Pd(1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, **(d)** Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, **(g)** Au-Pd (1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ na varredura de imagens de espectro. Imagens elementares do mapeamento químico de Au **(b, e, h)** e Pd **(c, f, i)**.....91
- Figura 29.** Eficiência dos catalisadores na reação de oxidação do álcool benzílico. Condições reacionais: 100 °C, 2,5h, 2 bar de O₂ e 9,6 mmol de álcool benzílico; sem solvente. Para facilitar a visualização, apenas a razão molar de Au-Pd foi incluída na figura. Balanço de massa do carbono > 95%.....92
- Figura 30.** Espectros de XPS de Au:Pd com variação da razão molar de Au para Pd. **(a)** Pd 3d e **(b)** regiões Au 4f.....94
- Figura 31.** Perfis de tempo para os catalisadores: **(a)** conversão dos três catalisadores e suporte; **(b)** seletividade para o catalisador Au-Pd(1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, **(c)** Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e **(d)** Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄. Condições reacionais: 100 °C e 2 bar de O₂, 9,6 mmol de álcool benzílico; sem solvente. Seletividade para benzaldeído (●), ácido benzóico (▲); benzoato de benzila (◆).....97
- Figura 32.** Mecanismo de reação proposto para a oxidação do álcool benzílico sem solvente do catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ para a formação de benzaldeído.....101
- Figura 33.** Testes de reuso para o catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ em reação de oxidação do álcool benzílico. Condições reacionais: 100 °C, 2,5h e 2 bar de O₂, 9,6 mmol de álcool benzílico; sem solvente. Balanço de massa do carbono > 95%.....103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.	44
Tabela 2. Parâmetros de rede, volume unitário de células, posições atômicas obtidas a partir do refinamento Rietveld do catalisador Au/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	64
Tabela 3. Análises químicas e propriedades de superfície medidas pela fisissorção de N ₂ do catalisador.....	72
Tabela 4. Reações de oxidação do álcool benzílico em condições sem base ^a	74
Tabela 5. Reações de oxidação do álcool benzílico sem adição de base usando o catalisador Au/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	76
Tabela 6. Comparação das condições catalíticas do método proposto neste trabalho com outros métodos da literatura.....	77
Tabela 7. Razão de Pd-Au e exposição a metais (em %) para catalisadores monometálicos e bimetálicos.....	86
Tabela 8. Propriedades das superfícies dos catalisadores.....	90
Tabela 9. Informações das composições metálicas de superfície reveladas por análise de XPS.....	95
Tabela 10. Avaliação catalítica da oxidação do álcool benzílico usando o catalisador Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄ com diferentes temperaturas. ^a	98
Tabela 11. Avaliação catalítica da oxidação do álcool benzílico usando o catalisador Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄ com diferentes pressões. ^a	99
Tabela 12. Avaliação catalítica da reação de oxidação do álcool benzílico e diferentes condições. ^a	100

RESUMO

Pereira, Laíse Nayra dos Santos. **Catalisadores mono (Au) e bimetálicos (Au-Pd) suportados em nanopartículas de CoFe_2O_4 enriquecidas com estrôncio: uma estratégia para a oxidação seletiva do álcool benzílico**. 2020.125p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina.

A síntese de catalisadores de Au tem-se mostrado muito promissora na conversão de álcoois em produtos oxidados, como aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos. Entretanto, o controle dos processos nem sempre é trivial, uma vez que a seletividade da reação é tão ou mais importante do que uma alta conversão. Propostas de sínteses em que o Au é a única fase ativa do catalisador tem caído em desuso na literatura, já que a escolha inteligente de um suporte pode melhorar a performance do catalisador, necessitando de uma quantidade menor do metal nobre. Além disso, um suporte catalítico com propriedades interessantes pode não só ajudar o desempenho do material, mas também pode propiciar reusos. Portanto, nesta tese de doutorado foi elaborado uma estratégia para a síntese de um material magnético que facilita a separação do catalisador do meio reacional. Esse, enriquecido com hidróxido de estrôncio, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, tornou-se um meio passível de imobilização de metais nobres, com alta dispersão e estabilidade. A basicidade intrínseca do material sintetizado, após a imobilização das nanopartículas de Au, garantiu atividade na reação de oxidação do álcool benzílico (58%) em 2,5h, bem acima de materiais disponíveis na literatura. Entretanto, percebeu-se que a adição de base externa, apresentou efeito na atividade catalítica (87%), com seletividade de 88% para benzaldeído. Embora os resultados tenham sido satisfatórios, o uso da base não é interessante, pois demanda purificação do catalisador após cada uso, e adição de mais base. Além disso, um tempo maior de reação não causa efeito na melhora da seletividade do benzaldeído. Assim, um segundo metal, paládio (Pd) foi adicionado. Sob condições otimizadas, o material bimetálico apresentou uma conversão total, com seletividade > 99% para benzaldeído em 3,5h. Ambos os catalisadores apresentaram boa estabilidade sem perda da atividade catalítica, mesmo após a execução de 5 ciclos sucessivos. Estudou-se também o efeito do suporte, mostrando que este participa da interceptação de radicais livres, melhorando a seletividade do sistema, mesmo sem os metais. Com a adição de espécies ativas, a performance do sistema é máxima. Análises realizadas com *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) mostraram porque uma razão molar específica de Au: Pd é necessária. O refinamento estrutural pelo método de Rietveld também foi importante, uma vez que mostrou quais fases ativas estavam na superfície dos materiais, permitindo assim, propor mecanismos plausíveis para o processo que estava acontecendo, uma vez que há carência de soluções mecanísticas para catalisadores heterogêneos.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto, hidróxido de estrôncio, oxidação, nanopartículas de Au, nanopartículas de Au-Pd.

ABSTRACT

Pereira, Laíse Nayra dos Santos. **Mono (Au) and bimetallic (Au-Pd) catalysts supported on strontium-enriched CoFe_2O_4 nanoparticles: a strategy for the selective oxidation of benzyl alcohol**. 2020.125p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Universidade Federal do Piauí, Teresina.

The synthesis of Au catalysts has proven to be very promising in converting alcohols into oxidized products such as aldehydes, esters, and carboxylic acids. Notwithstanding, the control of processes is not always trivial owing that the reaction selectivity is as important or more than high conversion. Syntheses proposals in which gold (Au) is the only active phase have fallen into disuse in the literature, as an intelligent choice of support can improve catalyst performance, requiring a smaller amount of the noble metal. Also, catalytic support with interesting properties that can not only help with material performance but also provide reuses. Therefore, in this doctoral thesis, a strategy was developed for the synthesis of a magnetic material that facilitates the separation of the catalyst from the reaction medium. The latter, enriched with strontium hydroxide, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, has become a means of immobilizing noble metals with high dispersion and stability. The intrinsic basicity of the synthesized material after immobilization of Au nanoparticles assured activity in the oxidation reaction of benzyl alcohol (58%) in 2.5 h, higher than the available in the literature for other materials. Nonetheless, it was noticed that the addition of an external base had an effect on catalytic activity (87%), with selectivity of 88% for benzaldehyde. In spite of the fact that the results were satisfactory, the use of the base is not interesting as it requires catalyst purification after each use and addition of more base. Moreover, longer reaction time has no effect on selectivity improvement. That being so, a second metal, palladium (Pd) was added. Under optimized conditions, the bimetallic material showed a total conversion with benzaldehyde selectivity of > 99% in 3.5 h. Both catalysts showed good stability without loss of catalytic activity, even after the execution of 5 successive cycles. The effect of the support was also studied, showing that it participates in the interception of free radicals, improving the system selectivity, even without the metals. With the addition of such active species, system performance is maximized. Analyzes performed with *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) showed the reason why a specific molar ratio of Au:Pd is required. Structural refinement by the Rietveld method was also important, given that it showed which active phases were on the surface of the materials, thus allowing to propose plausible mechanisms for the process that was taking place, since there is a lack of mechanistic solutions for heterogeneous catalysts.

Keywords: Cobalt ferrite. Strontium hydroxide. Oxidation. Au nanoparticles. Au-Pd nanoparticles.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS.....	9
LISTA DE EQUAÇÕES.....	11
LISTA DE ESQUEMAS.....	12
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	16
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
1. INTRODUÇÃO.....	22
2. OBJETIVOS.....	27
2.1 Objetivo Geral.....	28
2.2 Objetivo Específicos.....	28
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	30
3.1 NPs magnéticas.....	31
3.1.2 Propriedades magnéticas.....	32
3.2 Ferritas.....	34
3.2.1 Ferrita de cobalto.....	35
3.3 Hidróxido de estrôncio.....	37
3.4 Catalisadores a base de Au.....	38
3.5 Catalisadores a base de Pd.....	41
3.6 Catalisadores bimetálicos.....	42
3.7 Reação de oxidação de álcool.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1. Reagentes.....	48
4.2. Sínteses.....	49
4.2.1 Síntese da CoFe_2O_4	49
4.2.2 Preparação do óxido de estrôncio.....	50

4.2.3	Preparação do suporte.....	51
4.2.4	Preparação dos catalisadores de Au, Pd e Au-Pd.....	51
4.3	Ensaio de otimizações e reações catalíticas.....	53
4.4	Métodos de Caracterizações.....	54
4.4.1	Difração de raios X (DRX).....	54
4.4.2	Análise superficial.....	55
4.4.3	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	56
4.4.4	Cromatografia Gasosa (CG).....	56
4.4.5	Magnetometria de vibração de amostra.....	57
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.....	58
4.4.7	Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.....	59
5.	NPs de CoFe_2O_4 enriquecidas com estrôncio e imobilizadas com Au: caracterização e estudos catalíticos para a oxidação seletiva do álcool benzílico.....	60
5.1	Preparação e caracterização do catalisador.....	61
5.1.1	Análise de DRX e Refinamento Rietveld.....	61
5.1.2	Análise de MET.....	65
5.1.3	Medidas Magnéticas.....	67
5.1.4	Análise Química: XPS.....	69
5.1.5	Medidas de BET.....	71
5.2	Desempenho catalítico do catalisador.....	72
5.2.1	Otimizações das condições catalíticas.....	74
5.2.2	Estudo da cinética e reuso.....	78
6.	Desenvolvimento de um novo catalisador baseado no efeito sinérgico de Au-Pd e $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$: abordando a auto oxidação do álcool benzílico e a catálise.....	80

6.1 Síntese e caracterização do suporte.....	81
6.2 Autoxidação e efeito do suporte na oxidação do álcool benzílico.....	83
6.3 Síntese do catalisador e efeito da razão das NPs de Au-Pd.....	85
6.4 Otimização da oxidação do álcool benzílico usando o catalisador Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	98
6.5 Efeito do teor de oxigênio, água e considerações mecanísticas.....	99
6.6 Estabilidade do catalisador.....	102
7. CONCLUSÃO.....	104
8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	108
REFERÊNCIAS.....	109

Capítulo 1 - Introdução

1. INTRODUÇÃO

A oxidação seletiva de álcoois é uma das transformações mais significativas da química orgânica, pois é essencial para a produção de intermediários industriais, como cetonas, epóxidos, aldeídos e ácidos carboxílicos. (CORMA, et al., 2008; DELLA PINA et al., 2008; GIORGI, et al., 2017; WANG et al., 2013) Esses compostos são essenciais para a síntese dos produtos da química fina, como fragrâncias, medicamentos e cosméticos. (ZHA et al., 2019) Para evitar o uso de oxidantes tóxicos estequiométricos, principalmente a base de cromo (Cr) e manganês (Mn), os catalisadores metálicos têm sido propostos como alternativas ecológicas, pois permitem o uso de oxigênio molecular na fase gasosa, que gera apenas água como subproduto. (FERRAZ et al., 2008; GUALTEROS et al., 2018; OLMOS et al., 2016; LONG, et al., 2015)

Prati, Rossi e colaboradores (PRATI, et al., 1998; ROSSI et al., 1999; PORTA et al., 2000) mostraram que catalisadores à base de Au podem ser eficazes para a oxidação de álcoois quando associados a uma base externa, (HASHMI et al., 2013) ou a um segundo metal, (GÓMEZ-VILLARRAGA et al., 2016) sendo as duas abordagens bastante promissoras para a obtenção de materiais de alto desempenho.

Os metais do grupo da platina (Pt) são muito mais ativos do que o Au na abstração do hidrogênio. (WANG et al., 2013) Quando o paládio (Pd) é usado como espécie ativa, em associação com as nanopartículas (NPs) de Au, observam-se desempenhos aprimorados ao compará-los com os equivalentes monometálicos (ZHU et al., 2019). Sua notável sinergia tende a impedir a superoxidação do substrato e o envenenamento do catalisador. (GRUNWALDT et al., 2006; HARDACRE et al., 2005) O papel dos efeitos sinérgicos das NPs de Au-Pd é geralmente atribuído aos efeitos eletrônicos e geométricos.

No entanto, mantendo uma distribuição estreita de tamanho das NPs bimetálicas e escolhendo uma abordagem de síntese apropriada, os estudos eletrônicos são mais facilmente estudados. Uma vez que Au apresenta a maior eletronegatividade entre os metais de transição, os catalisadores bimetálicos baseados em Au-Pd tendem a ter transferência de elétrons do Pd para Au, (MA et al.,

2017) o que afeta o desempenho catalítico do sistema por questões eletrônicas. Essas modificações podem ser alcançadas através da regulação da composição da superfície das estruturas bimetalicas, variando suas razões molares (VILLA et al., 2015), o que poderia fornecer desempenhos catalíticos ajustáveis.

Assim, as tentativas de atingir esse objetivo envolvem um profundo conhecimento do próprio processo de oxidação. Nesse contexto, o entendimento da oxidação de um substrato simples pode contribuir para outras aplicações a substratos mais complexos. A oxidação do álcool benzílico é uma reação muito conhecida, e muito usada como molécula modelo, pois pode ser usada para avaliar novos sistemas catalíticos. Além disso, essa reação modelo pode trazer embasamentos relacionados à atividade e seletividade para oxidação parcial de um determinado processo.

Por outro lado, a síntese de catalisadores estáveis é tão importante quanto a compreensão das transformações químicas que um determinado substrato pode assumir. Nesse aspecto, o uso das NPs metálicas imobilizadas em suportes inorgânicos é muito difundido na literatura. (GUALTEROS et al., 2018; ZHANG et al., 2008; KUMAR et al., 2014; WU et al., 2016) Embora a escolha do suporte seja de algum modo difícil devido à sua importância em um determinado sistema catalítico, a separação e o reuso dos catalisadores são desafiadoras.

Assim, a imobilização de catalisadores em materiais magnéticos tem sido uma tendência no campo da catálise como uma alternativa atraente para um melhor manuseio dos catalisadores. (ROSSI et al., 2014) Entretanto, os suportes magnéticos são bem conhecidos por apresentarem uma vasta aplicação, potencialmente em óptica, biomedicina e na catálise. A maioria das propriedades desses materiais depende da sua composição, tamanho e morfologia dos cristais. (RIBEIRO et al., 2020)

As NPs de CoFe_2O_4 se destacam por possuírem os maiores valores de anisotropia magnetocristalina, coercividade, magnetização e coeficiente de magnetostricção entre as classes das ferritas. (ANANTHARAMAIAH et al., 2015) O que é considerado uma importante ferramenta que facilita a separação e recuperação do meio reacional após a aplicação de um campo magnético externo. (ROSSI et al., 2012) No entanto, o uso das NPs magnéticas (MNPs) em nanoescala pode melhorar a

dispersão dos suportes amorfos antes da imobilização dos metais, o que sem dúvida melhora a atividade catalítica. (de ABREU et al., 2018)

Entre todos os tipos de suportes que podem ser usados para os processos de impregnação, os óxidos e os hidróxidos alcalino-terrosos podem desempenhar um papel importante nas reações de oxidação com álcoois. A razão disso é a basicidade intrínseca (CORMA et al., 2006) que tais materiais apresentam, o que ajudaria no processo de ativação do substrato pela abstração do hidrogênio do álcool, pois é considerado essencial para o início da reação. (CARRETTIN et al., 2003)

Medidas de dessorção programadas sob temperaturas variáveis de óxidos de metais alcalino-terrosos foram realizadas nas mesmas condições, e mostraram a seguinte tendência decrescente para a força dos sítios básicos: BaO > SrO > CaO > MgO. (ZHANG et al., 1988) Já a força dos sítios básicos de Lewis com relação ao oxigênio de óxidos de metais alcalino-terrosos, $O_2 > OH > H_2O > H_3O^+$, (CORMA et al., 2006) sugere o uso de Sr(OH)₂ como um material adequado para suporte catalítico em oxidações. As características básicas do Sr(OH)₂ possibilitam uma catálise heterogênea alcalina. A atividade do composto de estrôncio tem sido relatada e estudada no nosso grupo em reação de transesterificação para produção de biodiesel (FALÇÃO et al., 2017) e reações de oxidação de álcool. (CASTRO et al., 2018; PEREIRA et al., 2019; MELO et al., 2019)

Apesar de alguns estudos já têm explorado o MgO, (COSTA et al., 2012; de MOURA et al., 2015) o CaO, (DUMBRE et al., 2003) e Mg(OH)₂ (ESTRADA et al., 2014) como suportes para catalisadores de Au. Embora, o BaO seja tóxico e ambientalmente hostil, o SrO seria um bom candidato como suporte para NPs de Au e Au-Pd, que podem ser aplicadas em reações de oxidação.

A autooxidação do álcool benzílico afeta a seletividade do processo; (LIU et al., 2014) portanto, é obrigatório projetar catalisadores que garantam o controle desta reação. Sankar et al. (2014) estudaram a autooxidação do benzaldeído e propuseram que o próprio álcool benzílico controla a autooxidação, uma vez que interrompe o processo de oxidação interceptando radicais acila-peroxil. No entanto, a autooxidação do álcool benzílico e como o catalisador atua nesse processo não foram considerados.

A literatura reporta a síntese de um catalisador por meio da imobilização de

NPs de Au em $\text{Sr}(\text{OH})_2$, (CASTRO et al., 2018) o que possibilitou a atividade do material para a oxidação do álcool benzílico sem adição de base. Portanto, nesta tese de doutorado foi explorado o enriquecimento de nanopartículas de CoFe_2O_4 com $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e sua subsequente impregnação com Au e Au-Pd, o que possibilitou uma melhoria no desempenho da atividade catalítica e seletividade, quando comparado ao sistema monometálico composto apenas de NPs de Au.

Além disso, o trabalho apresenta a síntese de um suporte que exibiu influência substancial no ajuste da autooxidação do álcool benzílico. Do mesmo modo, após a imobilização de uma proporção específica de Au-Pd, o catalisador apresentou uma melhora significativa no controle dos produtos da autooxidação do álcool benzílico, proporcionando seletividade > 99% para benzaldeído em 3,5h. Além disso, uma caracterização completa do material foi investigada em detalhes, assim como estabilidade do catalisador.

Capítulo 2 - Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores mono (Au) e bimetálicos (Au-Pd) suportados em NPs de CoFe_2O_4 enriquecidas com $\text{Sr}(\text{OH})_2$ para reações de oxidação seletiva do álcool benzílico. Para isso, fez-se necessário conhecer e explorar previamente as propriedades estruturais e a composição química dos materiais.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar um suporte magnético (CoFe_2O_4) recoberto com $\text{Sr}(\text{OH})_2$;
- Investigar as propriedades magnéticas do suporte utilizando a técnica Magnetometria de vibração;
- Imobilizar NPs pré-formadas (Au e Au-Pd) no suporte magnético com o intuito de obter catalisadores magneticamente reutilizáveis;
- Avaliar a quantidade de metal imobilizada no suporte através da Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)
- Avaliar a atividade das NPs de Au e Au-Pd imobilizadas, ponderando uma possível interação metal-suporte;
- Avaliar a estabilidade e aplicação dos catalisadores através de estudos de reutilização dos ciclos reacionais, observando as atividades e seletividades durante as sucessivas reações;

- Avaliar a quantidade das partículas metálicas (Au e Pd) impregnada no suporte e determinar se houve lixiviação após cada reação, utilizando absorção atômica por chama;
- Caracterizar os catalisadores através das seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX) aliada ao método de refinamento Rietveld, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (MEVT), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES) e análise superficial (BET).

Capítulo 3 - Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

3.1 NPs magnéticas

Atualmente, muitos compostos na forma de nanoparticulados estão sendo utilizados; dentre eles, os baseados em NPs magnéticas (MNPs) assumem papel importante em virtude de suas propriedades químicas, elétricas, ópticas (ZHU et al., 2018). As máximas magnetizações das MNPs dependem principalmente do tamanho e da forma. Para pequenas NPs magnéticas, a formação de paredes de domínios magnéticos fornece um estado de alta energia, o que propicia a formação de aglomerados. A fim de evitar a aglomeração, as MNPs podem ser revestidas com diferentes compostos (como, por exemplo, sílica, carbono, óxidos metálicos e polímeros) para isolá-las de ambientes externos. (WU et al., 2008)

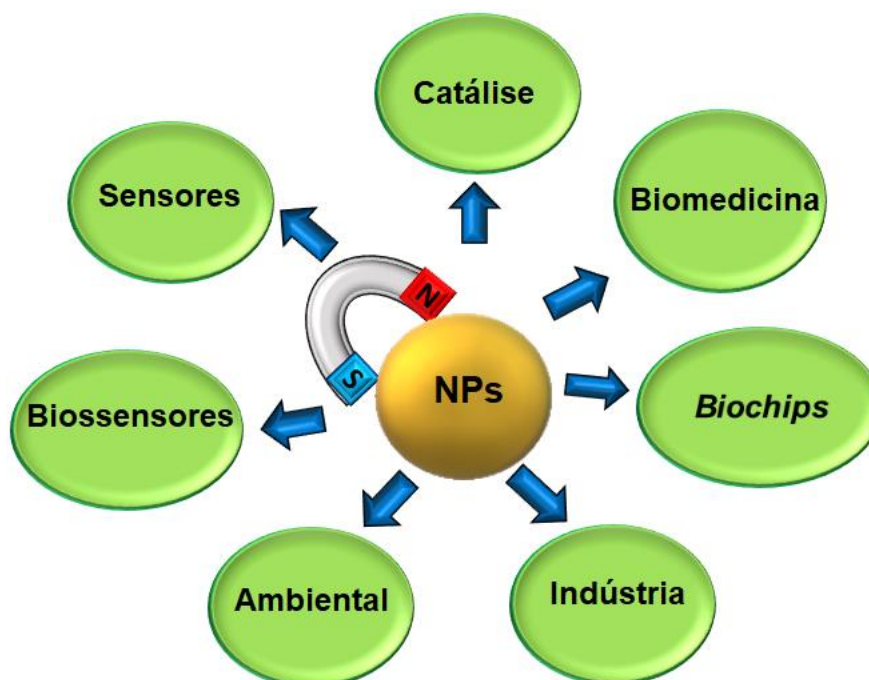
Dessa forma, as MNPs têm encontrado aplicações promissoras em diversos campos de atuação (Figura 1). Por exemplo, na biomedicina as MNPs são utilizadas em diagnóstico e terapêutica médica (ULBRICH et al., 2016), administração de fármacos guiada por imagem, terapia fototérmica (SMITH et al., 2017; ISSA et al., 2013), ressonância magnética (HU et al., 2017), armazenamento de dados (WU et al., 2016), biossensores e *biochips* baseados em filmes magnéticos. (ROSSI et al., 2005) Em remediação ambiental, são utilizadas especialmente para purificação de águas, com captura de bactérias e remoção de íons diversos. (JIN et al., 2014) Em aplicações tecnológicas e engenharia, as MNPs se destacam na área de catálise (ZHANG et al., 2019), devido à sua alta área superficial, facilidade de separação e boa capacidade de reutilização, o que é vantajoso, já que para essa aplicação as NPs não dependem da bioestabilidade e propriedades de superfície necessárias para a biomedicina. (XU et al., 2010)

Assim, as MNPs podem ser usadas como suporte para catalisadores. (PEREIRA et al., 2019; de MOURA et al., 2015) Os primeiros exemplos da aplicação da separação magnética no campo da catálise foram baseados nas propriedades magnéticas intrínsecas do Fe, Ni e Co. (ROSSI et al., 2012) A magnetita e a hematita têm sido empregadas como catalisadores em importantes reações industriais,

incluindo a síntese de Haber-Bosch e dessulfuração do gás natural. (BERGMANN et al., 2011)

A maioria dos exemplos no campo da catálise envolve a engenharia de nanomateriais recuperáveis magneticamente, nos quais a fase ativa do catalisador é ligada por interações covalentes ou eletrostáticas às MNPs. A separação magnética é uma opção ecológica para a recuperação de catalisadores, pois minimiza o uso de solventes e materiais, reduz o tempo de operação e minimiza a perda de catalisador. (ROSSI et al., 2014; ANASTAS et al., 2014)

Figura 1. Aplicações das nanopartículas magnéticas em diferentes áreas.



Fonte: Adaptado de PEREIRA et al., 2019.

3.2.1 Propriedades magnéticas

Historicamente, o termo magnético provém de “Magnésia”, uma região da Ásia, da qual surgiu os primeiros relatos sobre forças naturais de um minério com a propriedade de atrair objetos de ferro. Esse minério foi denominado magnetita (Fe_3O_4). (PIQUEIRA et al., 2002) Tal comportamento foi estudado por Oesterd que percebeu que a movimentação das cargas elétricas gerava um campo magnético. Os passos

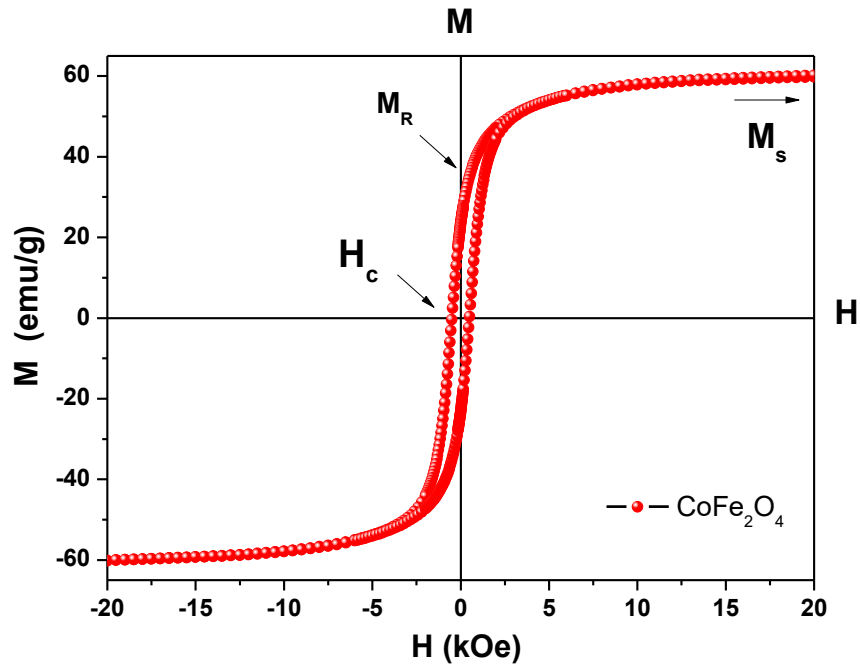
seguintes no avanço da compreensão do magnetismo em direção ao eletromagnetismo foram dados por Michael Faraday e Joseph Henry, com a descoberta da indução magnética. (KEITHLEY et al., 1999)

A fim de facilitar a compreensão de efeitos magnéticos (Figura 2), parâmetros são medidos e avaliados com relação aos materiais já disponíveis na literatura. A aplicação de um campo magnético suficientemente grande faz com que os domínios dentro de um material se alinhem com o campo. O valor máximo da magnetização alcançada nesse estado é chamado magnetização de saturação, M_s . À medida que a intensidade do campo magnético diminui, os spins deixam de ser alinhados com o campo e a magnetização total diminui.

Nos materiais ferromagnéticos, um momento magnético residual permanece quando o campo aplicado é cessado. A quantidade de magnetização nessa condição é chamada magnetização de remanescente (M_r). Então, ele deve ser retornado ao zero por um campo na direção oposta; o campo magnético necessário que deve ser aplicado é chamado de coercividade (H_c). (RIEKE et al., 1996) A razão entre a magnetização remanescente e a magnetização de saturação, M_r/M_s , é chamada razão de remanência e varia de 0 a 1. O campo magnético reverso é aplicado até a magnetização da saturação, depois é revertido até a saturação inicial, gerando assim uma curva de histerese. (KODOMA et al., 1999) A curva de histerese é o parâmetro mais comum; essa mostra a relação entre a densidade do fluxo magnético induzido (B) e a força de magnetização (H).

A anisotropia magnetocristalina surge do acoplamento spin-órbita e favorece energeticamente o alinhamento da magnetização ao longo de uma direção cristalográfica específica. (BEDANTA et al., 2009) Essa propriedade é particular para um determinado material e independente da forma das partículas. Algumas composições de materiais ferromagnéticos retêm uma magnetização imposta indefinidamente e são úteis como ímãs permanentes. (GOLDMAN et al., 2012) As anisotropias magnéticas podem ser geradas pelo campo elétrico de um sólido ou cristal, pela forma do corpo magnético ou por tensão mecânica. (RIEKE et al., 1996) A simetria da estrutura da rede cristalina, entretanto, afeta os processos de troca, fazendo com que existam determinados eixos preferenciais de magnetização, originando assim, uma característica que varia com a direção. (GETZLAFF, 2008)

Figura 2. Parâmetros importantes obtidos de um ciclo de histerese.



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2 Ferritas

As ferritas são compostos químicos ferromagnéticos, geralmente são produtos da mistura de óxidos metálicos bivalentes – como Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} – e íons trivalentes como Fe^{3+} , Mn^{3+} ou Cr^{3+} . (MATHEW et al., 2007) São classificadas de acordo com sua estrutura cristalina: hexagonal ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$), granada ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) e espinélio (MFe_2O_4). (LU, 2011) Que desempenham um papel importante nos suprimentos tecnológicos modernos, devido às suas propriedades magnéticas variáveis, flexibilidade física, alta resistividade elétrica e estabilidade química. Devido às suas propriedades elétricas e magnéticas, esses tipos de compostos são bem conhecidos e considerados um dos materiais mais importantes. As ferritas são aplicadas em vários campos, como armazenamento de dados, dispositivos magneto-ópticos, catálise e aplicação biomédica como administração de medicamentos, ressonância magnética, biossensor e hipotermia. (COLOMBO et al., 2012; SHYLES et al., 2010)

A estrutura cristalina de MFe_2O_4 tem simetria cúbica com um grupo espacial $Fd3m$ (Figura 3). A célula unitária contém 8 unidades de fórmula ($M_8Fe_{16}O_{32}$), em que 32 ânions de oxigênio formam uma estrutura cúbica de face centrada (FCC) estritamente compactada com 8 cátions ocupando 64 interstícios tetraédricos (sítios A) e os restantes 16 cátions ocupando metade dos 32 interstícios octaédricos (sítios B). Um total de 24 cátions ocupam os 96 interstícios disponíveis dentro da célula unitária de espinélio, deixando um número significativo de sítios intersticiais vazios e permitindo a migração de cátions entre os sítios.

Com base na distribuição de cátions em sítios tetraédricos e octaédricos, as ferritas tipo espinélio (SFs) são classificadas como normais, inversas e mistas. Na estrutura de espinélio normal, MFe_2O_4 , os íons bivalentes menores (M^{2+}) ocupam os sítios tetraédricos enquanto a maioria dos cátions trivalentes (Fe^{3+}) ocupam os locais octaédricos. Já a estrutura espinélio invertido representa uma classe de configuração em que os sítios A são ocupados apenas por cátions bivalentes, enquanto que os sítios B são igualmente ocupados por cátions bivalentes e trivalentes. As propriedades físico-químicas das SFs são determinadas pelo tamanho dos interstícios, temperatura, energia eletrostática e distribuição catiônica. (REDDY et al., 2016)

3.2.1 Ferrita de cobalto

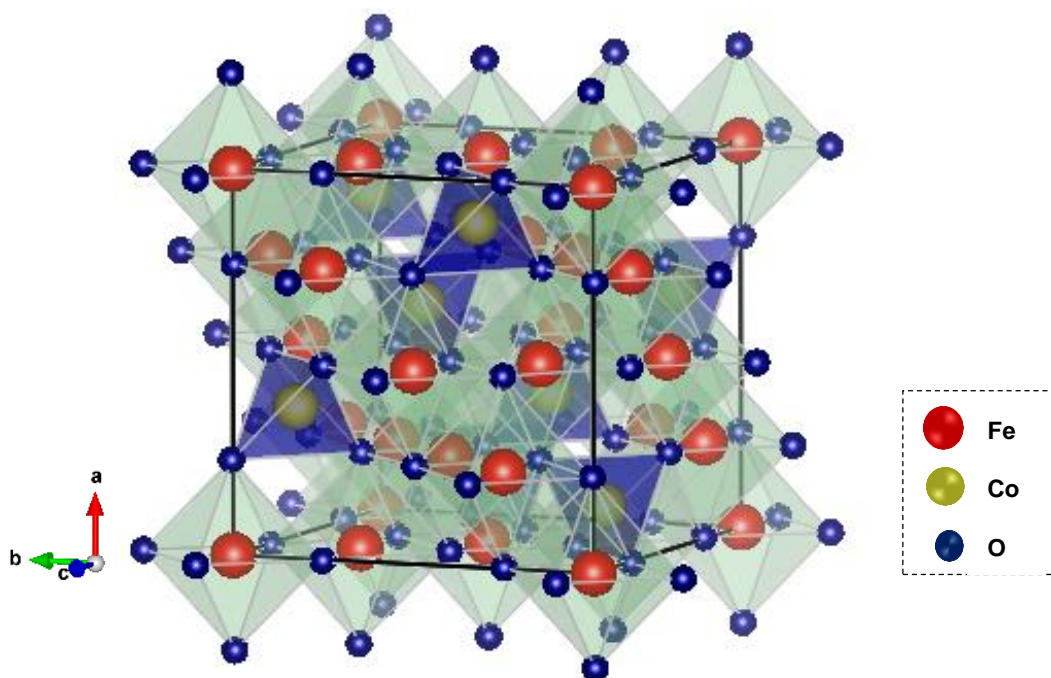
A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) recebe atenção por apresentar boa estabilidade química, alta dureza mecânica e resistividade elétrica. (CHAKRADHARY et al., 2010; HOUSHIAR et al., 2014; LI et al., 2010) Suas propriedades magnéticas são explicadas pela intensa interação de supertroca entre os cátions localizados nos sítios. (FENG et al., 2004; GORE et al., 2017) A força da interação de supertroca varia com a ocupação dos íons Co^{2+} nos sítios A, pois a interação entre Fe^{3+} (A) - Fe^{3+} (B) é mais forte que a interação entre Co^{2+} (A) - Fe^{3+} (B). Essa diferença é atribuída as diferentes superposições das funções de onda dos elétrons d , o que leva as integrais de troca distinta para cada distribuição de cátions entre os sítios A - B, como reportado por SAWATZKY et al. (1968).

A $CoFe_2O_4$ é um material ferromagnético com estrutura tipo espinélio (AB_2O_4) inverso (Figura 3) que exhibe maior anisotropia magnetocristalina e o

coeficiente de magnetostricção entre a classe das ferritas. (KAKADE et al., 2016) Essas propriedades fazem dele um bom candidato para a fabricação de sensores magnéticos, sistemas de carregamento de fármacos, diagnóstico médico e dispositivos de gravação, por exemplo. Esses materiais possuem aplicações nos campos da biomedicina, reparação ambiental, catálise, transformadores, interruptores e armazenamento magnéticos, memórias de computador, dispositivos de microondas e refrigeração. (SHAO, 2012; KRISHNA, 2018; HAZRA et al., 2014)

Apresenta estrutura cúbica de face centrada (Figura 3), na qual cada célula unitária contém os íons 32O^{2-} , 8Co^{2+} e 8Fe^{3+} . A rede de íons de oxigênio é dispersa com 64 cátions, 32 tetraédricos e 24 octaédricos. Os 8 cátions Co^{2+} e oito Fe^{3+} ocupam metade dos sítios octaédricos e outros 8 íons Fe^{3+} ocupam oito dos 64 sítios tetraédricos. (REDDY et al., 2016)

Figura 3. Representação da célula unitária da CoFe_2O_4 .



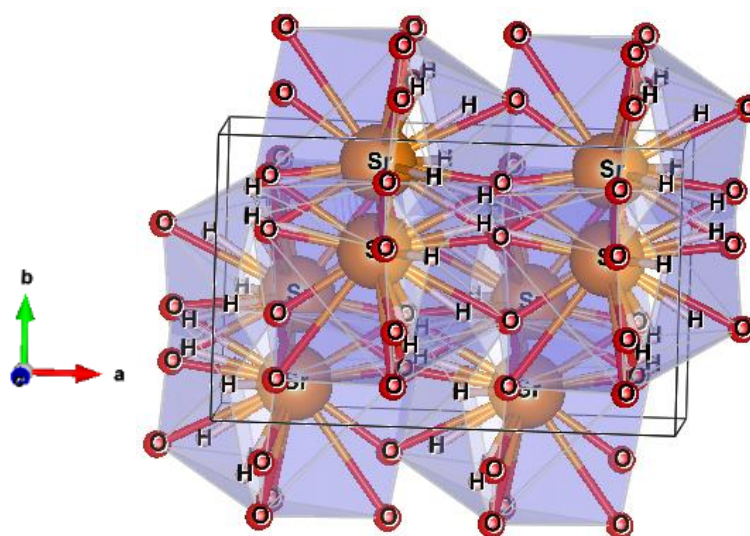
Fonte: Próprio autor (2019).

3.3 Hidróxido de estrôncio

O hidróxido de estrôncio $\text{Sr}(\text{OH})_2$ é um composto alcalino, higroscópico, solúvel em água ($K_{sp} = 3,2 \times 10^{-4}$ a 25°C), existe na forma de anidro, mono-hidrato, ou octa-hidrato. (CILIBERTO et al., 2008) O SrO precipita no meio de reação de acordo com a reação de duplo deslocamento, na qual a sua forma hidratada de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ pode ser formada. (ROPP, 2013) Possui sistema cristalino ortorrômbico, $\alpha \neq \beta$, $\gamma = 90^\circ$, apresenta cristais prismáticos (Figura 4), (CILIBERTO et al., 2008; TAGLIERI et al., 2019) e grupo espacial $Pnam$ (62). E apresenta diversas aplicações na indústria têxtil, cerâmica e verniz ou como precursor do SrCO_3 , um material importante na produção de vidro para tubos de televisão, em pigmentos, secadores e tintas. (LI et al., 2005)

Trabalhos desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa com materiais a base de estrôncio se destacam na literatura devido suas potencialidades como catalisadores ativos e estáveis na produção de biodiesel por transesterificação de óleos (FALÇÃO et al., 2017; ABREU et al., 2019; de MOURA et al., 2010) e por desempenhar um papel importante em reações oxidativas de álcoois, devido a basicidade intrínseca que tais materiais apresentam. (PEREIRA et al., 2019; CASTRO et al., 2018; MELO et al., 2019; BATISTA et al., 2020)

Figura 4. Representação da célula unitária do $\text{Sr}(\text{OH})_2$.



Fonte: Pereira et al., (2019).

Estudos mostram que o SrO obtido a partir da calcinação do carbonato de estrôncio apresenta uma boa atividade catalítica na transesterificação de óleos entre 85% a 95%. (LIU et al., 2007; CARVALHO et al., 2013) Além disso, testes realizados com nanocompósitos de $\text{SrCO}_3\text{-Sr(OH)}_2$ revestidos com polipirrol comprovaram que tais materiais são candidatos eficazes à degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, resultando na melhora da atividade fotocatalítica. (MARQUEZ-HERRERA, et al., 2016)

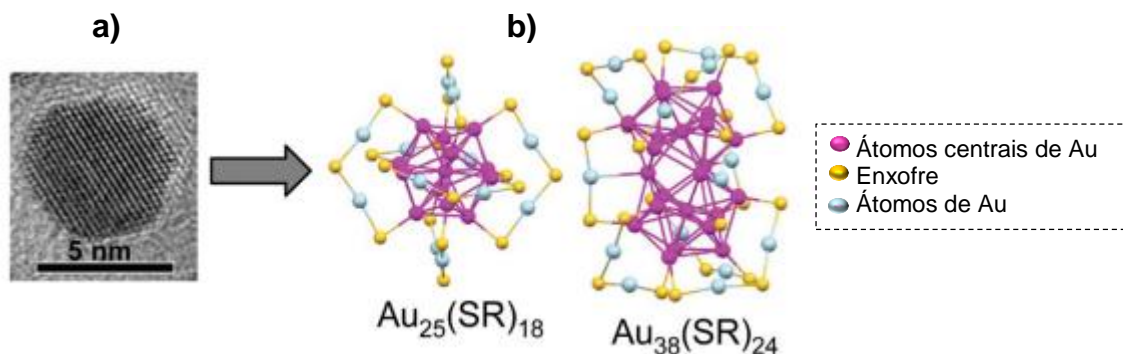
3.4 Catalisadores a base de Au

No final da década de 80, os trabalhos de Haruta e Hutchings indicaram, pela primeira vez, que o Au é um material ativo em catálise (HARUTA et al., 2011), mostrando uma excelente atividade catalítica para a oxidação de CO a baixa temperatura (200 K) com o uso de NPs de ouro dispersas em suporte redutível. Desse modo, a descoberta de Haruta desencadeou um grande interesse científico pela catálise do Au.

O aperfeiçoamento das técnicas de preparo e caracterização tornou possível confeccionar catalisadores de Au suportados, que proporcionaram avanços significativos em termos de atividade e seletividade. (CÁRDENAS-LIZANA et al., 2011) No que diz respeito aos outros catalisadores à base de metais, a natureza do suporte e o tamanho das NPs tiveram um papel mais importante na catálise do Au (Figura 5). (HARUTA et al., 2001; ZHAO et al., 2019)

As propriedades catalíticas das NPs suportadas dependem da morfologia das partículas, distribuição do tamanho, forma e espessura, bem como dos efeitos de suporte. (CHEN et al., 2006; PARMEGGIANI et al., 2017) As propriedades eletrônicas das partículas metálicas mudam drasticamente de NPs para nanoclusters (Figura 5), (HIGAKI et al., 2018) que oferecem novas oportunidades para a catálise. Devido a estruturas eletrônicas, os nanoclusters de Au (<2 nm) reagem de maneira diferente dos catalisadores convencionais de Au, exibindo propriedades únicas, com alto desempenho catalítico, com tamanhos determinados e estruturas bem definidas.

Figura 5. Tamanhos diferentes de catalisadores de Au. **a)** NPs convencionais (~5 nm) e **b)** *nanoclusters* atômicamente precisos de 1–3 nm, com 1 nm (núcleo) $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ e $1 \times 1,3$ nm $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$.



Fonte: Adaptada Zhao et al., 2019.

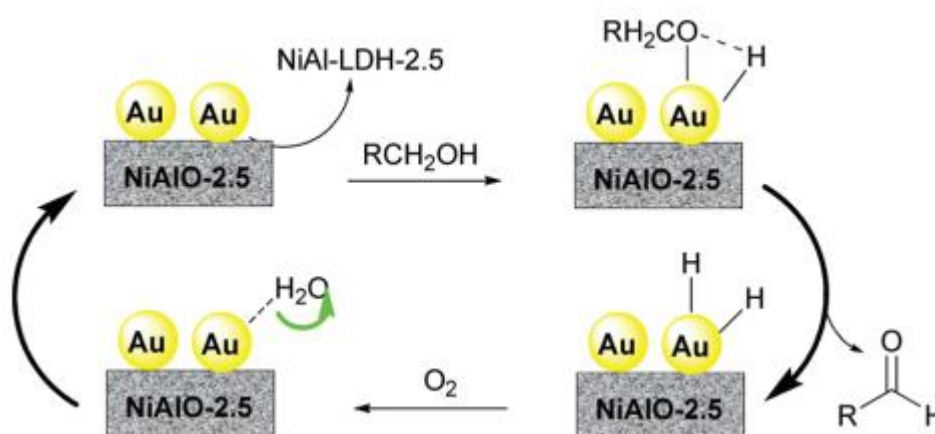
A síntese de catalisadores à base de Au eficientes e reutilizáveis para a oxidação seletiva de álcoois é uma estratégia para o desenvolvimento de processos verdes (PARMEGGIANI et al., 2017; DELLA PINA et al., 2016) com oxigênio molecular, utilizando diferentes suportes sólidos como óxidos, hidróxidos, carbono, polímeros, dentre outros. É dada muita atenção ao estudo do papel específico que os sítios ativos desempenham na reação de oxidação e nos mecanismos baseados na ativação de átomos de oxigênio na superfície do Au, focando no papel dos suportes no mecanismo catalítico. (ZHAO et al., 2013)

Dessa forma, uma criteriosa escolha do método de preparação torna-se fundamental para a obtenção de catalisadores com alta eficiência e possível aplicação na transformação química de diversos substratos. A escolha de sólidos básicos como suporte de catalisador é uma tentativa de evitar a adição de uma base externa à mistura reacional. No nosso grupo de pesquisa, NPs de Au suportadas em $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO foram explorados em reações de oxidação sem a necessidade de base adicional. (de MOURA et al., 2015)

Curiosamente, Ding e colaboradores apresentaram um catalisador, depositando NPs de Au em óxido misto de NiAl, derivado da calcinação do correspondente precursor de hidróxido duplo de camada (LDH). (DING et al., 2014) Nesse estudo foram comparados os catalisadores $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Au/NiO , o catalisador Au/NiAlO (com a razão

molar de Ni para Al de 2,5) apresentou melhor desempenho, sendo capaz de catalisar a oxidação de vários álcoois em o-xileno a 80 °C (78-99% de conversões, > 99% de seletividade). Os autores também sugerem que as propriedades catalíticas aprimoradas do catalisador de Au se originaram principalmente do efeito sinérgico entre o Au e o suporte no mecanismo de reação, além da contribuição da interação eletrônica. Eles supõem que o suporte carregado com NPs de Au sofra interconversão estrutural entre o óxido misto e o hidróxido duplo na troca de água durante a reação, permitindo a rápida remoção de água da superfície do Au⁰ e acelerando a restauração dos sítios ativos de Au para a oxidação de álcoois.

Figura 6. Proposta do mecanismo para o catalisador Au/NiAlO-2,5.



Fonte: Cardona et al, 2017.

Os catalisadores de Au estudados na reação de oxidação do álcool benzílico sob certas condições (geralmente na presença de uma base) produzem benzaldeído e subprodutos como ácido benzóico e, em alguns casos, benzoato de benzila. Também podem ser formados outros subprodutos, geralmente em quantidades mais baixas, como benzeno e tolueno. (KIMI et al., 2018; CHU et al., 2015) A maior seletividade do benzaldeído (e atividades elevadas) é obtida a partir de catalisadores bimetálicos Au contendo Pd, Pt e Cu. (SUN et al., 2016)

3.5 Catalisadores a base de Pd

O paládio (Pd) é um elemento raro do grupo da platina, que pode absorver grandes quantidades de hidrogênio molecular, H_2 , à temperatura ambiente, o que é usado para purificá-lo. Acredita-se que o processo forme Pd_2H . (RICCIARDI, 2014) A configuração eletrônica de valência no estado fundamental do átomo de Pd é $4d^{10} 5s^0$, diferente de todos os outros membros do grupo Ni ($3d^8 5s^2$), Pt ($5d^9 6s^1$) e Ds ($6d^8 7s^2$). (JERABEK et al., 2018) De fato, Pd é o único átomo conhecido em seu estado eletrônico a não ter pelo menos um elétron em um orbital ns ou np da camada. (FARIA et al., 2019) Que permite que o Pd apresenta propriedades fundamentais únicas, como energia de ionização, afinidade eletrônica e polarizabilidade de dipolo elétrico estático.

O seu uso é muito importante na catálise de frações de petróleo destilado, no emprego de ligas usados na odontologia (KIELHORN et al., 2002), tecnologias de célula combustível e na indústria química como catalisador em reações de hidrogenações (ELLIS et al., 2018) e oxidações de álcoois. (MELO et al., 2018; BATISTA et al., 2020)

A oxidação de álcoois por Pd é conhecida há muitos anos, em particular a partir das primeiras observações por Berzelius, que realizou a precipitação do Pd quando K_2PdCl_4 foi submetido a refluxo em solução de etanol. (BERZELIUS, 1828) Uma revisão realizada por Lee e Muldoon descreveu a oxidação aeróbica seletiva de álcoois catalisada por sistemas homogêneos e heterogêneos empregando catalisadores a base de Pd. Tal estudo notou-se uma melhora significativa na seletividade dos produtos parcialmente oxidados. (LEE et al., 2015)

As NPs de Pd podem ser aplicadas em diversos suportes como alumina, sílica, carvão ativado, grafeno, zeólitas, bem como vários promotores de metal que incluem ferro (Fe), manganês (Mg), cobalto (Co), estanho (Sn) e ouro (Au). Dentre esses, o Au é conhecido por aumentar a atividade catalítica do Pd. Deste modo, NPs de Pd suportadas oferecem vantagens sobre as partículas individuais, pois permitem uma distribuição uniforme das NPs, evita a agregação de NPs e aumenta o desempenho catalítico.

Na literatura destaca-se várias pesquisas realizadas com o emprego de catalisadores a base de Pd. Luque, Li e colaboradores desenvolveram uma estratégia sintética para encapsular precursores de Pd através do tipo de ligantes antes da

montagem de rede de metal orgânico (MOF). (LUQUE et al., 2014) Yu e colaboradores fizeram um esforço nessa direção, demonstrando que as NPs de Pd suportadas em um *nanobelt* de titanato (Pb/TNB) são capazes de oxidar (em uma quantidade muito baixa, 8×10^{-3} mol %) álcoois primários e secundários às cetonas correspondentes (com conversões e seletividade altamente dependentes de substituintes), em condições totalmente livres de solvente e sem base. (YU et al., 2015)

Zamani e colaboradores relataram uma preparação simples de NPs de Pd incorporadas a um nanocompósito baseado em Fe_3O_4 /aminoácido. A modificação da superfície das NPs com o aminoácido permitiu a captura das NPs de Pd através de interações entre as NPs metálicas e os grupos funcionais dos aminoácidos. (ZAMANI et al., 2014) Em particular, Fe_3O_4 /cisteína-Pd exibiu o mais alto desempenho catalítico e excelente seletividade na oxidação aeróbica isenta de solvente de vários álcoois primários, para os aldeídos correspondentes (incluindo dois álcoois alifáticos não ativados), apresentando entre 58 a 87% de rendimento (> 99% de seletividade).

3.6 Catalisadores bimetálicos

Pesquisas mostram que as NPs bimetálicas são mais vantajosas em termos de atividade e seletividade em comparação com os catalisadores monometálicos. (WANG et al., 2011; LIU et al., 2012; SANKAR et al., 2014; YU et al., 2012) NPs de Au-Pd são interessantes, uma vez que são miscíveis em uma ampla variedade de composições, podendo formar ligas com diferentes razões molares.

Enache et al. (2005) e Dimitratos et al. (2012) observaram que catalisadores bimetálicos de Au-Pd suportados apresentam atividade e seletividade aprimoradas para oxidações aeróbicas de álcoois, presumivelmente devido a interações eletrônicas sinérgicas entre os átomos de Au e Pd. Essa estratégia apresenta muitas vantagens, como maior interação eletrônica entre metais, diferentes propriedades físico-químicas e maior desempenho catalítico do que os metais separados. (WANG et al., 2003)

Os catalisadores bimetálicos (Au-Pd) são os mais frequentemente relatados para a oxidação de álcoois; foi observado um efeito sinérgico entre esses dois metais. (MELO et al., 2019; KOYASU et al., 2002) A investigação de aglomerados bimetálicos ou

de ligas fornece uma ferramenta fundamental para obter *insights* sobre propriedades químicas e físicas de sistema bimetálico em estruturas geométricas e eletrônicas como função de tamanho e composição. (KOYASU et al., 2002)

O aprimoramento da atividade dos átomos de Au também foi relatado principalmente pela variação no estado de ocupação dos orbitais *d* do Pd. Tanto a homogeneização composicional quanto a interação eletrônica levariam a alterações nos estados de ocupação dos orbitais *d* do Pd. (WU et al., 2019) Em alguns estudos sobre os catalisadores bimetálicos de Au-Pd, a razão Au:Pd foi comumente observada como tendo um efeito significativo no desempenho do catalisador. Foi relatado por Chen e colaboradores que catalisadores bimetálicos de Au-Pd com maiores relações Au/Pd exibiram melhor atividade catalítica na oxidação seletiva do glicerol. (OLMOS et al., 2016) MELO e colaboradores obtiveram uma atividade catalítica notavelmente alta de um catalisador Au-Pd/SrCO₃ com uma relação Au-Pd de 1:1.5 na oxidação do álcool benzílico. (MELO et al., 2019)

No trabalho de Hutchings, o catalisador mais ativo para a oxidação do álcool benzílico teve uma relação de 1Au:1Pd. (CARTER et al., 2016) Entre esses trabalhos, foi reconhecida uma relação semelhante a um vulcão entre a atividade do catalisador e a quantidade de Pd, e uma atividade máxima foi observada em uma determinada razão Au:Pd, que pode variar dependendo das diferentes condições de síntese. (SCHRINNER et al., 2008)

Wang et al atribuíram o efeito da espessura da camada de Pd à promoção eletrônica, mas sem uma investigação mecanicista adicional. (WANG et al., 2015) Com base em cálculos de simulações teóricas da Teoria Funcional da Densidade (DFT), Silva et al., (2014) explicaram que quando a carga de Pd é alta, a atividade é aprimorada porque o aumento da quantidade de Pd é favorável à adsorção de álcool benzílico.

3.7 Reação de oxidação de álcool

A oxidação do álcool benzílico é uma reação muito conhecida, mas muito utilizada como molécula modelo, uma vez que pode ser usada para avaliar novos sistemas. Além disso, tal reação modelo pode trazer percepções relacionadas à

atividade e seletividade para a oxidação parcial de um dado processo. O álcool benzílico é um líquido incolor, precursor para uma variedade de ésteres, sendo um composto valioso na indústria usado em produtos agroquímicos, sabões, perfumes, cosméticos e flavorizantes. (NAIK et al., 2011)

A oxidação seletiva de compostos orgânicos ocupa um lugar de destaque na catálise e na indústria química. Essa reação fornece o caminho mais fácil para a funcionalização do composto de partida e biomassa para produtos químicos finos. (SANTRA et al., 2016) São comumente empregadas na indústria para converter matérias-primas à base de petróleo em reagentes químicos comumente usados como materiais de partida. No entanto, eles costumam usar procedimentos poluentes e perigosos que fornecem resíduos tóxicos, como Mn e Cr. (CAINELLI et al., 2008) A indústria farmacêutica começou a limitar o uso de reações de oxidação por razões de sustentabilidade, como o descarte de subprodutos perigosos e preocupações de segurança associadas com o uso de solventes orgânicos inflamáveis. (HOU et al., 2008)

Ao projetar um novo procedimento de oxidação, os princípios da química verde e sustentabilidade devem ser cuidadosamente considerados. (CHEN et al., 2017) Em particular, a oxidação de álcoois primários e secundários aos correspondentes aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos é uma transformação importante em química orgânica. (THAO et al., 2018)

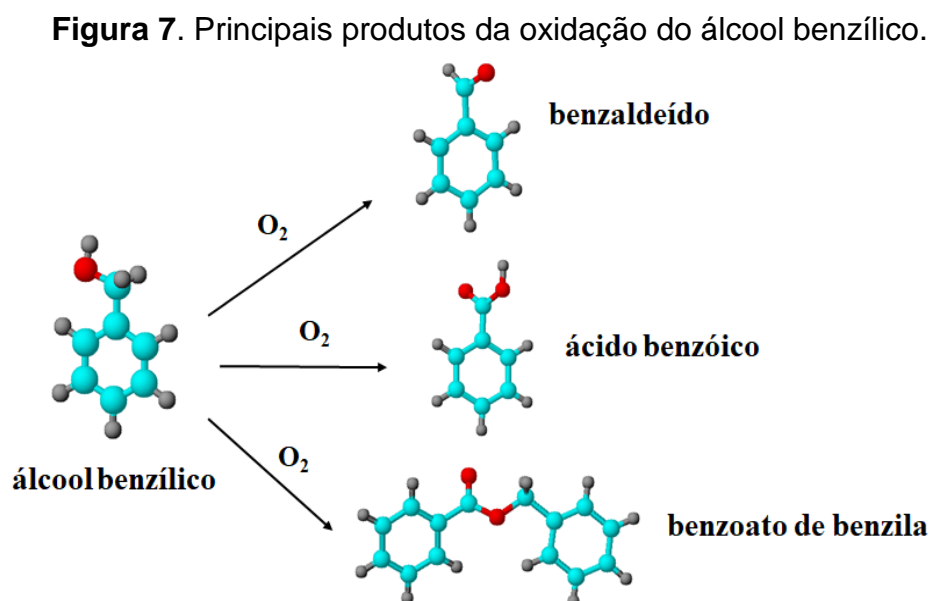
A oxidação seletiva de álcoois, particularmente do álcool benzílico, é de suma importância na transformação de grupos funcionais na síntese orgânica. Os aldeídos ou cetonas correspondentes são valiosos como produtos intermediários e de alto valor para as indústrias farmacêuticas, agroquímica e de perfumaria. (SHELDON et al., 2000; BURDOCK et al., 2005) A oxidação de álcool benzílico também é frequentemente empregada como reação modelo de oxidação de álcool aromático devido à sua reatividade relativamente alta. (CHEN et al., 2010)

O álcool benzílico é um substrato muito comum, usado para estudar as oxidações seletivas catalisadas por materiais heterogêneos, que permite estudos fundamentais, como o efeito de diferentes métodos de preparação, suporte de

catalisador, interações metal-suporte e a necessidade de uma base para promover a reação a taxas de conversão razoáveis.

Além disso, o principal produto, benzaldeído, é um aldeído não enolizável, que reduz o número de possíveis subprodutos e torna a explicação dos mecanismos de reação menos suscetível à confusão. (CHEN et al., 2010) Embora o uso de álcool benzílico como instrumento seja motivado pela sua simplicidade, a importância de seus produtos de oxidação é de grande relevância para a indústria química (DAVIS et al., 2013), Figura 7.

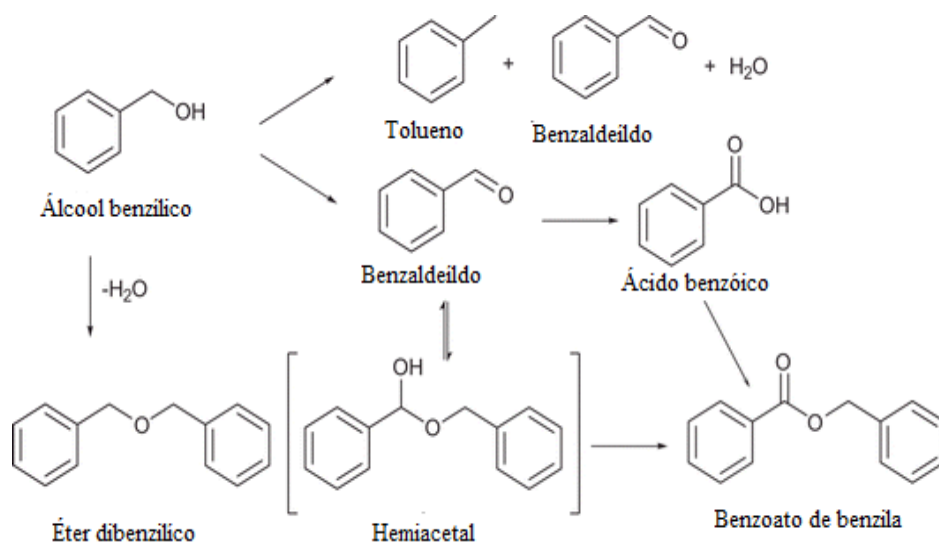
O benzaldeído é um precursor primário para a síntese de outros compostos orgânicos como aditivos de plásticos, corantes e produtos químicos agrícolas. No entanto, a produção de ácido benzóico pela oxidação completa do álcool benzílico também possui uma imensa importância na indústria. O ácido benzóico é consumido principalmente para a produção de fenol, e outros usos provêm das demandas do mercado em diferentes países, como precursores de plastificantes, antissépticos, descongestionantes e conservantes de alimentos, utilizados isoladamente em uma solução aquosa diluída. (CHEN, 2010; KUANG, 2010)



Fonte: Próprio autor, 2019.

O produto totalmente oxidado pode ser tão importante como o parcialmente oxidado, se obtido de forma seletiva. De fato, além da oxidação do álcool benzílico para formar benzaldeído e ácido benzóico e benzoato de benzila, foram relatadas na literatura reações como (i) desproporção para formar tolueno, benzaldeído e H₂O e (ii) desidratação para formar éter dibenzílico (Figure 8). (SANKAR et al., 2014)

Figura 8. Representação da reação para oxidação do álcool benzílico.



Fonte: Adaptada Albonetti, et al., 2014.

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os reagentes e soluções utilizados no preparo dos materiais, assim como reações catalíticas e ensaios de otimização. Além de uma breve descrição envolvendo as principais caracterizações empregadas no desenvolvimento desse trabalho.

As atividades experimentais foram realizadas no Laboratório de Biodiesel e Materiais (LBM) no Centro de Ciências da Natureza (CCN), na Universidade Federal de Piauí (UFPI). Tendo parcerias de outros laboratórios de pesquisas, tais como: Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade de São Carlos (UFSCar), Laboratório de Física da Universidade Federal do ABC (UFABC), Laboratório de Física da Universidade de São Paulo (USP-São Carlos) e os laboratórios do Instituto de Química da USP - São Paulo.

4.1 REAGENTES

A seguir estão relacionados os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais, descritos na Tabela 1. Todos os reagentes foram adquiridos em alto grau de pureza e utilizados sem purificação ou tratamento adicional, exceto quando mencionado. Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada (18,2 MΩ.cm, 25 °C).

Tabela 1. Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagentes	Fabricante
CoCl ₂ .6H ₂ O (≥ 97%)	Sigma Aldrich
FeCl ₃ .6H ₂ O (≥ 99%)	Synth
NH ₄ OH	Dinâmica Química
HCl	Vetec Química
SrCO ₃	Vetec Química

C ₃ H ₆ O P.A	Isofar
PVA	Sigma Aldrich
HAuCl ₄	Sigma Aldrich
PdCl ₂	Sigma Aldrich
NaBH ₄	Vetec
K ₂ CO ₃	Synth
C ₂ H ₅ OH absoluto (99,5%)	Synth
Álcool benzílico	Sigma Aldrich
Diclorometano	Synth

Fonte: Próprio autor, 2019.

4.2 SÍNTESES

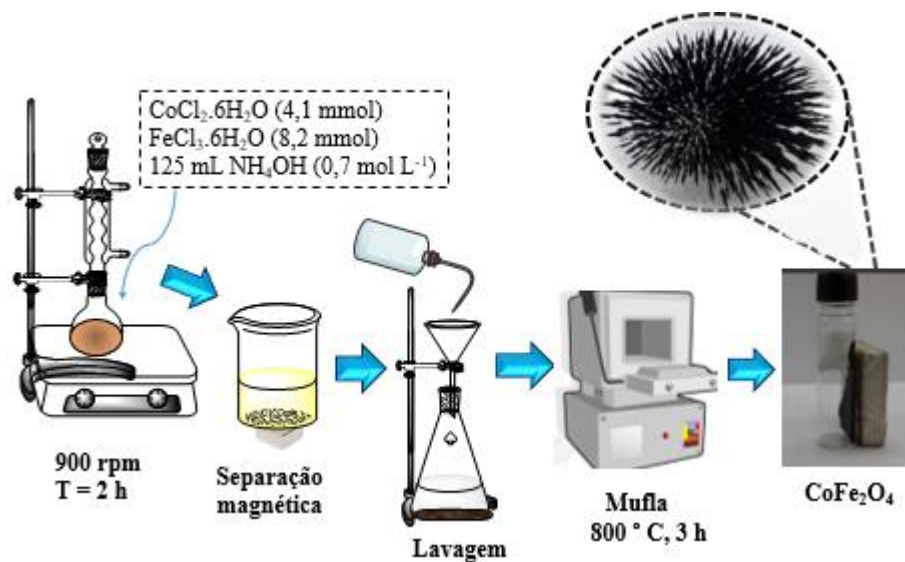
A seguir, a descrição do preparo dos materiais: CoFe₂O₄, Sr(OH)₂, preparação do suporte magnético Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e dos catalisadores monometálicos (Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e Pd/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄) e bimetálico (Au-Pd/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄).

4.2.1 Síntese da CoFe₂O₄

As NPs de CoFe₂O₄ foram sintetizadas usando um método de coprecipitação (JAGMINAS et al., 2014) com modificações, substituindo Fe²⁺ por Co²⁺. Em uma síntese típica, 2,5 mL de uma solução aquosa ácida (HCl, 2 mol L⁻¹) de CoCl₂.6H₂O (4,1 mmol) foram adicionados a 5 mL de uma solução aquosa de FeCl₃.6H₂O (8,2 mmol). Em seguida, a solução resultante foi adicionada à 125 mL de uma solução aquosa de hidróxido de amônio (0,7 mol L⁻¹) sob agitação vigorosa (900 rpm, Arec X, Velp Scientifica) e aquecimento a 95 °C por 3h em sistema de refluxo (Figura 9). Instantaneamente, foi observada a formação de um precipitado escuro (Figura 10). Após, uma agitação de duas horas, o produto foi separado com um ímã de neodímio (Nd₂Fe₁₄B) e o sobrenadante foi coletado. O precipitado foi lavado com água destilada quente (200 mL, 80 °C) para eliminar íons de amônio e uma vez com acetona (100 mL), e seco em estufa a 80 °C. Depois das 12 h de secagem, o material

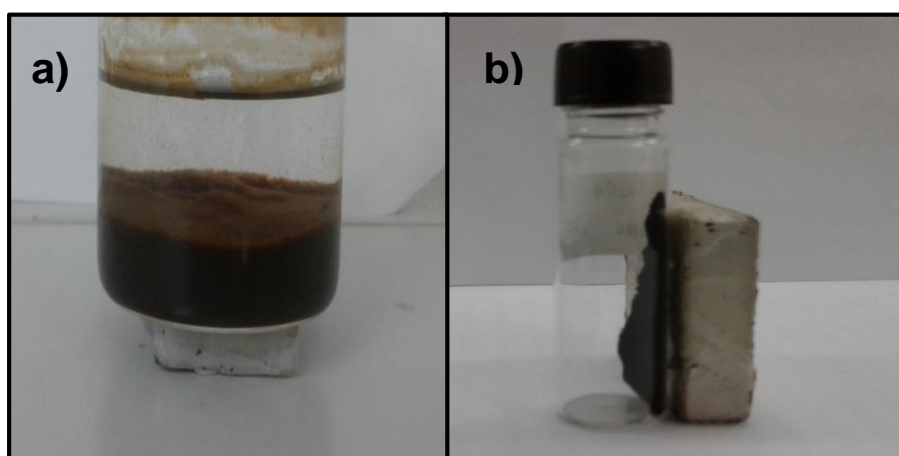
foi calcinado no forno (EDG Equipamentos, modelo EDGP10-S) em ar a 800 °C por 3h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Figura 9. Representação do sistema utilizado para síntese da CoFe₂O₄.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 10. Separação magnética da CoFe₂O₄: **a)** material após a síntese e **b)** material seco.



Fonte: Próprio autor, 2019.

4.2.2 Preparação do óxido de estrôncio

O procedimento para preparação do óxido de estrôncio (SrO) foi realizado seguindo o método descrito por Ke et al. (KE et al., 2014). Basicamente, o carbonato

de estrôncio comercial foi calcinado em mufla à uma atmosfera de ar (EDG Equipamentos, modelo EDGP10-S) com temperatura de 1100 °C por 5h, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O composto foi brevemente utilizado após a sua síntese.

4.2.3 Preparação do suporte

O SrO preparado foi utilizado para modificar a superfície das NPs de CoFe₂O₄ por um método de impregnação. (HU et al., 2011) Uma pesquisa do nosso grupo realizado por Falção et al., (2017) estudou o efeito da proporção SrO:CoFe₂O₄ sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de babaçu, otimizou diversas razões molares e considerou que o aumento da quantidade de SrO impregnado melhorou o rendimento da reação até o limite de 5:1. Assim considerando uma razão de massa de 1:5 (1CoFe₂O₄:5 SrO), os materiais foram misturados em acetona sob agitação (1000 rpm) e mantidos por 24h. Após a reação, o sólido foi separado por ação de um campo magnético por um ímã de Nd₂Fe₁₄B. Em seguida, o material foi seco em estufa a 100 °C por 12h.

4.2.4 Preparação dos catalisadores de Au, Pd e Au-Pd

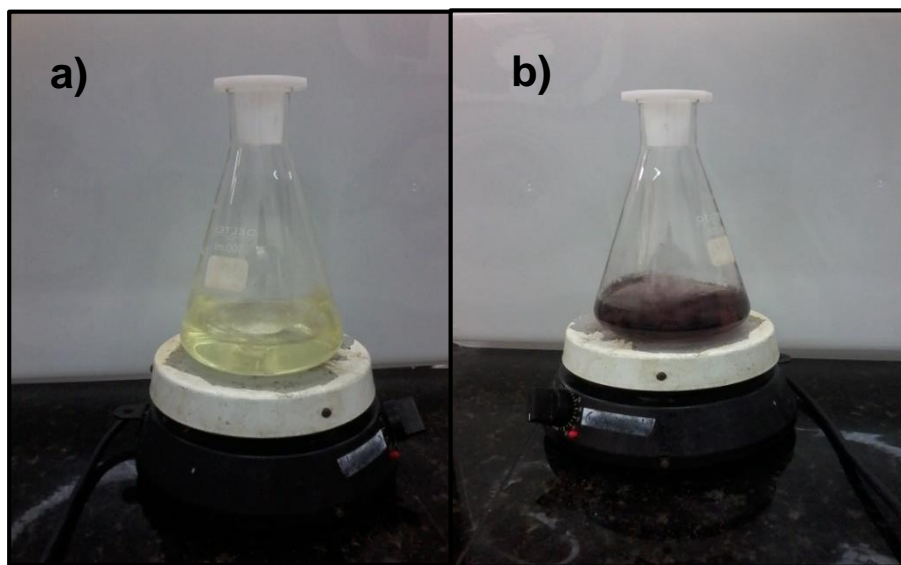
Os catalisadores foram preparados usando um método de imobilização de NPs pré-formadas, com modificações. (de MOURA et al., 2015)

a) Catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄

Para o controle do crescimento das NPs; 1,80 mL de uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA 80%; 2,0% em massa; 36 mg) foi adicionado em uma solução aquosa de ácido tetracloroaúrico (HAuCl₄ em 30% em massa, em HCl diluído; 172,5 mg, 300 mL) sob agitação magnética vigorosa (900 rpm). Para promover a redução do metal, uma solução aquosa recentemente preparada de borohidreto de sódio (NaBH₄; 0,1 mol L⁻¹; 7,65 mL) foi adicionada à mistura sob agitação magnética. A solução alterou instantaneamente sua cor, tornando-se escura (Figura 11). Após 30 minutos de agitação, o suporte foi adicionado (1,5 g) à solução e agitado à temperatura ambiente por 3 h. O catalisador foi recuperado usando um ímã de neodímio e lavado

três vezes com água quente (100 mL, 80 °C) e uma vez com acetona (100 mL) antes de secar a 80 °C por 12h.

Figura 11. Formação das NPs de Au: **a)** solução de H_{AuCl₄}/PVA e **b)** redução do Au.



Fonte: Próprio autor, 2019.

b) Catalisador Pd/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄

O mesmo procedimento descrito anteriormente foi utilizado para o catalisador composto por Pd, exceto para o metal precursor: cloreto de paládio (II) (PdCl₂) em 10% em massa em HCl para formar 2% da carga de Pd sobre o suporte.

c) Catalisadores de Au-Pd /Sr(OH)₂/CoFe₂O₄

Três razões Au-Pd foram utilizadas para as sínteses dos catalisadores: Au-Pd 1:1, Au-Pd 1:1,5 e Au-Pd 1:2. Como exemplo, a síntese do catalisador Au-Pd 1:1,5 é descrita a seguir:

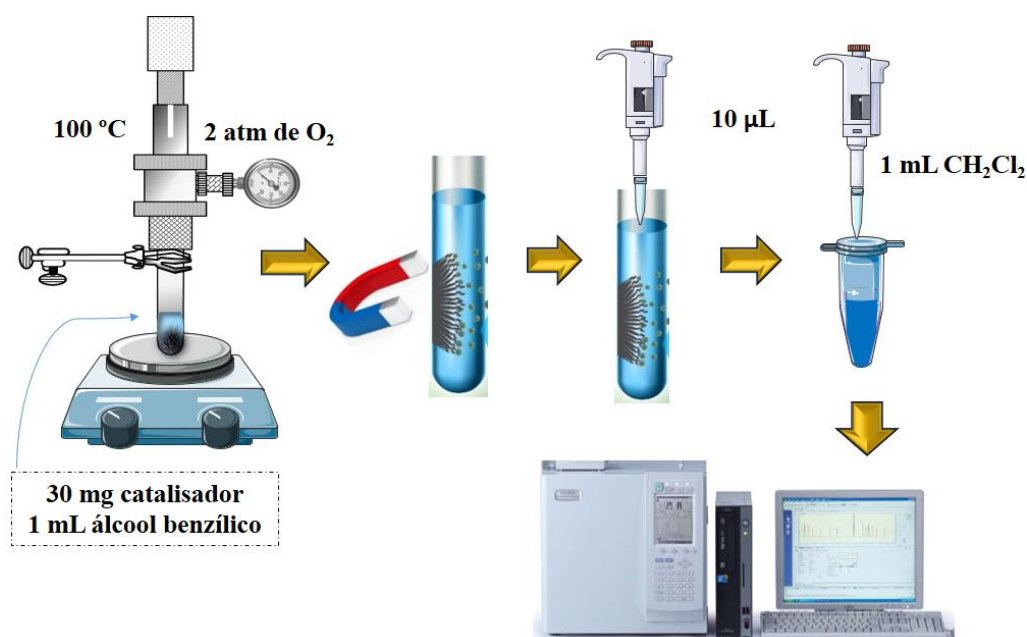
Uma solução aquosa contendo 8,6 mg de PdCl₂ em 10% em massa de HCl foi adicionado em 30 mL de solução aquosa contendo 27,6 mg de H_{AuCl₄}. Após 5 minutos de agitação magnética vigorosa (9000 rpm) à temperatura ambiente, 0,6 mL

de solução aquosa de PVA 80% (2,0% em massa) foi adicionado à solução. Sucessivamente, uma solução aquosa recém-preparada de 0,1% de NaBH_4 foi adicionada sob agitação magnética, e a solução ficou escura instantaneamente. Após 30 minutos de agitação, 500 mg do suporte foram adicionados a solução preparada e agitado por 2h, à temperatura ambiente. O catalisador foi separado usando um ímã de neodímio e seco em um forno a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 12h.

4.3 ENSAIOS DE OTIMIZAÇÕES E REAÇÕES CATALÍTICAS

As reações catalíticas foram realizadas em um reator de vidro Fischer-Porter de 100 mL a 2 bar de O_2 e $100\text{ }^\circ\text{C}$, exceto quando mencionado. O catalisador ($4,1\text{ }\mu\text{mol}$ de metal) e álcool benzílico (1 mL, 9,6 mmol) foram adicionados ao reator e agitados por um tempo específico, que será mencionado adiante. No final da reação, o catalisador foi recuperado usando um ímã de neodímio, colocando-o na parede do reator. Para análises catalíticas, $10\text{ }\mu\text{L}$ da solução final foram coletados e adicionados a 1 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). A injeção no cromatógrafo gasoso foi realizada usando $1\text{ }\mu\text{L}$ da solução preparada (Figura 12).

Figura 12. Representação esquemática para procedimento da reação catalítica.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Nos testes de reuso, o catalisador foi lavado com 3 mL de CH_2Cl_2 , seco em estufa por 1h a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e reutilizado. Os testes com N_2 foram realizados nas mesmas condições da reação dos testes com O_2 . Para avaliar o efeito da água na reação de oxidação, foram adicionados 0,5 mL de água a 1 mL de álcool benzílico no início da reação. Para a confirmação do mecanismo radicalar, 5 mg de hidroxitolueno butilado (BHT) foram usados na reação em branco.

A conversão do álcool benzílico, seletividade das reações e o balanço de massa de carbono foram calculadas da seguinte forma nas equações (1,2 e 3), respectivamente:

$$\text{Conversão} = \frac{\text{Moles do substrato reagidos}}{\text{Moles iniciais do substrato}} \times 100\% \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Produto do interesse}_{(\text{mol})}}{\text{Todos os produtos}_{(\text{mol})}} \times 100\% \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\text{Balanço de massa do carbono} = \frac{\text{Número total de moles de produtos e substrato não reagido}}{\text{Moles iniciais do substrato}} \times 100\% \quad \text{Eq. (3)}$$

4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÕES

4.4.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) consiste na interferência construtiva de raios-X monocromáticos em uma amostra cristalina e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva quando as condições satisfazem a Lei de Bragg, na equação 4:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad \text{Eq. (4)}$$

Essa estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, onde n (número inteiro) refere-se a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração.

As análises de padrão de DRX foram realizadas em um equipamento da Bruker D8 Advance (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemanha) com fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$) e um monocromador de grafite. A corrente do filamento era 40 mA e tensão de 40 kV. Os experimentos foram realizados no CETENE. Os dados foram coletados em pó com ângulo 2θ com faixa de 10 a 90°, com tamanho de passo de 1° (o tempo de medição escolhido foi de 5 segundos por etapa). A interpretação dos difratogramas foi realizada qualitativamente com auxílio do software X'Pert High Score® através de pesquisa em banco de dados da *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

A identificação e composição da fase foi determinada pelo método de refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) usando o software livre ReX versão 0.8.2. (ReX software, 2016) Tal método consiste de um modelo teórico no qual todos os parâmetros estruturais e instrumentais são refinados ajustando-se um perfil calculado aos dados observados/experimentais.

4.4.2 Análise Superficial

Para determinação da área superficial, tamanho de poros e sua distribuição foi usada técnica de adsorção-desorção. Nesse processo, as amostras são secas com purga de nitrogênio ou no vácuo, aplicando temperaturas elevadas. O volume de gás adsorvido na superfície das partículas é medido no ponto de ebulição do nitrogênio (-196 °C). A quantidade de gás adsorvido é correlacionada com a área total da superfície das partículas, incluindo poros. As medidas foram realizadas no CETENE.

Os dados foram obtidos utilizando aparelho Quantachrome NovaWin2 da marca NOVA Instruments, como gás de adsorção foi utilizado o gás N₂, a temperatura de 120 °C com tempo de análise de 3h. Para tratamento de dados foi utilizado o software Quantachrome Instruments versão 2.2 (NOVA Instruments). A área

superficial foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938) em uma faixa de pressão relativa de $0,07 < P/P_0 < 0,3$. O método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) foi utilizado para determinar o diâmetro médio dos poros. (BARRETT et al., 1951)

4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

O XPS é uma técnica que determina as energias relativas dos elétrons nos átomos e nas moléculas, além de obter a composição elementar, o estado químico e eletrônico dos elementos presentes na superfície das amostras. É fundamentado no efeito fotoelétrico; os elétrons em um metal são expostos à luz da radiação com energias específicas, os elétrons são, então, ejetados da superfície do metal. Os elétrons atingem um detector que mede a energia cinética em elétron-volts (eV), da qual são registradas e analisadas as energias das partículas que chegam, e são diferenciadas por elementos. A partir desses dados, a energia de ligação pode ser determinada.

A composição química das amostras foi investigada utilizando o XPS com um sistema Scientia Omicron ESCA, mais um espectrômetro equipado com um analisador hemisférico EA125 e uma fonte de raios X monocromática Xm1000 (Scientia Omicron, Uppsala, Suécia) em Al K α (1486,7 eV). Todos os espectros de XPS foram interpretadas com uso do software de processamento CasaXPS versão 2.3.15 (FAIRLEY, 2009), (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido) e do programa OriginPro 2018[®]. Para correções nos deslocamentos dos picos, a energia de ligação de todos os espectros foi calibrada usando como referência o pico principal do carbono adventício C1s localizado em 284,8 eV.

4.4.4 Cromatografia Gasosa

A cromatografia em fase gasosa (GC) é um tipo comum de cromatografia usada em química analítica para separar e analisar compostos. O principal mecanismo de separação da técnica está baseado na partição dos componentes de uma amostra entre a fase móvel gasosa e a fase estacionária líquida. A fase

estacionária pode ser um sólido ou um líquido que propicia a distribuição dos componentes, através de processos físicos e químicos tais como a adsorção, diferenças de solubilidades, volatilidades ou partilha. Como fase móvel é utilizado um gás, denominado gás de arraste, que transporta a amostra através da coluna cromatográfica até ao detector, onde os componentes separados são detectados. A separação dos diferentes componentes é obtida com base em sua pressão de vapor relativa e afinidades para a fase estacionária.

Os produtos das reações oxidativas do álcool benzílico foram analisadas por um Cromatógrafo Shimadzu 2010 (Kyoto, Japão) equipado com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar Carbowax. As conversões e seletividades foram calculadas baseadas nas áreas dos picos do CG calibrados com padrão interno p-xileno. Os dados foram coletados e analisados utilizando o programa GCsolution version 2.32 da SHIMADZU Corporation®.

4.4.5 Magnetometria de vibração de amostra

A técnica Magnetometria de vibração de amostra (*Vibrating Sample Magnetometer* - VSM) consiste na medição das propriedades magnéticas de uma amostra em função de um campo magnético aplicado. O princípio fundamental da detecção da magnetização é baseado na lei de indução de Faraday: uma variação do fluxo magnético dentro de uma espira condutora induz uma corrente nessa espira, de maneira a compensar a variação de fluxo.

As medidas magnéticas foram realizadas no Laboratório de Física, na UFABC. As propriedades magnéticas do CoFe_2O_4 e $\text{SrO/CoFe}_2\text{O}_4$ foram investigadas medindo magnetizações em função do campo magnético externo a 298 K. As medições magnéticas (Curva M-H) foram realizadas em temperatura ambiente com auxílio de um magnetômetro MPMS3 - *Superconducting Quantum Interference Device* - SQUID (Quantum Design) com um campo magnético alternado entre -22 e +22 kOe. O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. (GALLOP, 1976)

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

A microscopia eletrônica permite capturar imagens de amostras em uma resolução maior do que com um microscópio óptico. Fornece uma maneira de entender a ligação entre composição, estrutura e o desempenho do material. Um microscópio eletrônico de transmissão transmite o feixe de elétrons através de uma amostra fina para uma câmera/detector, que possui um grande número de lentes.

As lentes são responsáveis pela quantidade de iluminação que atinge a amostra e controlam a intensidade ou o brilho do feixe. A imagem é resultado da intensidade projetada por ele: elétrons transmitidos são detectados como áreas claras na micrografia; áreas mais escuras ocorrem onde os elétrons foram dispersos ou absorvidos pela amostra, reduzindo assim o número de elétrons que atingem a câmera.

Os mapas de distribuição de elementos foram gravados usando Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (MEVT), realizadas no LCE - UFSCar e um Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI Tecnai G2 F20 (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, EUA) com um espectrômetro de dispersão de energia (Bruker XFlash 6130T Silicon Drift Detector). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas usando um JEOL Microscópio JEM 2100 (JEOL, Tóquio, Japão). O tamanho das NPs foi determinado usando o programa de processamento de imagem ImageJ. Para isso, 350 partículas foram consideradas na contagem. Em seguida, os dados foram tratados com o programa OriginPro 2018[®], da qual é feita a contagem de uma frequência para quantidade de partículas e obtidos os histogramas de distribuição de tamanho com o diâmetro médio das partículas.

Para o preparo do *grid* para microscopia eletrônica de transmissão, faz-se: primeiramente, as amostras em pó dos catalisadores que são sonicadas em banho de ultrassom por 15min em uma suspensão de isopropanol para formar partículas em suspensão finas. Depois, gotejou-se uma alíquota dessa solução coloidal em um *grid* de cobre revestido de carbono, seguido de secagem em condições ambientais.

4.4.7 Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - OES)

No ICP-OES, uma amostra gasosa, sólida ou líquida é direcionada para o centro de um plasma gasoso (argônio). A amostra é vaporizada, atomizada e parcialmente ionizada no plasma. Nesse, as amostras são transportadas em forma de aerossol. Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro. Átomos e íons são excitados e emitem luz em comprimentos de onda característicos na região ultravioleta ou visível do espectro. As intensidades da linha de emissão são proporcionais à concentração de cada elemento na amostra. Desse modo, as análises da carga e lixiviação dos metais foram realizadas usando um equipamento da marca Spectro, Arcos modelo, da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

O preparo da amostra foi feito por digestão ácida com água régia; (HCl:HNO₃, 3:1, v/v), formando como produtos o cloreto de nitrosila e o cloro gasoso, que juntos formam uma mistura extremamente oxidante capaz de solubilizar grande parte dos diferentes tipos de matrizes. Inicialmente, pesou-se 30 mg de catalisador e adicionou 5 mL da solução de água régia, recentemente preparada. A amostra permaneceu sob aquecimento a 115 °C por 2h. Após isso, a amostra foi centrifugada, o sobrenadante foi retirado e diluído em 15 mL de água deionizada e transferido para frasco tipo Falcon.

**Capítulo 3 - NPs de CoFe_2O_4
enriquecidas com estrôncio e
imobilizadas com Au: caracterização e
estudos catalíticos para a oxidação
seletiva do álcool benzílico**

5.1 Preparação e caracterização do catalisador

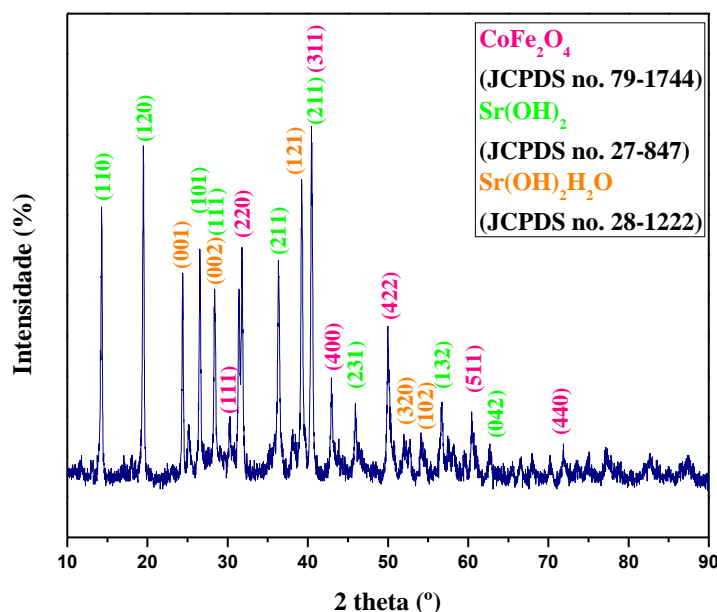
5.1.1 Análise de DRX e Refinamento Rietveld

O procedimento de síntese da preparação das NPs de CoFe_2O_4 utilizado nesse estudo foi de co-precipitação; que é um método fácil e conveniente de sintetizar óxidos de ferro, que já foi estabelecida anteriormente em nosso grupo. (de MOURA et al., 2015) Para serem usadas como suporte catalítico, as NPs foram enriquecidas em sua superfície com estrôncio, pelo método de impregnação (KE et al., 2014), relatado anteriormente no capítulo 4. Para identificação de fases cristalinas, foi empregada a técnica de difração de raios X.

A Figura 13 exibe o difratograma do material sintetizado juntamente com os planos cristalinos das estruturas obtidas para o CoFe_2O_4 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, com as respectivas fichas cristalográficas do *Joint Committeon Powder Diffraction Standart* (JCPDS): JCPDS nº 79-1744, JCPDS nº 27-847 e JCPDS nº 28-1222. A presença dos planos (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) no padrão DRX dos nanocristais de CoFe_2O_4 está de acordo com a estrutura de espinélio com grupo espacial $Fd-3m$, referente aos planos para uma estrutura cúbica do tipo espinélio da CoFe_2O_4 , conforme os dados do padrão (JCPDS nº 79-1744).

Aliado aos dados do DRX, foi aplicado o método de refinamento de Rietveld, a fim de quantificar o número e a quantidade de fases cristalinas no material magnético modificado. Basicamente, esse método consiste na comparação do padrão de DRX experimental, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. (RIETVELD, 1969) A Figura 14 mostra o padrão refinado do material; o padrão de difração indexou três fases cristalinas. A fase principal foi composta por $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (53%), com as fases remanescentes compostas por $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (32%) e CoFe_2O_4 (15%).

Figura 13. Padrões de DRX em pó para o catalisador de Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.



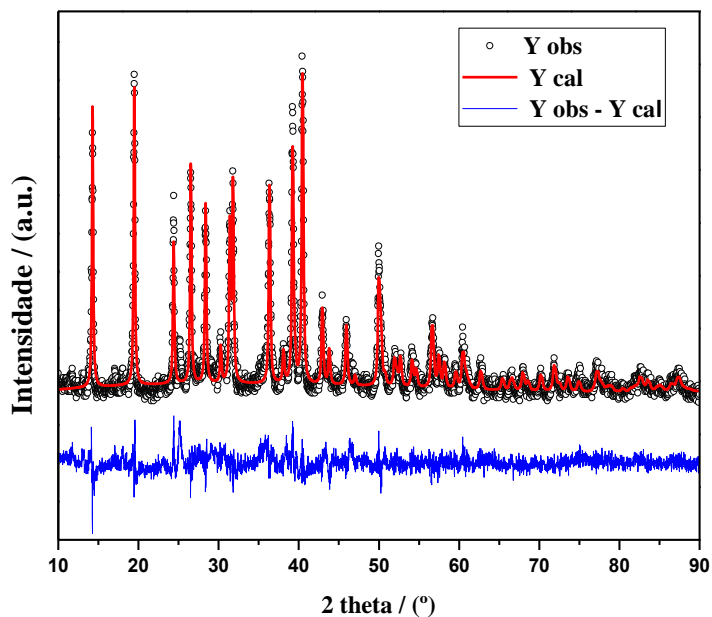
Fonte: Pereira et al., 2019.

Como visto na figura 13, o carbonato de estrôncio submetido à calcinação formou hidróxido de estrôncio, devido a sua propriedade higroscópica. Os resultados mostraram inequivocamente que a impregnação no meio acetônico não foi capaz de manter a fase SrO, corroborando com os dados reportados na literatura. (COSTA, et al. 2012) O catalisador foi designado como Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, uma vez que as fases corretas de estrôncio foram elucidadas pelo refinamento. Através da comparação da diferença entre o observado (Y_{obs}) e o calculado (Y_{calc}) pode-se observar que o material apresenta picos finos e bem definidos (Figura 14), o que caracteriza que os materiais estão organizados em curta distância de ligação e que apresentam uma boa cristalinidade.

É possível observar que um bom ajuste foi obtido e que está em bom acordo com os valores obtidos para o indicador de qualidade do refinamento *goodness-of-fit* (GoF) equivalente a 1,440, sendo considerado satisfatório o refinamento. O tamanho e a geometria dos cristais podem ser responsáveis por mudanças na sua atividade catalítica. Assim, a partir dos dados de difração foram extraídos os parâmetros de rede do material conforme descrito na Tabela 2, e através

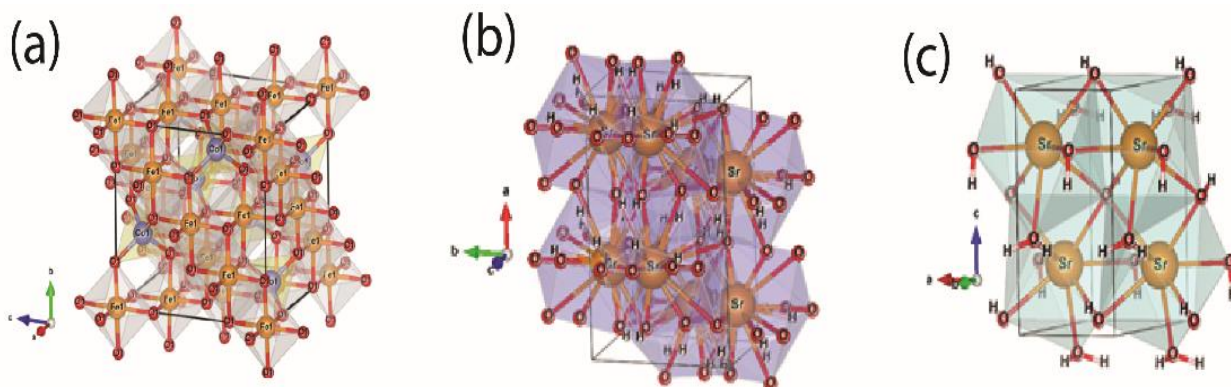
desse e dos picos indexados foi possível a proposição da célula unitária (Figura 15) de cada fase.

Figura 14. Gráfico de refinamento Rietveld para o catalisador $\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, mostrando o observado, calculado e a diferença entre os padrões de DRX.



Fonte: Pereira et al., 2019.

Figura 15. Ilustração esquemática das representações das células cristalinas **(a)** cúbica: CoFe_2O_4 , **(b)** ortorrômbica: $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e **(c)** ortorrômbica: $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Pereira et al., 2019.

Tabela 2. Parâmetros de rede, volume unitário de células, posições atômicas obtidas a partir do refinamento Rietveld do catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.

Átomos	Wyckoff	Sítios	x	y	z
Co1	8a	-43m.	0	0	0
Fe1	8a	-43m.	0	0	0
Co2	16d	-3m.	5/8	5/8	5/8
Fe2	16d	-3m.	5/8	5/8	5/8
O1	32e	3m	0,37601	0,37601	0,37601

[Fase 1: CoFe₂O₄; *Fd-3m* (227) – Cúbica (a = 8,3860(3) Å; V= 589,76(5) Å³; Z = 8)]

Átomos	Wyckoff	Sítios	x	y	z
Sr1	4c	m.	0,16119(10)	0,095839(15)	0,25000
O1	4c	m.	0,3952(9)	0,3442(15)	0,25000
O2	4c	m.	0,3693(9)	-0,1349(14)	0,25000
H1	4c	m.	0,4300	0,20000	0,25000
H2	4c	m.	0,4700	-0,11000	0,25000

[Fase 2: Sr(OH)₂; *Pnam* (62) – Ortorrômbica (a = 9,8888(5) Å, b = 6,1201(6) Å, c = 3,9184(3) Å; V = 237,16(4) Å³; Z = 4; a/b = 1,6157; b/c = 1,5671; c/a = 0,3963)]

Átomos	Wyckoff	Sítios	x	y	z
Sr1	2a	m.	0	0,3722(5)	1/4
O1	2a	m.	0	0,7853(6)	0,3764(8)
O2	2b	m.	1/2	0,0657(7)	0,2445(9)
O3	2b	m.	1/2	0,5628(6)	0,0349(7)
H1	4c	1	0,208 (2)	0,8768(8)	0,0333(1)

H2	2b	m.	1/2	0,035(2)	0,107(2)
H3	2b	m.	1/2	0,701(2)	0,090(2)

[Fase 3: $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$; $Pmc21$ (26) – Ortorrômbica ($a = 4,7346(3)$ Å, $b = 8,0440$ Å, $c = 8,7155$ (5) Å; $V = 331,93(3)$ Å³; $Z = 2$; $a/b = 0,5886$; $b/c = 0,9230$; $c/a = 1,8408$)]

Catalisador $\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $R_p = 15,5\%$; $R_{exp} = 7,75\%$, $R_{wp} = 11,16\%$, $\chi^2 = 2,0736$ e $\text{GoF} = 1,440$.

Fonte: Pereira et al., 2019.

A estrutura de espinélio invertido da CoFe_2O_4 é formada pelo empacotamento de ânions bivalentes em um arranjo cúbico de face centrada. A célula unitária apresenta grupo espacial $Fd-3m$. Os íons Co^{2+} ocupam os sítios octaédricos da estrutura, metade dos íons Fe^{3+} também ocupa os mesmos sítios e o restante dos íons Fe^{3+} permanece em sítios tetraédricos. (GOLDMAN, 2006) A célula possui 8 fórmulas químicas, possuindo então 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos parcialmente ocupados por cátions metálicos. Desses, apenas 1/8 dos sítios tetraédricos (sítio cristalográfico 8a) e metade dos octaédricos (sítio 16c) são ocupados no espinélio estequiométrico. (GAZZANO, 1997)

Enquanto que as células unitárias $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram grupos espaciais $Pnam$ (62) e $Pmc21$ (26), respectivamente. Ambos possuem sistema ortorrômbica, $\alpha \neq \beta$, $\gamma = 90^\circ$. As posições de *Wyckoff* representam a localização dos átomos em um cristal. (BLAKE et al., 2013; BRAZDOVA et al., 2013) Cada posição de um grupo espacial é rotulada por uma letra denominada letra *Wyckoff*. Usando os planos cristalográficos juntamente com as coordenadas de cada sítio *Wyckoff*, pode-se gerar as coordenadas fracionárias de todos os átomos na célula unitária. (GAZZANO, 1997)

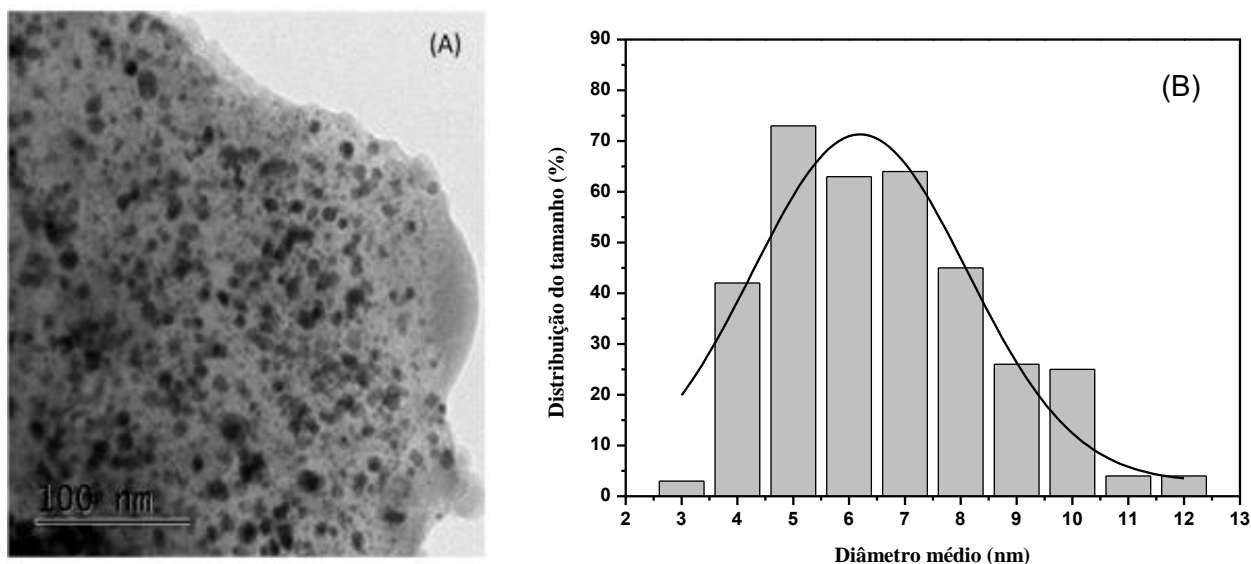
5.1.2 Análise de MET

Com respeito à determinação percentual do metal presente na amostra, o catalisador $\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ apresentou 2,0% em massa de Au, como evidenciado pela análise ICP-OES. A análise morfológica do sólido foi analisada por

MET, conforme ilustra a Figura 16(A), na qual pode-se observar as NPs de Au bem dispersas no suporte, ou seja, as NPs de CoFe_2O_4 enriquecidos com $\text{Sr}(\text{OH})_2$ são de fato um bom candidato para os estudos aqui descritos. Dessa forma, o recobrimento das NPs é essencial para a catálise heterogênea. (GUALTEROS et al., 2018)

Conforme já foi descrita no capítulo 4 o procedimento da síntese das NPs Au pré-formadas estabilizadas com PVA, foi capaz de conduzir a preparação de um catalisador com uma estreita distribuição de tamanho, segundo mostra o histograma na Figura 16(B), que apresentou tamanho médio de partículas em torno de $6,1 \pm 1,9$ nm. As propriedades magnéticas são importantes para sugerir eficácia na interação das NPs preparadas de CoFe_2O_4 e $\text{Sr}(\text{OH})_2$. (FALÇÃO et al., 2017)

Figura 16. (A) Imagem de MET do catalisador $\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e **(B)** respectivo histograma de distribuição de tamanho das NPs.



Fonte: Pereira et al., 2019.

5.1.3 Medidas Magnéticas

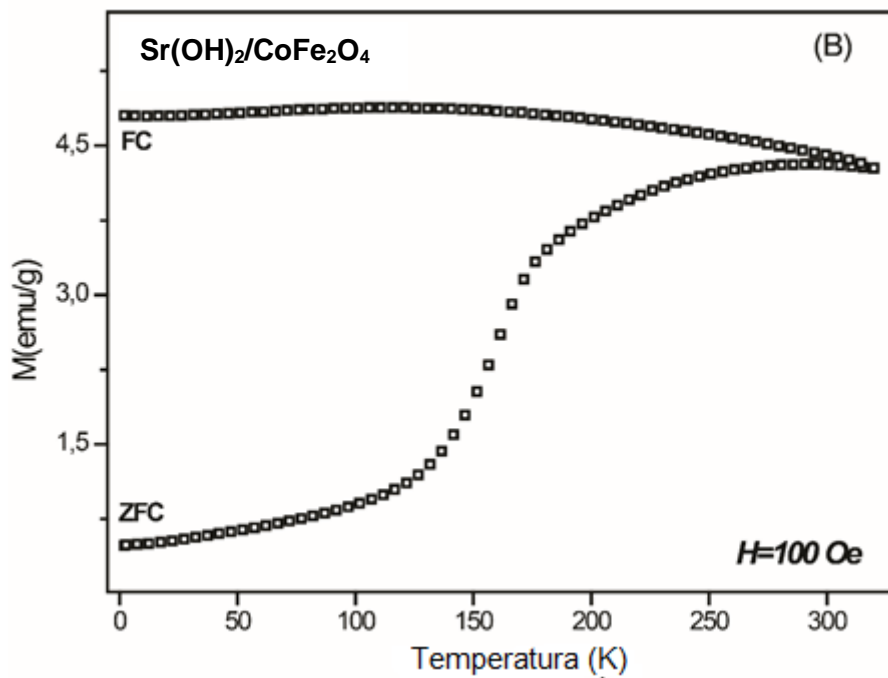
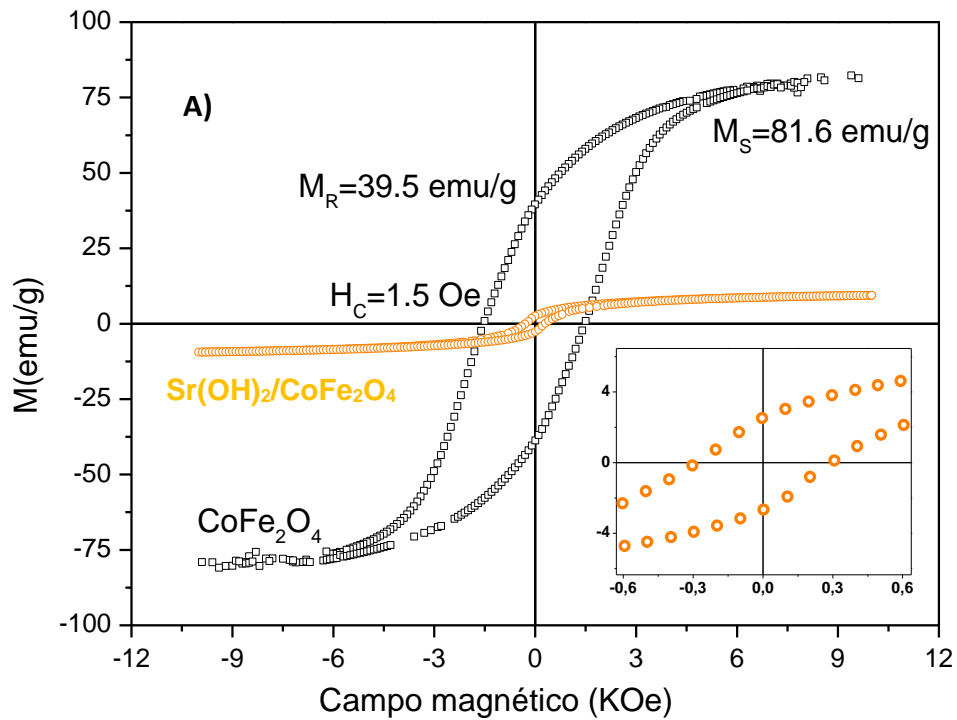
Um dos resultados mais importantes obtidos na distribuição de cátions em ferritas é a avaliação da estrutura magnética para esses materiais. Em vista disso, as propriedades magnéticas da CoFe_2O_4 e das NPs de $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram investigadas medindo-se magnetizações em função de um campo magnético externo em 298 K.

As curvas de histerese de magnetização foram identificadas e extraídas para determinar parâmetros, como magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e coercividade (H_c). A Figura 17(A) exhibe curvas M-H, da qual é possível observar o mesmo perfil da curva de histerese, ou seja, a mesma resposta à aplicação do campo magnético para os dois materiais analisados. À temperatura ambiente, ambas as curvas exibiram comportamento ferromagnético, sem forma anômala associada a misturas de fases isoestruturais, consistentes com a presença de uma única fase cúbica de espinélio. (CRESPO-QUESADA et al., 2011; XIA et al., 2009)

Para maior clareza, uma visão ampliada em campos magnéticos baixos é exibida na inserção da Figura 17(A) para as NPs $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. O ciclo da histerese para CoFe_2O_4 é caracterizado por um campo coercitivo de 1,5 kOe e o valor é cinco vezes menor para as NPs $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, isso se deve à presença do recobrimento de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ na ferrita. A magnetização de saturação para CoFe_2O_4 é de cerca de 81,6 meu g^{-1} , de acordo com os dados relatados para a amostra. (YERMAKOV, 2004)

Esses parâmetros são evidências do caráter ferromagnético. Embora a magnetização de saturação para $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ seja menor que o valor observado para CoFe_2O_4 , o catalisador revestido pode ser eficaz na separação do meio reacional após magnetização com um ímã permanente, como observado nos ensaios de reuso do catalisador, que serão discutidas a seguir.

Figura 17. Curvas de magnetização para NPs de CoFe_2O_4 (pontos pretos) e $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (pontos laranja): medições de SQUID da **(A)** curvas de histerese de magnetizações; **(B)** medidas de magnetização em função da temperatura: curvas FC e ZFC para as NPS $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.



As medidas magnéticas são classificadas de acordo com a dependência da temperatura, do campo ou mesmo do método de aplicação. Cada medida pode apresentar comportamento diferente dependendo do tipo de esfriamento da amostra em função da temperatura. Diante disso, as medidas foram feitas em duas etapas usando medidas FC (*Field Cooling*), que esfria o material com o campo aplicado e realiza as medidas magnéticas reduzindo a temperatura. O processo FC consiste em submeter o material a um campo aplicado em temperatura alta (300 K) e decrescer a temperatura medindo a magnetização da amostra. Enquanto que o processo ZFC (*Zero Field Cooling*) consiste em resfriar a amostra até 0 K na ausência de campo magnético. Após esse procedimento, um campo é aplicado e mede-se a magnetização do material elevando-se a temperatura até 300 K. A magnetização em função da temperatura sob regimes das curvas ZFC e FC é mostrado na Figura 17(B).

A curva ZFC indica que os valores de magnetização aumentam com a temperatura, como mostra a Figura 17(B), em contraste com o perfil da curva FC. A temperatura de bloqueio de $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foi de 290 K. O material tem a vantagem de ser recoberto por uma camada protetora e manter suas propriedades magnéticas. À temperatura ambiente, a CoFe_2O_4 enriquecido com $\text{Sr}(\text{OH})_2$ exibiu menor histerese em comparação com as NPs de CoFe_2O_4 .

Portanto, a separação do catalisador usando um ímã é mais eficaz nas NPs de CoFe_2O_4 sem recobrimento, o que não impede a separação das NPs de $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, tornando-os um suporte adequado para o catalisador de Au e Au-Pd, conforme o esperado. Os resultados aqui apresentados demonstram o aumento do desempenho do catalisador, o que ajuda a reforçar que a interação das NPs de CoFe_2O_4 e $\text{Sr}(\text{OH})_2$ foi eficiente.

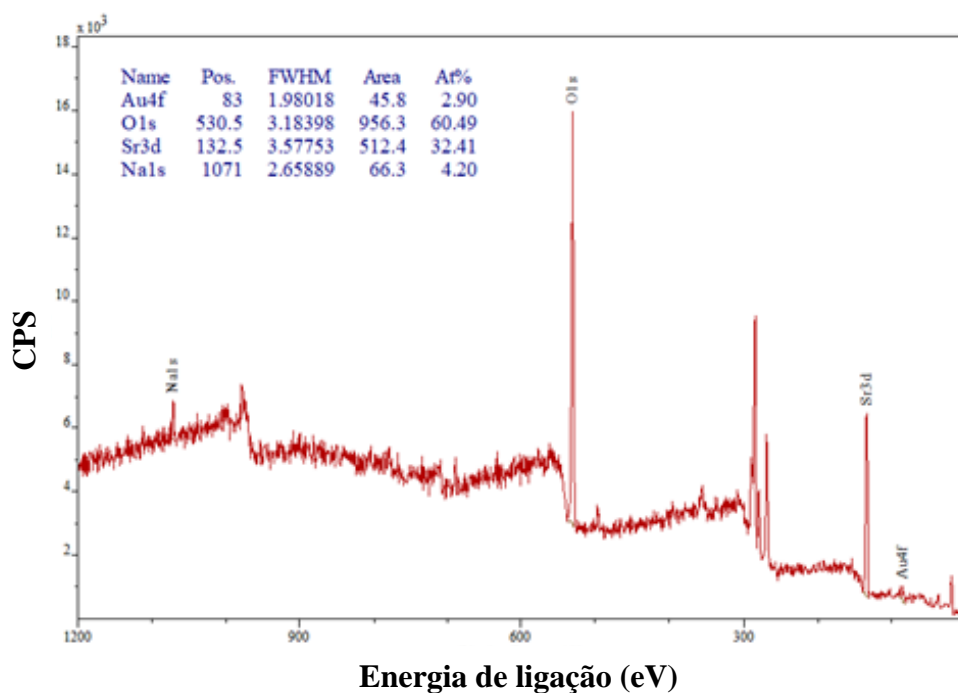
5.1.4 Análise Química: XPS

A literatura mostra que NPs Au^0 em diferentes suportes apresentam uma atividade notável nas reações de oxidação. (KUMAR et al., 2014; KE et al., 2014) Assim, com foco nos estados químicos de Au, foi realizada a análise de XPS. A Figura 18 exibe o espectro (varredura ampla) coletada no intervalo de 0 a 1200 eV da amostra $\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Inicialmente, é possível verificar que o espectro apresenta como

elementos principais somente Au, O, Sr. Apesar de que exista a presença do átomo de Na, referente ao agente redutor usada na síntese, conforme descrito no capítulo 4.

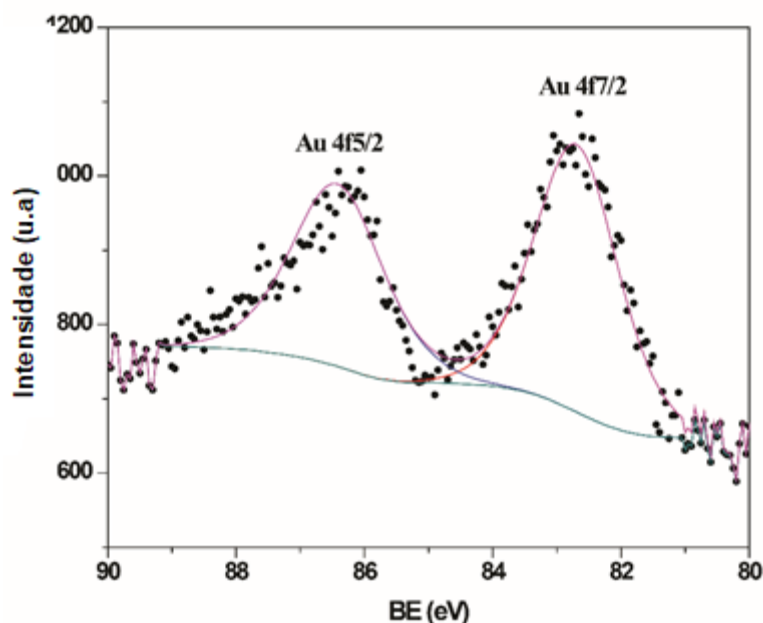
A Figura 19 apresenta os espectros para Au 4f. Como esperado, devido ao procedimento de preparação das NPs pré-formadas utilizadas, o espectro de XPS dos picos de Au 4f exibe dois picos indicativos de Au⁰ metálico com energias de ligação de 82,75 e 86,45 eV, nos estados Au 4f_{7/2} e Au 4f_{5/2}, que caracteriza a redução de íons Au³⁺ por NaBH₄. (LOVE et al., 2005) O Au³⁺ foi reduzido para Au⁰ com a consequente formação das NPs de Au.

Figura 18. Padrão de XPS do catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ considerando a presença de Au, O, Sr e Na para cálculo em %.



Fonte: Pereira et al., 2019.

Figura 19. Espectros de XPS da amostra Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.



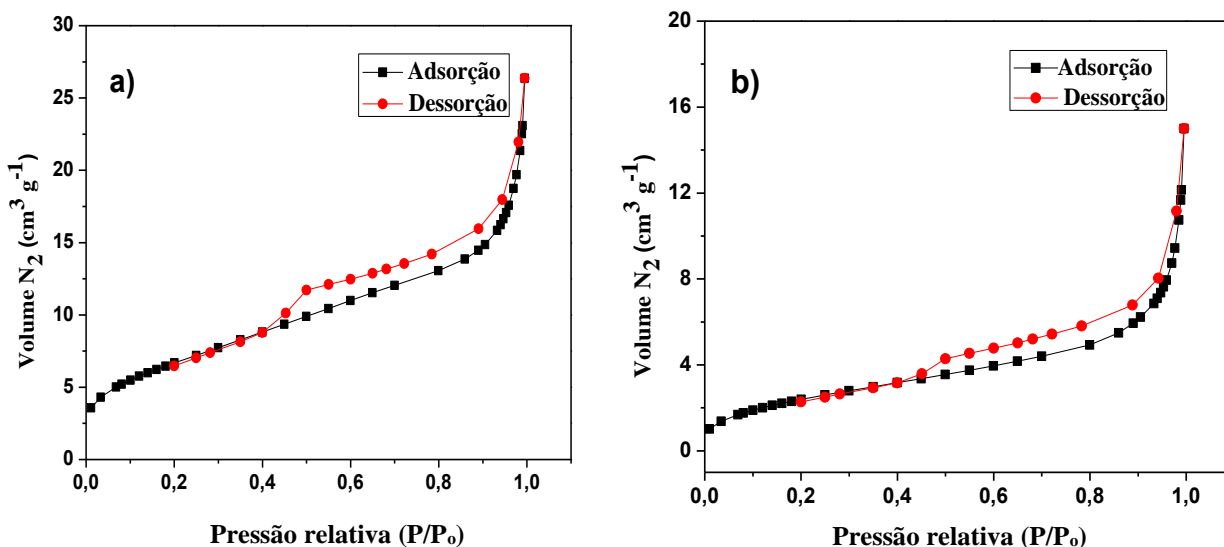
Fonte: Pereira et al., 2019.

5.1.5 Medidas de BET

Com base na literatura, um dado catalisador, quanto maior for a superfície de sítios ativos disponíveis para os reagentes, melhor será a conversão nos produtos. Entretanto, sabe-se que o catalisador tem alguma heterogeneidade, e também pode ser induzida pela interação entre as espécies adsorvente. (CIOLA, 1981) A área de superfície e porosidade da estrutura do catalisador foram analisadas utilizando as isotermas de adsorção/dessorção de N₂, como ilustrada na Figura 20.

As isotermas apresentadas podem ser classificadas segundo a IUPAC como do tipo IV, indicando que esses materiais catalíticos apresentam estruturas com natureza mesoporosa (2-50 nm) associadas a macroporos (> 50 nm) e os ciclos de histerese apresentados também são indícios da presença de mesoporos. A análise de adsorção/dessorção de N₂ (Tabela 3) mostrou uma pequena diminuição na área superficial do suporte Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e do catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.

Figura 20. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (à temperatura ambiente) dos catalisadores: (a) Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e (b) Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.



Fonte: Pereira et al., 2019.

Tabela 3. Análises químicas e propriedades de superfície medidas pela fisissorção de N₂ do catalisador.

Catalisador	Teor de Au (%)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro do poro (Å)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	-	24,75	64,02	0,033
Au/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	2,0	9,22	89,37	0,018

Fonte: Pereira et al., 2019.

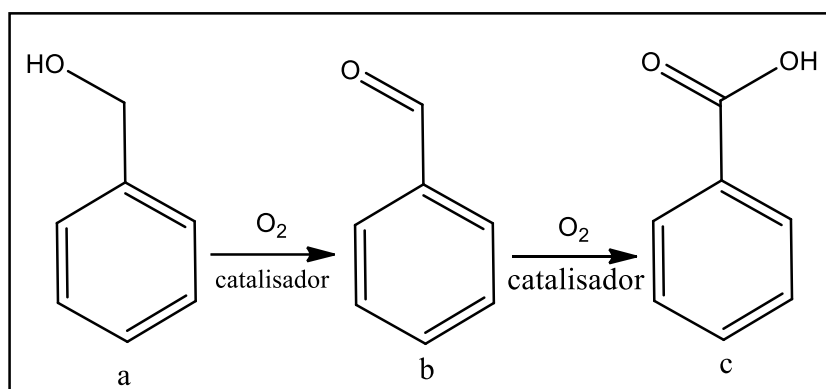
5.2 Desempenho catalítico do catalisador

Para investigar o desempenho do catalisador, o material preparado foi aplicado na reação de oxidação do álcool benzílico. Todas as experiências foram realizadas em atmosfera de O₂. Os compostos álcool benzílico, benzaldeído e

benzoato de benzila são os principais componentes de todas as misturas de reação com um balanço de massa de carbono > 95%.

O esquema 1 apresenta os principais produtos observados para a reação modelo. Quando o benzoato de benzila foi obtido, foi mencionado diretamente no texto. Foi realizado um ensaio em branco com apenas o substrato, sem catalisador ou base, e apresentou apenas 1% de conversão, sem nenhum controle de seletividade (34% de benzaldeído, 24% de benzoato de benzila e 42% de ácido benzóico).

Esquema 1. Representação esquemática da reação de oxidação do álcool benzílico, que mostra apenas os produtos obtidos nos estudos aqui apresentados: álcool benzílico (a), benzaldeído (b) e ácido benzóico (c).



Fonte: PEREIRA et al., 2019.

Experimentos de controle adicionais empregando os componentes separados do suporte, bem como o próprio suporte magnético enriquecido com Sr(OH)₂ (Tabela 4, entradas 1, 2 e 3) foram realizados. As três análises não mostraram reação sob condições padrões: 100 °C, 2 bar de O₂ e 2,5h. Fazendo uma comparação com estudo de Castro et al., (2018) realizado no nosso grupo de pesquisa, quando apenas Au/Sr(OH)₂ foi utilizado como catalisador, 54,6% da conversão foi alcançada, com seletividade de 59,5% para benzaldeído e 40,5% para ácido benzóico.

Empregando as mesmas condições de reação, o catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ sem adição de base também foi estudado. Curiosamente, uma conversão de 58% foi alcançada, com 75% de seletividade para o benzaldeído

(Tabela 4, entrada 2), sem formação de benzoato de benzila. Aqui é possível destacar o efeito da interação entre as NPs de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e CoFe_2O_4 , uma vez que a melhora do desempenho catalítico foi notável.

Tabela 4. Reações de oxidação do álcool benzílico em condições sem base^a

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			benzaldeído	ácido benzóico
1	CoFe_2O_4	0	-	-
2	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	0	-	-
3	$\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0	-	-
4	$\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2^b$	54,6	59,5	40,5
5	$\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	58	75	25

^a Condições reacionais (sem solvente): 9,6 mmol de álcool benzílico, 4,1 mmol de Au (catalisador), 2 bar de O_2 , temperatura da reação 100 °C, 2,5h. Balanço de massa de carbono > 95%.

^b Castro et al., 2018.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Os catalisadores à base de Mg, em condições similares sem base externa, apresentaram desempenhos catalíticos inferiores. (COSTA et al., 2012; de MOURA et al., 2015) Tais melhorias não podem ser associadas apenas às características da superfície, pois, após a impregnação do ouro, a área da superfície e o volume de poros diminuíram consideravelmente (Tabela 3 e Figura 20). No entanto, esse resultado notável é muito significativo, pois sustenta nossa sugestão sobre a importância do enriquecimento da CoFe_2O_4 com $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

5.2.1 Otimizações das condições catalíticas

As propriedades catalíticas podem ser otimizadas através da modulação da composição, estrutura, forma e tamanho dos materiais; (XIA et al., 2009) no entanto, o material de estrôncio foi sintetizado em condições não controladas, o que dificultou sua aplicação. A interação eletrostática (KUDR et al., 2017) do $\text{Sr}(\text{OH})_2$ com a CoFe_2O_4 pode melhorar a dispersão do $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e aumentar sua superfície de sítios ativos, devido aos problemas geométricos e eletrônicos. (ROSSI et al., 2014) A maior

homogeneidade do suporte fornece aprimoramentos nas interações metal-suporte. Essa sugestão pode ser apoiada pela análise de composição do XPS (Figura 19). A concentração atômica de Au (2,90%) foi superior aos dados anteriores obtidos para o suporte de catalisador de ouro em $\text{Sr}(\text{OH})_2$ sem as NPs de CoFe_2O_4 (0,13% de Au). (CASTRO et al. 2018) Esse resultado certamente melhora o desempenho catalítico, uma vez que a disponibilidade do metal é maior.

Além disso, a interação dos materiais pode explicar o aumento no desempenho do catalisador, pois a energia da superfície do suporte pode ser diferente do próprio $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Gao et al. (2016) realizaram estudos teóricos que revelaram que as energias de adsorção diminuía na presença de um campo magnético externo, aumentando a atividade catalítica das NPs de Pd suportadas em NPs de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ para reações de acoplamento cruzado de Suzuki. (GAO et al., 2016) Para o catalisador $\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, o campo magnético fornecido pela ferrita pode ser considerado uma ferramenta importante que influencia a estrutura e as propriedades dos materiais. (HU et al., 2014; YERMAKOV et al., 2004) Com o arranjo proposto nesse trabalho ($\text{Au}/\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$), o catalisador atua como um suporte na qual as NPs de Au são depositadas e as interações sinérgicas entre o Au^0 e o Sr^{2+} têm um papel fundamental na obtenção de alta atividade catalítica. (NEPAK et al., 2015)

Além dos resultados aqui apresentados, Nepak e Srinivas (2015) propuseram que a reação ocorre na interface entre as NPs de Au e nanotubos modificados com titanato com íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos, o que está altamente relacionado à basicidade do suporte. (NEPAK et al., 2015) Dessa maneira, foi proposta, com base em tais estudos, que a reação também ocorre na interface metal-suporte; o que requer uma interação entre o metal e o suporte modificado para ser plausível.

Os ensaios aqui apresentados foram realizados variando a temperatura e pressão (Tabela 5), na tentativa de melhorar o desempenho do catalisador. Pode-se notar que a temperatura aumentando de 100 °C para 160 °C (Tabela 5, entradas 6 - 9) não foi capaz de aumentar consideravelmente a atividade do catalisador, embora tenha sido obtida alguma melhora na seletividade do benzaldeído, sugerindo que o produto parcialmente oxidado é termodinamicamente controlado.

Tabela 5. Reações de oxidação do álcool benzílico sem adição de base usando o catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.

^a Entrada	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)	
				Benzaldeído	Ácido benzóico
6	2	100	58	75	25
7	2	120	59	77	23
8	2	140	63	78	22
9	2	160	66	80	20
10	1	100	36	42	58
11	3	100	63	78	22
12	4	100	64	78	22
13 ^b	2	100	87	88	12

^a Condições reacionais (sem solvente): 9,6 mmol de álcool benzílico, 4,1 mmol de Au (catalisador), 2,5h.

^b Adição de 0,33 mmol de K₂CO₃. Balanço de massa de carbono > 95%

Fonte: Pereira et al., 2019.

Assim, mantendo a temperatura a 100 °C, analisou-se a variação de pressão, de 1 a 4 bar de O₂, uma vez que o reator de vidro não suportava pressões muito altas. Claramente, o efeito da pressão é mais efetivo para processos catalíticos que o observado para o aumento da temperatura; uma vez que acima de 2 bar de O₂, não há alteração significativa na seletividade e apenas a atividade é alterada (Tabela 5, entradas 10-12). Quando o K₂CO₃ foi adicionado ao meio reacional, não apenas a atividade aumentou, mas também a seletividade para o benzaldeído (Tabela 5, entrada 13). Esse aprimoramento era esperado, pois a presença de uma base é considerada importante na literatura para a abstração do hidrogênio do substrato. (CARRETTIN et al., 2003)

Mais uma vez, esse resultado apresenta uma melhora significativa quando comparado ao catalisador sem o enriquecimento das NPs CoFe₂O₄, utilizando apenas o Sr(OH)₂ como suporte, publicado anteriormente. Além disso, o estudo anterior mostrou que a presença da base era importante para a estabilidade do catalisador. (CASTRO et al, 2018)

Tem sido investigado na literatura testes catalíticos empregando materiais comerciais em um tamanho não nanométrico (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂), (GUALTEROS et al.,

2018) e notou-se que o melhor desempenho catalítico usando as mesmas condições aqui empregadas foi para o catalisador Au/Al₂O₃; não apenas a conversão foi mais baixa (76%), mas a seletividade para o produto parcialmente oxidado foi de apenas 22%. (GUALTEROS et al., 2018) Os dados obtidos com o catalisador Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ corroboram a importância do processo de enriquecimento da CoFe₂O₄.

Com base na literatura investigou a oxidação do álcool benzílico, convém ressaltar que o produto parcialmente oxidado é altamente desejável na indústria química. Embora em diferentes condições reacionais, a literatura (Tabela 6) apresenta conversões mais baixas quando comparadas com as condições de aplicação de catalisador sem base, com seletividade comparável para benzaldeído (YERMAKOV et al., 2005; MANDAL et al., 2013), exceto quando um material à base de zircônio foi usado como suporte (WANG et al., 2013). Assim, o novo catalisador proposto neste trabalho é capaz de atender às condições necessárias para a oxidação de álcoois.

Tabela 6. Comparação das condições catalíticas do método proposto neste trabalho com outros métodos da literatura.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		Referências
		Benzaldeído	Ácido benzóico	
Au/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄ ^{a,b}	58,3	75,4	24,6	Este trabalho
Au/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄ ^{a,c}	87,4	88,1	11,9	Este trabalho
Au/Mn-CeO ₂ ^d	43,22	> 99	-	Yermakov et al., 2004
Au/MnO ₂ ^e	12,2	87,7	12,3	Mandal et al., 2013
Au/UiO-66 ^{f,g}	53,8	53,7	Não mencionado	Wang et al., 2003

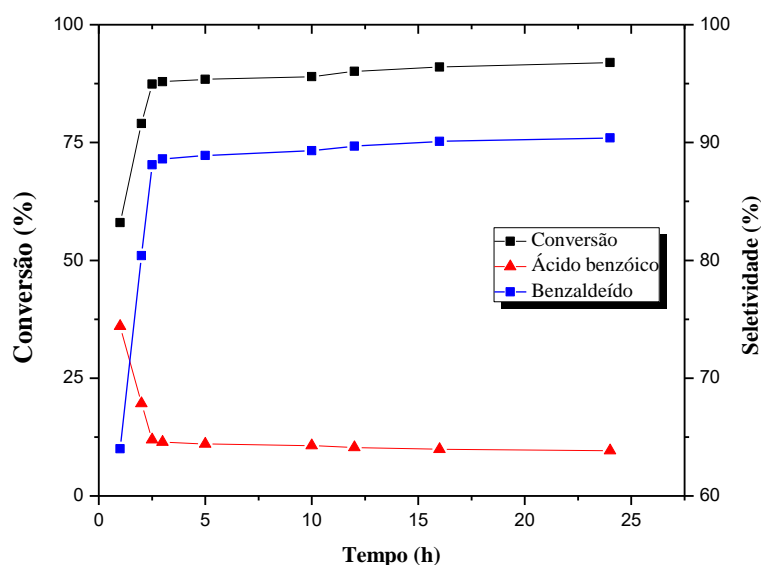
^a Condições reacionais (sem solvente): 9,6 mmol de álcool benzílico, 4,1 mmol de Au (catalisador), 2 bar de O₂, temperatura da reação 100 °C, 2,5h. ^b Livre de adição de base. ^c Com 0,33 mmol de base K₂CO₃. ^d Condições reacionais: 4 mL de tolueno como solvente; álcool benzílico 4 mmol; 100 mg de catalisador; 3,5% de Au; 50 mL/min de O₂; tempo da reação, 3h; 90 °C; dodecano com padrão interno. ^e Condições reacionais: 0,1 g de catalisador, 10 mmol álcool benzílico, 80 °C, 5h, 5 mL/min de O₂. ^f Condições reacionais: 10 mL de álcool benzílico; 50 mg de catalisador; 0,6 g de K₂CO₃; 0,05 mL de H₂O; 0,004 m³/h de O₂, 80 °C, 10h. ^g Estrutura orgânica de metal à base de zircônio. Balanço de massa do carbono > 95%.

Fonte: Pereira et al., 2019.

5.2.2 Estudo da cinética e reuso

Na Figura 21 apresenta o perfil de conversão versus tempo da reação realizada com o catalisador $\text{Au/Sr(OH)}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ na presença de K_2CO_3 a fim de estabilizar o catalisador. A oxidação do álcool benzílico foi estudada por 24h. O aumento da conversão foi mais pronunciado nas primeiras 2,5h de reação e tornou-se moderado até 24h. Assim, para analisar melhor a estabilidade do catalisador aqui relatado, 2,5h seriam suficientes para as experiências de reuso. Pode-se notar que não há mudança notável na seletividade até o final da análise.

Figura 21. Influência do tempo de reação na conversão e seletividade na oxidação do álcool benzílico sobre o catalisador $\text{Au/Sr(OH)}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.



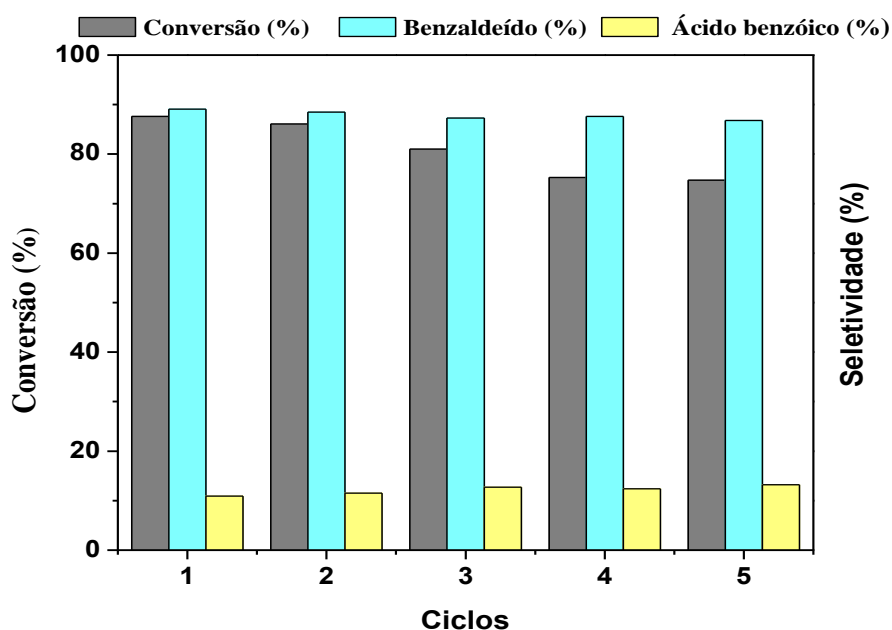
Fonte: Pereira et al., 2019.

Além disso, o catalisador exibiu alta atividade e boa capacidade de reuso, uma vez que a conversão diminuiu um pouco, mesmo após a execução de 5 ciclos sucessivos; após cada reação, mediante aplicação de um ímã externo, o catalisador foi separado do meio reacional, lavado com água para remover a base e com CH_2Cl_2 antes da secagem. Em seguida, a mesma quantidade de base foi adicionada e uma nova reação foi realizada. Os experimentos de reuso foram realizados com adição de

K_2CO_3 , pois sem a base externa foi observada lixiviação de Au. Em 2,5h, à 100 °C e 2 bar de O_2 , o catalisador permaneceu estável em 5 ensaios catalíticos (Figura 22), sem perda de atividade e seletividade, com potencial para mais usos.

As análises de ICP-OES foram realizadas e não mostraram lixiviação de Au após 5 ciclos catalíticos. Tais resultados indicam que a presença do suporte magnético foi capaz de estabilizar as NPs de Au, impedindo sua agregação e lixiviação. Assim, o sistema pode ser considerado um catalisador com alta atividade e boa capacidade de reutilização após a separação magnética. Claramente, o material é estável e pode ser aplicável à oxidação de substratos mais complexos.

Figura 22. Testes de reuso para o catalisador $Au/Sr(OH)_2/CoFe_2O_4$.



Fonte: Pereira et al., 2019.

Capítulo 6 - Desenvolvimento de um novo catalisador baseado no efeito sinérgico de Au-Pd e $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$: abordando a auto oxidação do álcool benzílico e a catálise

6.1 Síntese e caracterização do suporte

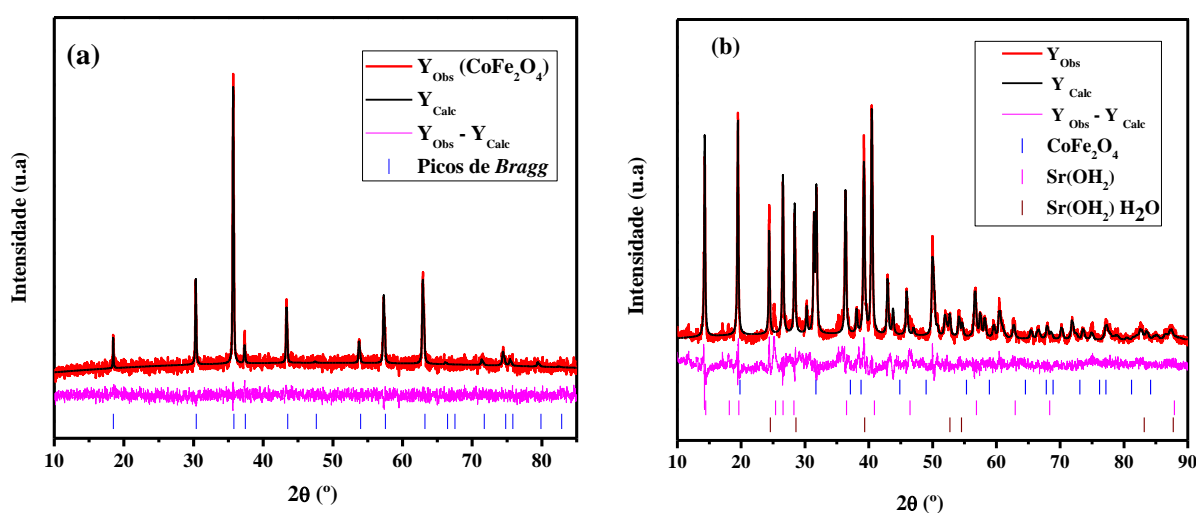
Recentemente, a utilização de compostos de estrôncio como suporte catalítico adequado para reações de oxidação do álcool benzílico foi estudada na literatura. (CASTRO et al., 2018; PEREIRA et al., 2019; BATISTA et al., 2019; MELO et al., 2019) Foi proposto que a basicidade intrínseca dos compostos de estrôncio é uma questão importante para promover a reação, considerando que o suporte pode estar diretamente relacionado ao mecanismo do ciclo catalítico. Assim, a melhoria dos suportes baseados em estrôncio e sua correlação com o desempenho do catalisador é altamente desejada.

Portanto, o objetivo desse capítulo é avançar no conhecimento do efeito do suporte no progresso da catálise, fornecer informações relacionadas ao mecanismo de reação e obter um catalisador de fácil recuperação do meio reacional. Portanto, usando um método simples de co-precipitação, foi preparado um material magnético capaz de proporcionar interação com o hidróxido de estrôncio (calcinação de SrCO_3 a $1100\text{ }^\circ\text{C}$). Tal procedimento previa a possibilidade de utilizar a CoFe_2O_4 como ferramenta de separação, uma vez que sem a modificação não era aplicável à imobilização de NPs estabilizadas por PVA, (de MOURA et al., 2015) devido à sua baixa interação com as MNPs. Além disso, o procedimento teve como objetivo explorar as propriedades alcalinas do material, cujas fases cristalinas serão esclarecidas aqui.

A composição das NPs de CoFe_2O_4 preparadas foi analisada pelo refinamento Rietveld para especificar o número e a quantidade de fases cristalinas. Conforme observado na Figura 23(a), o material apresenta uma fase única, o que é importante para garantir que a interação entre as NPs de CoFe_2O_4 e o composto de estrôncio seja a mesma em toda a extensão do material. O padrão de difração indexou uma fase cúbica de CoFe_2O_4 (ICSD 109045). Após a impregnação das NPs de CoFe_2O_4 , o refinamento Rietveld foi realizado para elucidar as fases do estrôncio, bem como quaisquer alterações na fase do CoFe_2O_4 . A Figura 23(b) mostra o padrão do material, com três fases indexadas: CoFe_2O_4 (ICSD 109045), $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (ICSD 15167) e $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD 63016). O material apresentou 15% de CoFe_2O_4 , 33% de

$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 52% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Portanto, não houve mudança de fase cristalina das NPs de CoFe_2O_4 , e a fase do hidróxido de estrôncio prevaleceu no processo de síntese, uma vez que a transformação do SrO (produzido pela calcinação) em $\text{Sr}(\text{OH})_2$ é rápida, em condições ambiente. (CASTRO et al., 2018) Então, o suporte magnético modificado foi designado: $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

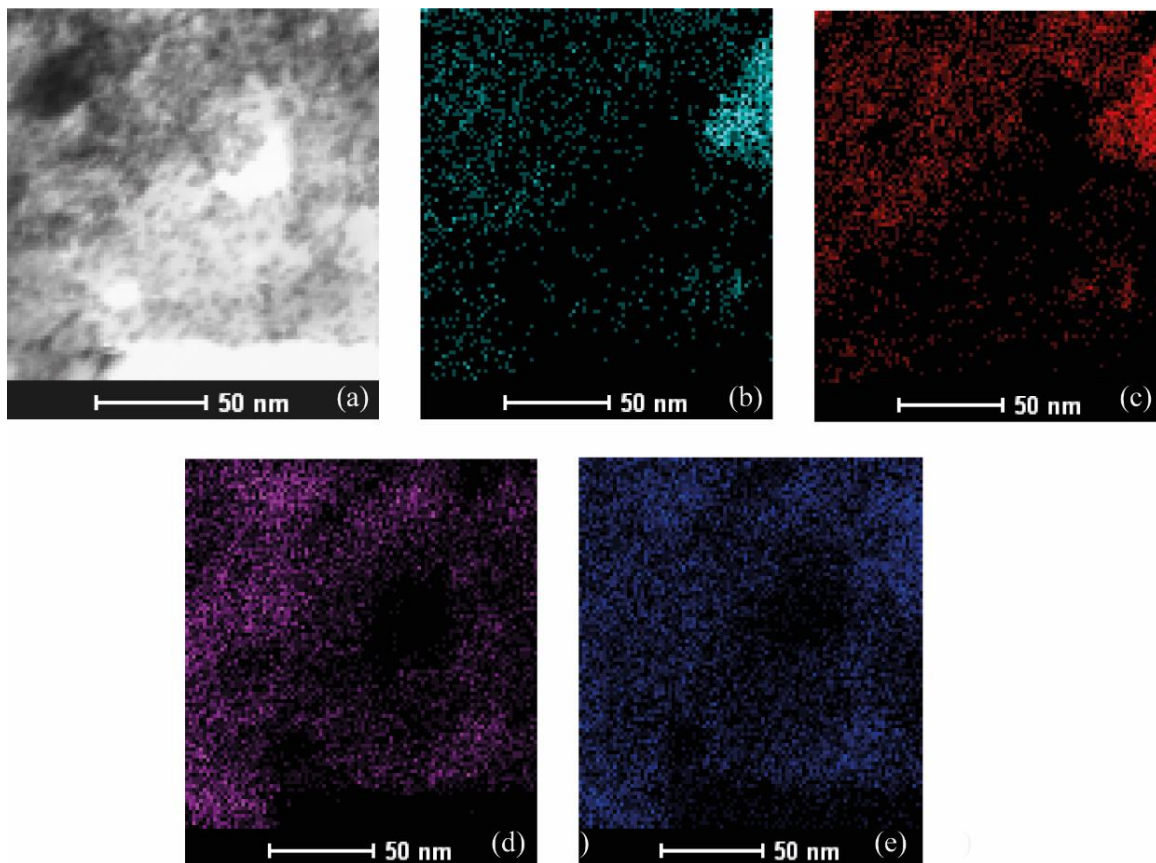
Figura 23. Refinamento Rietveld de **(a)** NPs de CoFe_2O_4 e **(b)** $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, apresentando os padrões observados, calculados e a diferença dos padrões DRX.



Fonte: Pereira et al., 2020.

A confirmação dos sítios $\text{Sr}(\text{OH})_2$ na superfície das NPs de CoFe_2O_4 foi obtida por análise de composição elementar utilizando mapeamento no modo varredura. A Figura 24(a) mostra o espectro de varredura da imagem do suporte $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e a Figura 24(b – e) ilustra as imagens METV para o suporte sintetizado. Assim, o mapeamento elementar mostra Fe e Co distribuídos por todo o material, uma vez que as NPs de CoFe_2O_4 foram o material de imobilização, enquanto a ampla distribuição de Sr e O estabelece a boa interação entre os materiais.

Figura 24. (a) A morfologia do suporte preparado e imagens METV de Co, Fe, Sr e O (b, c, d e e, respectivamente).



Fonte: Pereira et al., 2020.

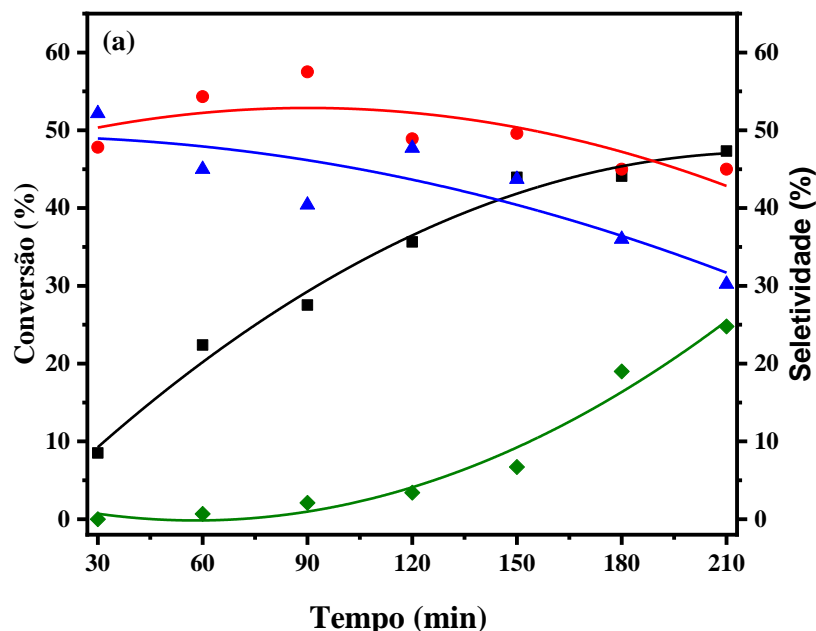
6.2 Autoxidação e efeito do suporte na oxidação do álcool benzílico

Como reação modelo, o álcool benzílico é adequado para as propostas dos estudos aqui apresentados. Os possíveis produtos para a oxidação do álcool benzílico são mostrados anteriormente na Figura 7. Embora, outros produtos possam ser formados, é importante estabelecer que os produtos obtidos durante nossos estudos foram: benzaldeído, benzoato de benzila e ácido benzóico. Inicialmente, uma reação em branco foi realizada sem catalisador ou suporte, conforme mostrado na Figura 25. As condições reacionais sem solvente foram: 100 °C, 2 bar de O₂ e 9,6 mmol de álcool

benzílico. Embora, esse recurso seja negligenciado, a autoxidação do álcool benzílico pode ser muito importante para discutir o efeito do suporte no sistema.

A reação em branco apresentou uma conversão significativa, atingindo 47% de conversão após 210 min, com 45% de seletividade para benzaldeído, 30% de ácido benzóico e 25% para benzoato de benzila. Hutchings e colaboradores (2014) trabalharam na autoxidação do benzaldeído e propuseram que mesmo pequenas quantidades de álcool benzílico inibem a oxidação do benzaldeído em ácido benzóico, uma vez que podem mitigar os radicais livres envolvidos na reação. (LIU et al., 2014)

Figura 25. Tempo de reação para autoxidação do álcool benzílico. Condições de reação: 100 °C, 2 bar de O₂ e 9,6 mmol de álcool benzílico; sem solvente. Conversão (■), benzaldeído (●), ácido benzóico (▲); benzoato de benzila (◆) Balanço de massa do carbono >95%.



Fonte: Pereira et al., 2020.

No entanto, é interessante observar o perfil do tempo apresentado pela reação em branco (Figura 25), o aumento da formação de benzoato de benzila; esse aspecto está relacionado às observações de Hutchings (2008), uma vez que o álcool benzílico intercepta radicais intermediários (radicais benzoílo e peróxido de benzoílo), evita a formação de ácido benzóico e fornece a formação de benzoato de benzila. Parece que a ação inibidora do álcool benzílico ocorre apenas com uma certa quantidade de benzaldeído, uma vez que a formação do ácido benzóico é alta no início e diminui à medida que a reação prossegue.

Embora a reação de autoxidação seja observada nas condições de reação escolhidas. Para corroborar tais propostas, confirmou-se o mecanismo radicalar da oxidação com a adição do BHT sem suporte, que manteve a conversão abaixo de 1% após 3,5h de reação, indicando o papel dos radicais na autoxidação do álcool benzílico.

Na literatura reporta muitos exemplos de suportes catalíticos que não possuem resposta na atividade catalítica por si só ou com NPs de Au sem adição de base externa. (FERRAZ et al., 2016; KLITGAARD et al., 2008) De fato, eles servem como um interceptor de radicais; no entanto, parece que os radicais adsorvem permanentemente na superfície de tais materiais, o que dificulta a reação sem um promotor básico. (HUTCHINGS et al., 2005; DAVIS et al., 2013)

6.3 Síntese do catalisador e efeito da razão das NPS de Au-Pd

Uma vez identificado o efeito do suporte, foi explorada a inibição da oxidação do benzaldeído pelo álcool benzílico, associando as NPs ativas que promoveriam reações mais com menor formação de ácido benzóico. As NPs de Au-Pd suportados são importantes, pois são bem conhecidas como catalisadores ativos para a oxidação de álcoois sem a necessidade de adição de base externa; (KLITGAARD et al., 2008; ENACHE et al., 2005) associando essas NPs ao suporte magnético modificado, o sistema pode alcançar uma boa performance.

Assim, os catalisadores foram preparados como Au e Au-Pd pode-se supor que o uso de catalisadores monometálicos é essencial para estudar o efeito bimetálico - mantendo sempre 2,0% da carga do metal em todos os catalisadores (confirmado pelo ICP-OES). As NPs estabilizadas com PVA foram preparadas por redução com NaBH_4 , pois essa rota coloidal promove a preparação de partículas relativamente monodispersas. Como triagem inicial, as NPs foram preparadas usando as seguintes razões: Au-Pd 1:0 (100% mol de Au), Au-Pd 1:1 (50% mol de Au: 50% mol de Pd), Au-Pd 1:1,5 (40% mol de Au: 60% mol de Pd), Au-Pd 1:2 (33% mol de Au: 67% mol de Pd), Au-Pd 0:1 (100% mol de Pd).

Após as sínteses, as NPs foram impregnadas no suporte $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e designadas como catalisadores Au-Pd(X:Y)/ $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, onde X:Y indica as proporções molares de Au-Pd. É importante ressaltar que não foi possível sintetizar outras razões de Au-Pd, com uma quantidade maior de Pd; parece que o procedimento de síntese das NPs aqui utilizado não suporta quantidades superiores de Pd quando os íons Au estão presentes no sistema. Os materiais preparados foram submetidos às técnicas ICP-OES e XPS para garantir as proporções consideradas nominalmente (Tabela 7). Assim, os resultados estão em estreita concordância com a síntese nominal determinada e a proporção de Au e Pd em % também estão muito alinhadas entre si.

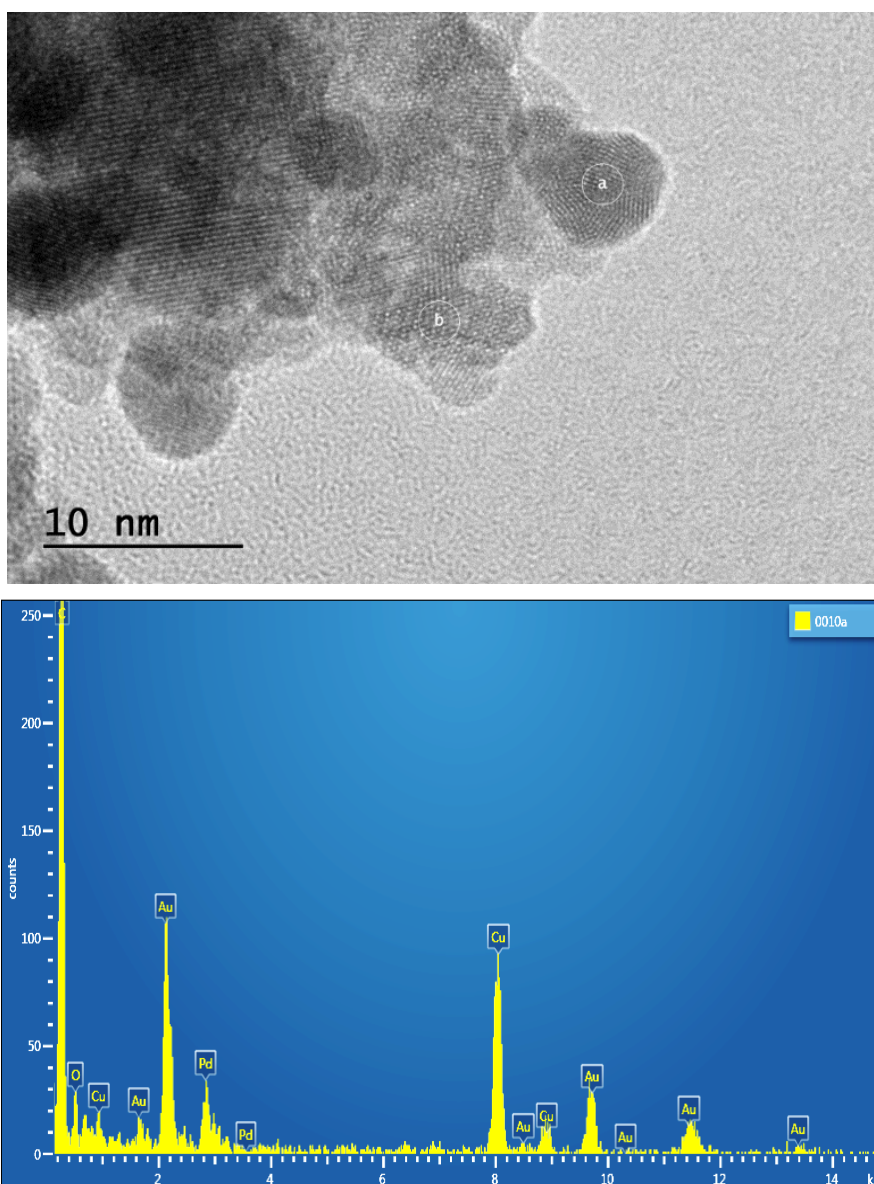
Tabela 7. Razão de Pd-Au e exposição a metais (em %) para catalisadores monometálicos e bimetálicos.

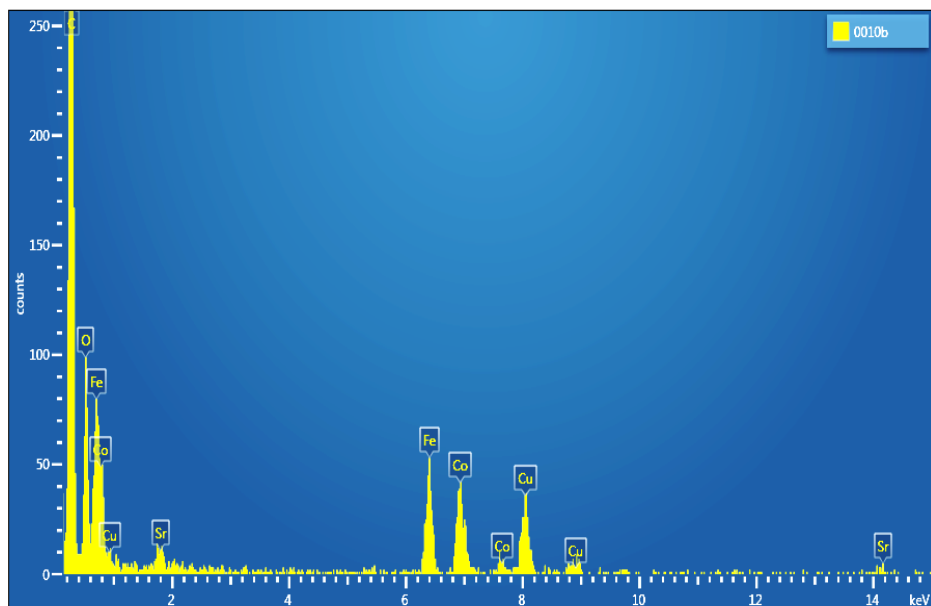
Catalisador	Razão de Pd/Au		Au em %	Pd em %
	AAS	XPS		
Au(1:0)/ $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-	-	2,90	-
AuPd(1:1)/ $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1,10	1,05	6,11	6,44
AuPd(1:1.5)/ $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1,45	1,54	5,57	8,57
AuPd(1:2)/ $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1,85	1,60	8,74	13,90
Pd(0:1)/ $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-	-	-	3,76

Fonte: Pereira et al., 2020.

Focando nos materiais compostos por NPs de Au-Pd, que é o objetivo desse capítulo, foram utilizadas imagens de MET para analisar o tamanho e a morfologia das NPs metálicas (Figura 26). Uma característica importante apontada aqui foi a obtenção das NPs de CoFe_2O_4 expondo pontos de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ que fornecem sítios para a imobilização das NPs, obtendo uma vantagem de seu efeito na catálise, bem como sua interação com os metais. Como característica típica dos três materiais, a síntese pretendida foi alcançada.

Figura 26. Características típicas dos três catalisadores. Imagem do catalisador AuPd (1:1)/ $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Os pontos (a) e (b) estão correlacionadas com o espectro de EDS contendo Co, Fe, Sr, O, Au e Pd.



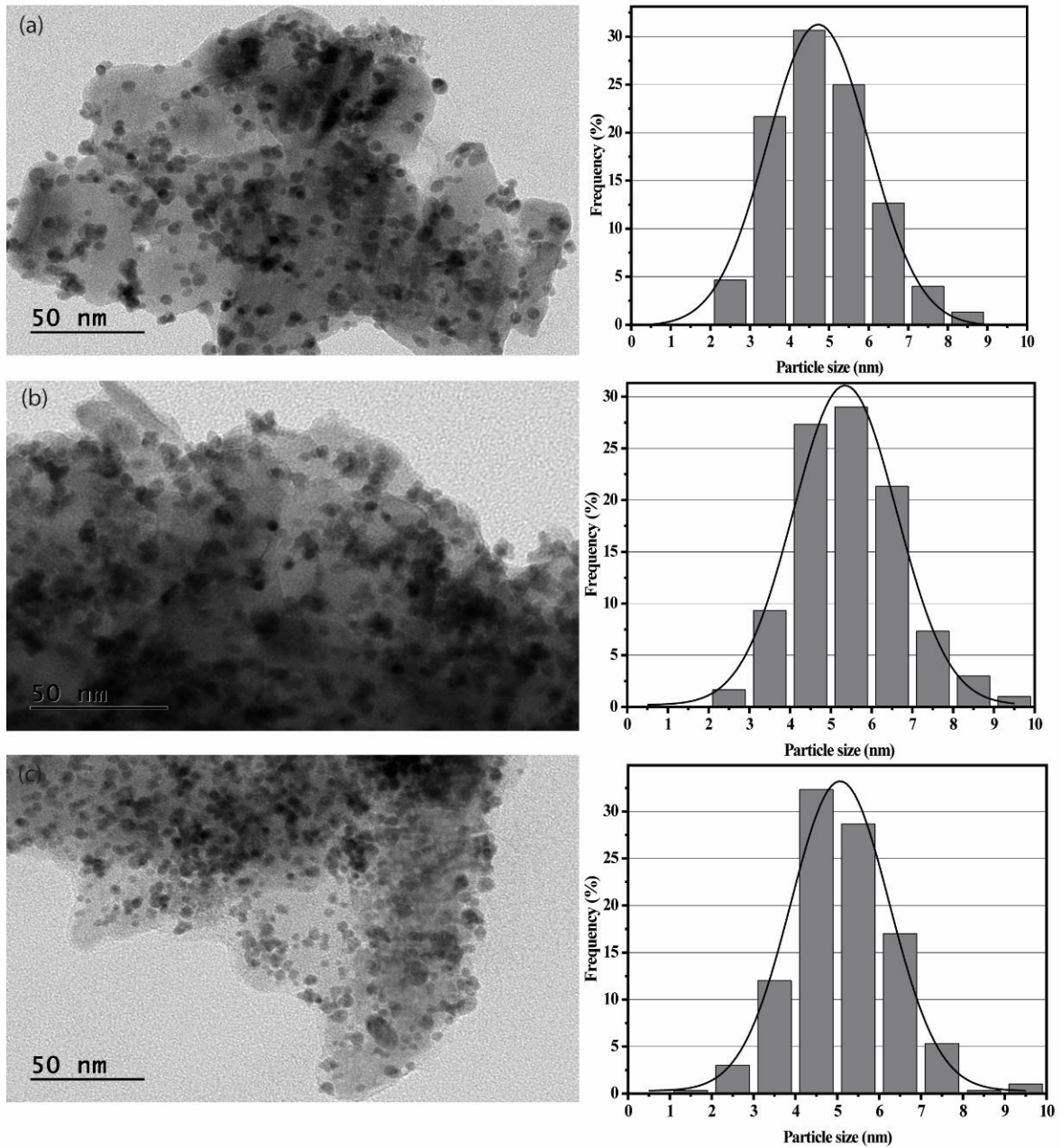


Fonte: Pereira et al., 2020.

As imagens de TEM e os histogramas de distribuição de tamanho médio dos cristais em menor ampliação Figura 27(a), (b) e (c) para as diferentes proporções metálicas) revelaram que as NPs bimetálicas apresentaram tamanhos médios de partículas semelhantes: Au-Pd (1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ (4,72±3,02 nm), Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ (5,34±2,98 nm) e Au-Pd (1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ (5,06±2,76 nm). Apresentaram formas esféricas, confirmando que o preparo sol-coloidal, usando o PVA como agente estabilizante, é muito eficiente para a síntese das NPs, mesmo com diferentes quantidades de Au e Pd.

Além disso, as imagens MET mostraram uma boa dispersão das NPs Au-Pd na superfície do suporte (Figura 27). Após a impregnação, as propriedades das superfícies dos materiais foram analisadas (Tabela 8) e apresentaram características semelhantes, possivelmente devido as cargas metálicas e ao tamanho das partículas análogas.

Figura 27. Imagens de MET para **(a)** Au-Pd(1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, **(b)** Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e **(c)** Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos médios das NPs.



Fonte: Pereira et al., 2020.

Tabela 8. Propriedades das superfícies dos catalisadores.

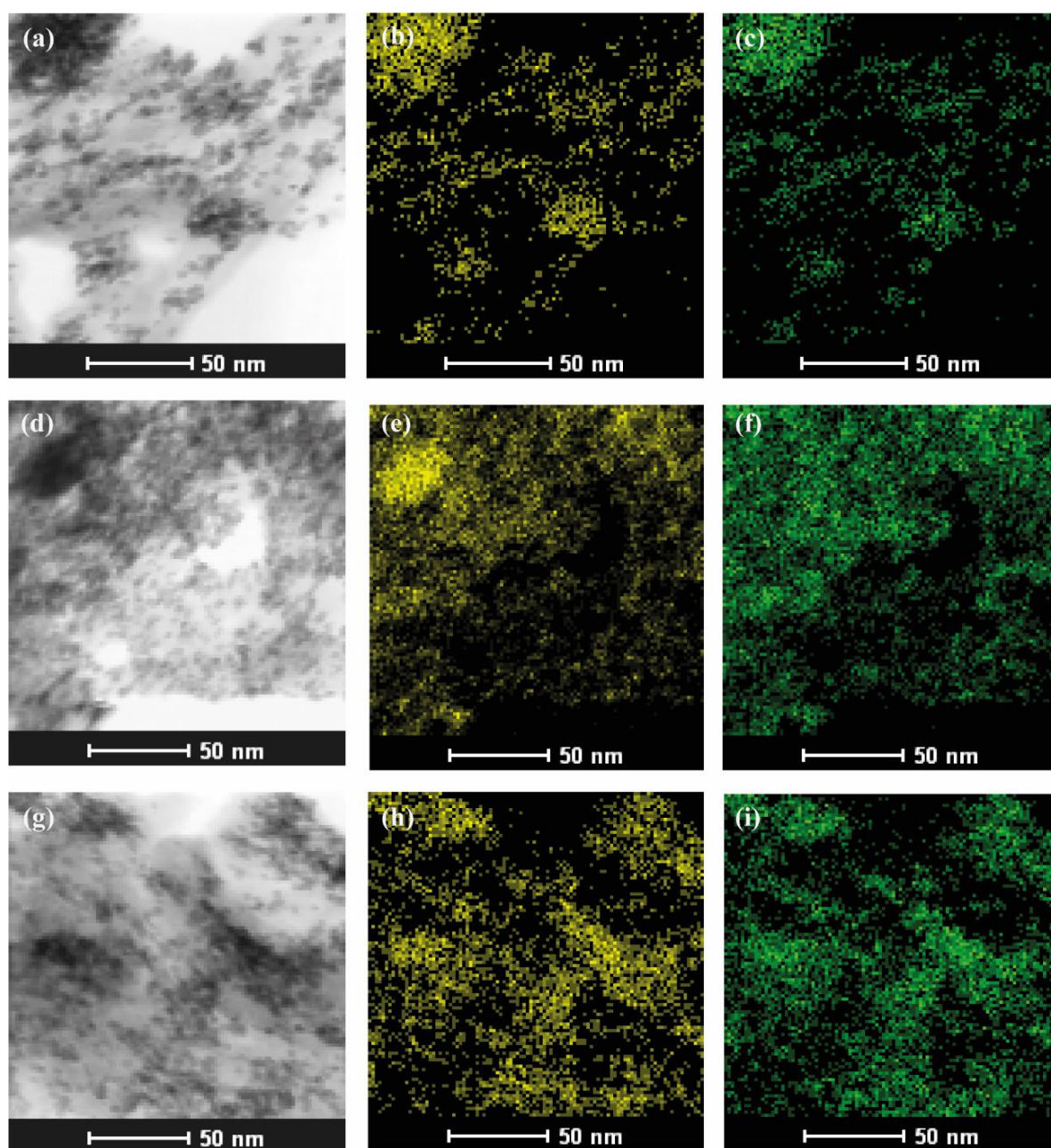
Catalisador	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro do poro (Å)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
AuPd(1:1)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	28,630	62,4763	0,044722
AuPd(1:1.5)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	32,5223	67,5989	0,054962
AuPd(1:2)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	42,3045	73,4015	0,077630

Fonte: Pereira et al., 2020.

Para obter uma compreensão mais profunda das características físicas da distribuição dos metais, foram obtidas imagens de mapeamento elementar, METV, para os três catalisadores, conforme observado na Figura 28. Mapeamentos individuais de Au e Pd são representados para os materiais, mostrando que as distribuições de metais se sobrepõem.

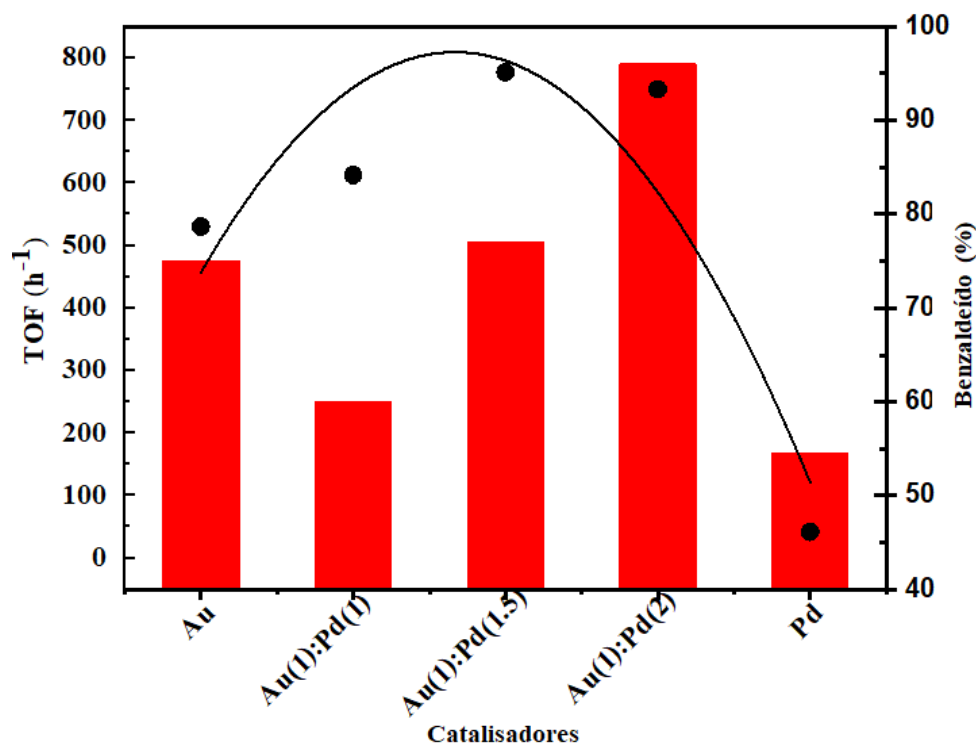
Nos estudos catalíticos (Figura 29), usando condições de reação idênticas às utilizadas anteriormente, foi observada uma tendência do tipo *volcano*, caracterizada por um crescimento na conversão do substrato à medida que a quantidade de Pd foi aumentada, com uma diminuição na conversão por mais de 60% em mol de Pd. Embora tenha sido observada uma ligeira queda na conversão do álcool benzílico do catalisador com 60% em mol de Pd para 67% em mol de Pd em 2,5h, a melhora da seletividade foi notável, atingindo 96% da formação de benzaldeído, enquanto apenas 77% para esse produto foi obtido com o catalisador a 60% em mol de Pd, sugerindo um efeito da quantidade de Pd nas NPs. Pode-se notar que o efeito do suporte proporciona uma atividade substancial para o catalisador composto apenas por NPs de Au; no entanto, a razão molar de Au-Pd otimizada melhorou não apenas a atividade, mas também a seletividade do sistema.

Figura 28. A morfologia dos catalisadores na imagem de MEVT **(a)** Au-Pd (1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, **(d)** Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, **(g)** Au-Pd (1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ na varredura de imagens de espectro. Imagens elementares do mapeamento químico de Au **(b, e, h)** e Pd **(c, f, i)**.



Fonte: Pereira et al., 2020.

Figura 29. Eficiência dos catalisadores na reação de oxidação do álcool benzílico. Condições reacionais: 100 °C, 2,5h, 2 bar de O₂ e 9,6 mmol de álcool benzílico; sem solvente. Para facilitar a visualização, apenas a razão molar de Au-Pd foi incluída na figura. Balanço de massa do carbono > 95%.



Fonte: Pereira et al., 2020.

Uma vez que o mapeamento químico não foi suficiente para explicar as diferenças do desempenho entre os catalisadores, a técnica de XPS foi utilizada, usando os valores de energia de ligação para as regiões Au 4f e Pd 3d (Figura 30). Começando com os espectros de XPS dos espectros Pd 3d, os picos em 334,8 e 340,9 são atribuídos às espécies de Pd⁰ do catalisador Pd/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ (WANG et al., 2013; TAUCHER et al., 2016; DUTTA et al., 2015) No entanto, os materiais bimetálicos apresentaram espectros de Pd 3d que foram passíveis de serem deconvoluídos em quatro picos, apresentando as seguintes espécies oxidadas:

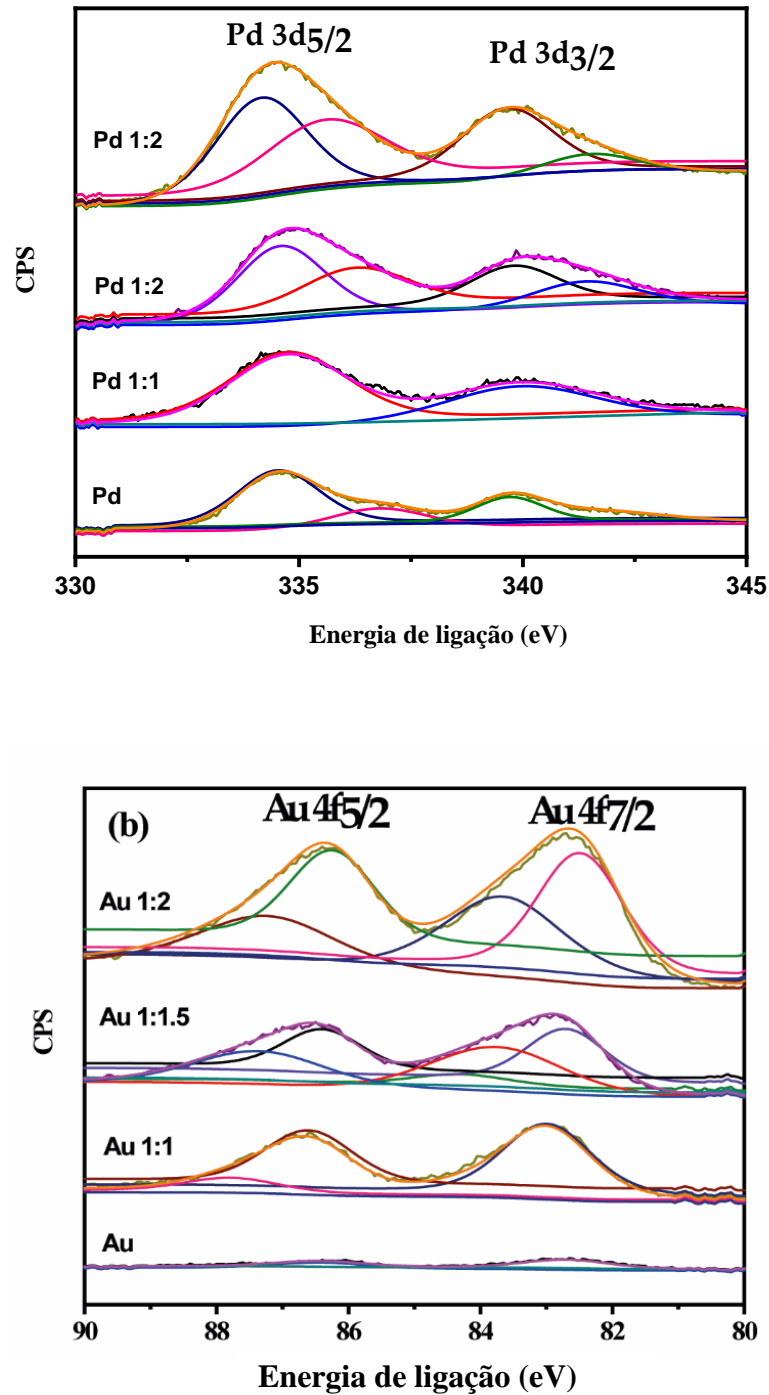
- Au-Pd (1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ (Pd⁰ = 334,6 e 339,7 eV; Pd²⁺ = 336,8 e 341,6 eV);
- Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ (Pd⁰ = 334,5 e 339,7 eV; Pd²⁺ = 335,9 e 341,5 eV);
- Au-Pd (1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ (Pd⁰ = 334,2 e 339,7 eV; Pd²⁺ = 335,7 e 341,6 eV).

Nos espectros de Au 4f, pode-se notar que os espectros do catalisador monometálico (Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄) apresentam apenas dois picos (Au 4f_{7/2} = 82,7 eV e Au 4f_{5/2} = 86,4 eV), que são atribuídos às espécies Au⁰ (NERANTZAKI et al., 2015; WANG et al., 2017; SHCHUKAREV et al., 2004). No entanto, como observado para os espectros de Pd, também foram observadas espécies oxidadas de Au. Para o catalisador Au-Pd (1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, os picos localizados em 83,0 eV e 86,6 eV estão relacionados às espécies Au⁰, enquanto que os picos localizados em 84,3 eV e 87,8 eV estão relacionados às espécies Au^{δ+}. (NERANTZAKI et al., 2015; WANG et al., 2017)

Já para o catalisador Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, os picos centrados nos valores de energia de ligação de 82,7 eV e 86,4 eV são atribuídos às espécies Au⁰, e os picos em energias de ligações de 83,8 e 87,4 eV estão relacionados as espécies catiônicas de Au. O catalisador Au-Pd (1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ apresenta dois picos para as espécies Au⁰ (82,5 eV e 86,2 eV) e dois picos para as espécies Au^{δ+} (83,6 eV e 87,3 eV).

Os valores de energia de ligações mudam gradualmente para diminuir as energias para os picos de XPS de Au à medida que o teor de Pd aumenta, enquanto o espectro de Pd muda apenas para os picos de Pd 3d_{5/2}. As mudanças nos valores de energias de ligações para os espectros de Au indicam mudanças nas propriedades eletrônicas do metal; o mesmo pode ser associado aos picos de Pd 3d_{5/2}. No entanto, apenas um pico dos espectros de Pd apresenta esse recurso. Assim, os dados de XPS, associados ao mapeamento químico que indicam uma posição próxima dos metais e o contato com eles, sem necessariamente a formação de uma liga.

Figura 30. Espectros de XPS de Au: Pd com variação da razão molar de Au para Pd. **(a)** Pd 3d e **(b)** regiões Au 4f.



Fonte: Pereira et al., 2020.

As espécies de Au na superfície dos materiais apresentaram diferenças notáveis (Tabela 9). Quando as NPs de Au-Pd 1:1 foram impregnadas no suporte, as principais espécies de Au na superfície do catalisador são metálicas (83,3%), com uma contribuição menor das espécies $Au^{\delta+}$ carregadas positivamente (16,7%). Uma diferença significativa foi observada para Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, com 42,3% de Au^0 e 58,7% de $Au^{\delta+}$. Curiosamente, o catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ apresentou quantidades semelhantes de ambas as espécies (52,9% para Au^0 e 48,1% para $Au^{\delta+}$).

Tabela 9. Informações das composições metálicas de superfície reveladas por análise de XPS.

Catalisador	Au 4f		Pd 3d	
	Au^0	$Au^{\delta+}$	Pd^0	Pd^{2+}
AuPd(1:1)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	83,3%	16,7%	63,6%	36,4%
AuPd(1:1.5)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	41,3%	58,7%	60,0%	40,0%
AuPd(1:2)/Sr(OH) ₂ /CoFe ₂ O ₄	52,9%	48,1%	64,8%	35,2%

Fonte: Próprio autor, 2020

A interação entre Au, Pd e o suporte induz mudanças de espécies no sistema. A literatura reporta um catalisador usando NPs de Au-Pd (1:1,5) suportado no SrCO₃, (MELO et al. 2019) que apresentava apenas espécies metálicas para ambos os metais; assim, os dados aqui apresentados sugerem que o suporte tem algum efeito sobre as espécies das NPs durante a etapa de impregnação, além do efeito sinérgico que os átomos de Au e Pd têm sobre o outro e da transferência de cargas.

Possuindo todas as informações mostradas, duas características principais parecem governar a atividade e a seletividade dos sistemas, além do efeito de suporte declarado anteriormente: a quantidade de Pd e as quantidades de espécies de Au. É evidente que o aumento no valor de Pd promove uma melhoria no desempenho catalítico; no entanto, os dados da Tabela 9 mostram que a razão Pd-Au determinada

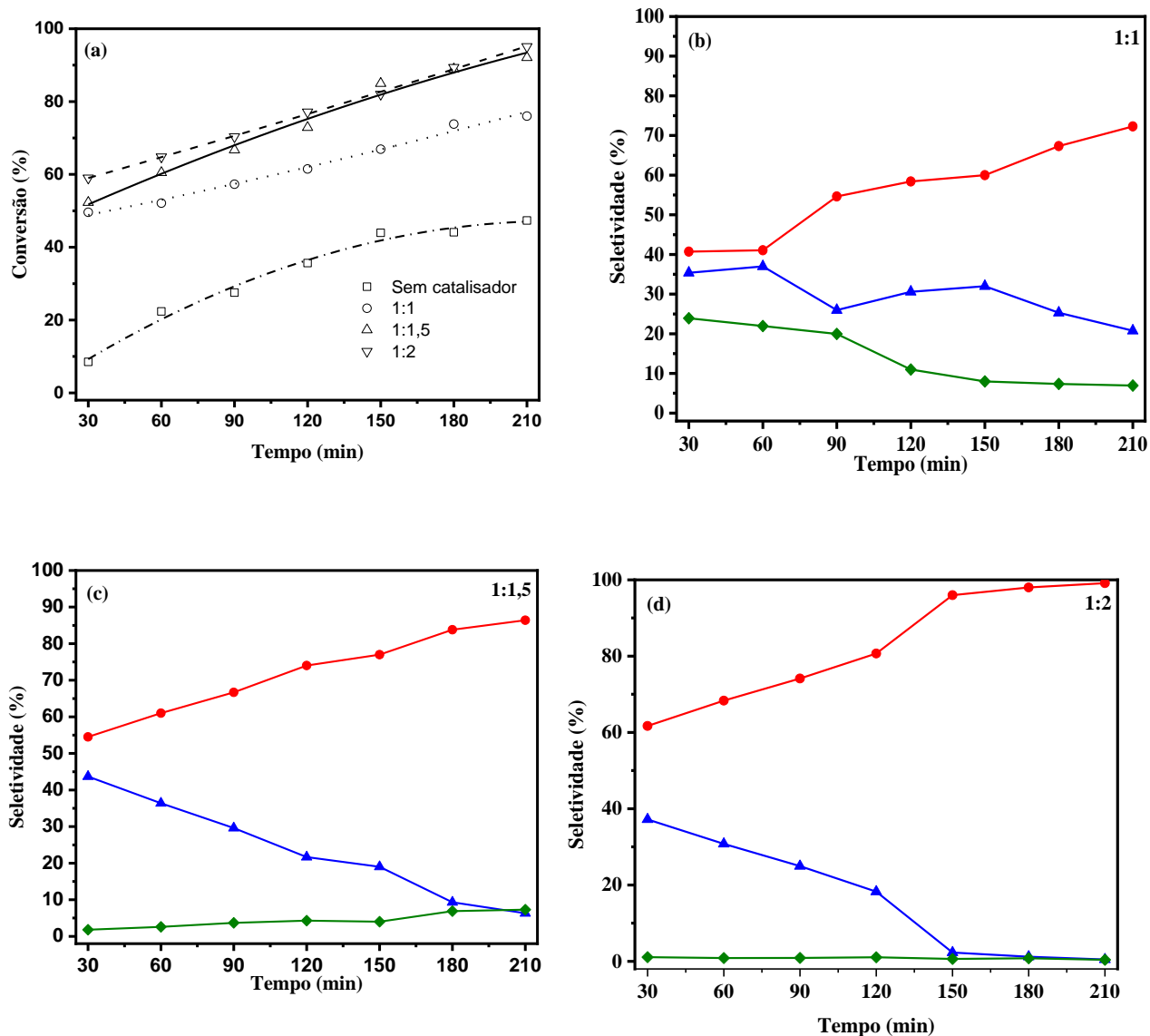
por XPS é semelhante aos catalisadores Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄.

Portanto, a proporção do metal calculado por XPS em ambos é semelhante; enquanto que das espécies de Au são diferentes (Tabela 9), o que nos leva a propor que as quantidades semelhantes de espécies de Au com carga positiva e metálica são as características mais importantes para as mudanças do desempenho catalítico.

Analisando o perfil do tempo (Figura 31(a)) para os catalisadores, incluindo a reação com o suporte como comparação, é fácil observar que a atividade dos sistemas é bastante linear durante o progresso da reação. Além disso, a atividade dos catalisadores Figura31(c) Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e Figura31(d) Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ é semelhante. A baixa seletividade inicial para os três catalisadores segue o exposto anteriormente, o que foi motivo por uma baixa quantidade de benzaldeído no meio da reação; no entanto, o sistema composto por Au-Pd 1:1 (Figura 31(b)) não atinge uma seletividade aceitável, diferente dos outros dois catalisadores.

Após 3,5h, o catalisador Au-Pd (1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ atinge > 99% de seletividade para benzaldeído, o que é um excelente resultado. No entanto, o catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ também atinge uma boa seletividade, apresentando 86% de benzaldeído após 3,5h. A otimização das condições de reação do sistema Au-Pd(1:1,5) fornece informações importantes sobre as inferências anteriores sobre o desempenho dos catalisadores. Atesta a necessidade de ter a quantidade de espécies de ouro e paládio para a seletividade.

Figura 31. Perfis de tempo para os catalisadores: **(a)** conversão dos três catalisadores e suporte; **(b)** seletividade para o catalisador Au-Pd(1:1)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, **(c)** Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ e **(d)** Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄. Condições reacionais: 100 °C e 2 bar de O₂, 9,6 mmol de álcool benzílico; sem solvente. Seletividade para benzaldeído (●), ácido benzóico (▲); benzoato de benzila (◆).



Fonte: Próprio autor, 2020.

6.4 Otimização da oxidação do álcool benzílico usando o catalisador Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄

As condições experimentais foram analisadas para melhorar o desempenho do catalisador Au-Pd(1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄. A tabela 10 mostra o efeito da temperatura na atividade e seletividade do material. Mantendo a pressão do sistema em 2 bar, percebe-se que o aumento da temperatura, de 80 °C para 120 °C (entradas 1-5), promove melhoria na conversão, que passa de 52% para 94%. Também foi observado um aumento na seletividade ao benzaldeído (88% em 2,5h, enquanto o sistema com razão (1Au:2Pd) alcançou 96% no mesmo período de tempo). Qualquer aumento da temperatura acima de 120 °C pode danificar o reator Fisher-Porter de vidro ou torná-lo perigoso o procedimento experimental.

Tabela 10. Avaliação catalítica da oxidação do álcool benzílico usando o catalisador Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ com diferentes temperaturas.^a

Entrada	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Benzoato de benzila
1	80	52	64	32	4
2	90	76	70	26	4
3	100	85	77	19	4
4	110	93	79	11	10
5	120	94	88	2	10

^aCondições reacionis: 9,6 mmol de álcool benzílico, Au:Pd razão molar de 1:1,5, 2 bar de O₂, 2.5h.

Fonte: Próprio autor, 2020.

Assim, considerando sistema de reação utilizado nos estudos anteriores, a temperatura não foi suficiente para atingir a mesma seletividade do catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄. Mantendo a temperatura em 120 °C, a pressão do sistema foi modificada de 1 a 4 bar (entradas 5-9, Tabela 11). Curiosamente, a pressão tem algum efeito na conversão, mas não na melhoria da seletividade, causando mais formação de benzoato de benzila com o aumento da pressão. Não melhorou a seletividade, não apresentando regime cinético, mas sim uma questão eletrônica, corroborando os achados na literatura detalhados anteriormente.

Tabela 11. Avaliação catalítica da oxidação do álcool benzílico usando o catalisador Au-Pd (1:1,5)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ com diferentes pressões.^a

Entrada	Pressão (bar)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Benzoato de benzila
6	1	85	81	15	4
7	2	94	88	2	10
8	3	94	76	3	21
9	4	96	62	4	34

^aCondições reacionais: 9,6 mmol de álcool benzílico, Au:Pd razão molar de 1:1,5, temperatura da reação 120 °C, 2.5h.

Fonte: Próprio autor, 2020.

6.5 Efeito do teor de oxigênio, água e considerações mecanísticas

O papel do oxigênio na oxidação do álcool ainda está em discussão, sendo importante trazer alguns *insights* sobre seu efeito no sistema estudado. Recentemente, Hutching e colaboradores publicaram o efeito da água e do O₂ na oxidação do álcool cinamaldeído. (RUCINSKA et al., 2018) Curiosamente, eles mostraram que um catalisador Au-Pd/TiO₂, preparado em condições semelhantes às usadas aqui, apresentou uma atividade notável (86%) sob condições anaeróbicas.

Eles propuseram que o hidrogênio fosse abstraído na superfície do catalisador, o que está de acordo com os mecanismos propostos para oxidações de álcool benzílico promovidas por Au-Pd, e a reação sofre hidrogenação/hidrólise. Embora os caminhos de reação sejam diferentes para cada substrato, decidimos garantir o efeito do O₂ no sistema.

As reações em branco e as reações catalíticas por Au-Pd (1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, sob pressão de N₂, com ou sem água, não apresentaram atividade, uma vez que os dados apresentados nas entradas 10-13 (Tabela 12) são os mesmos observados para o substrato, sem reação. As mesmas reações (catalisadas e não catalisadas) foram submetidas à mesma reação, trocando o N₂ por O₂ com adição de água; novamente, a reação em branco nessas condições não apresentou nenhuma atividade (entrada 14). A reação catalítica apresentou conversão de 7,6% e seguiu a mesma tendência de antes: formação de ácido benzóico no início.

Tabela 12. Avaliação catalítica da reação de oxidação do álcool benzílico e diferentes condições.^a

Entrada	Condições	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Benzaldeído	Ácido benzóico	Benzoato de benzila
10	Branco - N ₂ ^b	1,0	99	-	1
11	Catalisador - N ₂ ^b	1,0	100	-	-
12	Branco - N ₂ ^b + água ^c	1,4	100	-	-
13	Catalisador - N ₂ ^b + água ^c	1,0	100	-	-
14	Branco - O ₂ ^b + água ^c	1,0	100	-	-
15	Catalisador - O ₂ ^b + água ^c	7,6	91	9	-

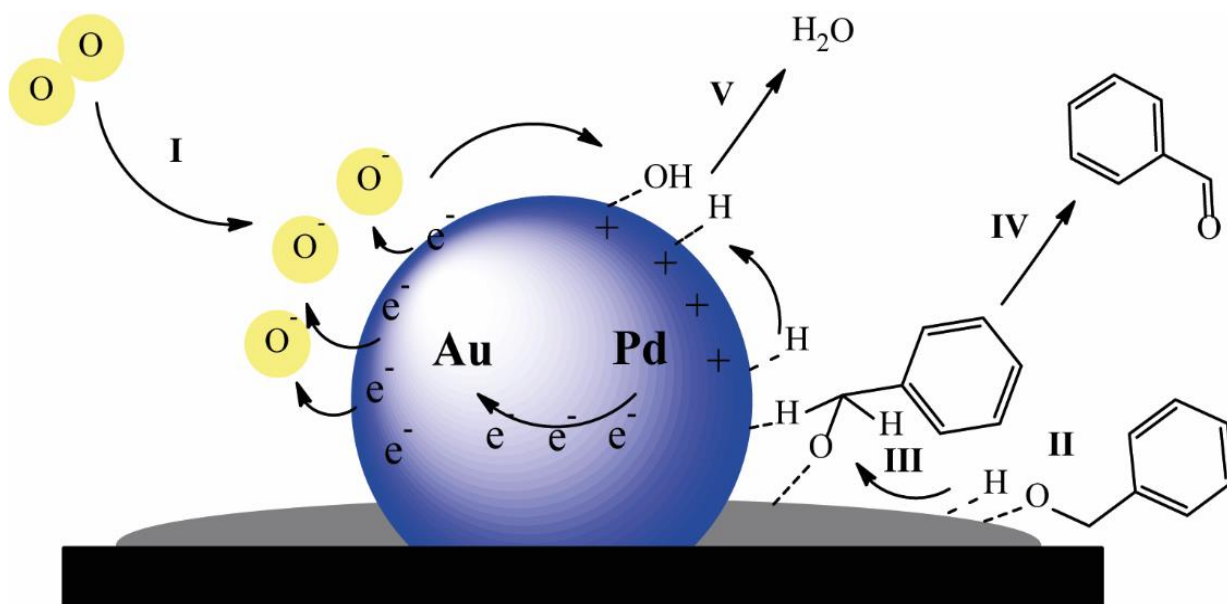
^aCondições reacionais: 9, 6 mmol de álcool benzílico, 120 °C, 2,5h.

^b2 bar de N₂.^c0,5 mL de água.

Assim, a reação é apenas possível prosseguir usando um doador de oxigênio; no presente caso, o oxigênio molecular. No entanto, o teor de água diminuiu significativamente a performance do sistema. Conclui-se que essas descobertas são devido à menor solubilidade do oxigênio na água quando comparados às reações sem solvente. Além disso, a água pode ser eficaz em segregar os radicais, agindo como hidrogênio-ligado aos radicais. (NEUENSCHWANDER et al., 2012)

Com base nas considerações acima, uma proposta de mecanismo é mostrada na Figura 32, na tentativa de explicar a seletividade proeminente do catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄. A presença das NPs na proporção bimetalica Au-Pd(1:2) aumentou a atividade da reação de oxidação e alterou aspectos do caminho da reação, conforme discutido anteriormente.

Figura 32. Mecanismo de reação proposto para a oxidação do álcool benzílico sem solvente do catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ para a formação de benzaldeído.



Fonte: Próprio autor, 2020.

Em um primeiro passo, a maior eletronegatividade do Au atrai os elétrons do Pd, causando a ativação do O₂ por elétrons da superfície das NPs (I). Como discutido anteriormente, o suporte pode causar abstração do próton do substrato, interceptar radicais (intermediários alcóxido) e transferi-los para a superfície das NPs

(II) - embora isso também possa ocorrer na superfície das NPs. O intermediário forma um alcoolato metálico instável (III), que sofre uma eliminação de β -hidreto, com a liberação de benzaldeído. As espécies de oxigênio removem H da superfície das NPs com eliminação de H_2O , restaurando o catalisador para um novo ciclo.

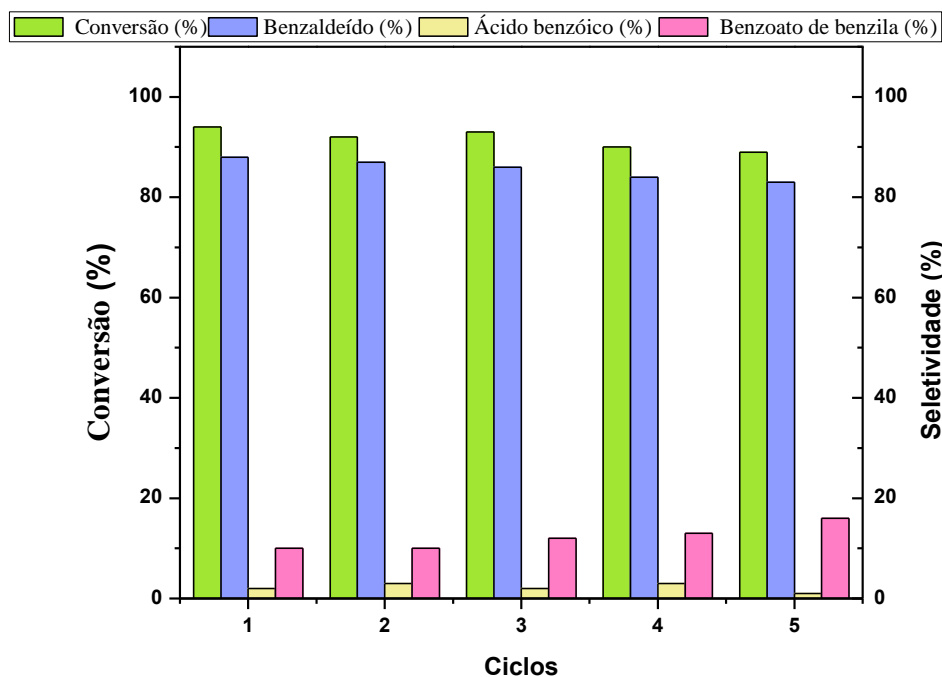
Esse mecanismo corresponde a todas as observações anteriores: necessidade de ter álcool benzílico e benzaldeído no meio para inibir a formação de ácido benzóico e uma proporção específica de Au-Pd. O mecanismo proposto é considerado após o preenchimento dos requisitos acima.

6.6 Estabilidade do catalisador

Uma característica importante do sistema catalítico é seu reuso. Embora o desempenho notável de um material seja altamente desejado, catalisadores heterogêneos, em especial os magnéticos, são projetados para serem usados várias vezes. Como mostrado na Figura 33, o catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ manteve sua conversão em cinco ciclos, sem perda de atividade.

Notavelmente, sua seletividade manteve-se praticamente inalterada após os 5 ciclos. Os testes de lixiviação foram realizados pelo ICP-OES e confirmaram que o material mantinha sua carga de metal após os experimentos de reusos. Assim, o material apresenta potencial para ser utilizado em execuções posteriores.

Figura 33. Testes de reuso para o catalisador Au-Pd(1:2)/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄ em reação de oxidação do álcool benzílico. Condições reacionais: 100 °C, 2,5h e 2 bar de O₂, 9,6 mmol de álcool benzílico; sem solvente. Balanço de massa do carbono > 95%.



Fonte: Próprio autor, 2020.

Capítulo 7 - Conclusão

7. CONCLUSÃO

Em suma, os estudos referentes ao catalisador monometálico Au/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, pode-se destacar que a síntese de um catalisador heterogêneo composto por NPs de Au imobilizadas em um suporte de CoFe₂O₄ enriquecido com Sr(OH)₂, apresentou um tamanho controlado das NPs metálicas e boa dispersão sobre o suporte.

O enriquecimento das NPs magnéticas foi essencial para a impregnação do Au, pois antes dessa modificação não era possível a impregnação de metais. Além da alta magnetização que o suporte possui, foi possível sugerir que a interação entre o material de Sr(OH)₂ e as MNPs de CoFe₂O₄ foi decisiva para o desempenho catalítico, não apenas para a conversão obtida, mas também para a seletividade do produto parcialmente oxidado.

O refinamento Rietveld e o XPS forneceram dados que suportam uma boa caracterização do catalisador em relação à sua composição química. O catalisador exibiu atividade notável e eficiente para a oxidação do álcool benzílico. O catalisador pode ser recuperado por um ímã externo e sucessivamente reutilizado 5 ciclos sem perda significativa de atividade com uma conversão quase completa.

As análises de XPS ajudaram a trazer embasamentos sobre esse assunto. Em relação ao desempenho do catalisador, uma atividade aproximadamente de 60% foi obtida em condições sem base externa e em 2,5h, porém após a adição de K₂CO₃ o resultado melhorou significativamente a atividade catalítica para 87%, aumentando moderadamente a seletividade.

Com relação aos catalisadores bimetálicos Au-Pd/Sr(OH)₂/CoFe₂O₄, convém destacar que neste estudo foi proposta a síntese de um suporte modificado magneticamente, composto por Sr(OH)₂ e NPs de CoFe₂O₄, para a oxidação do álcool benzílico. Quanto à reação de autooxidação e o efeito de suporte na reação nota-se que o suporte é essencial para a melhoria da seletividade devido à sua interceptação radicalar.

Após a imobilização das NPs de Au-Pd em diferentes proporções no material magnético preparado, estudou-se sistematicamente por XPS e ensaios catalíticos a origem de diferentes desempenhos em relação à quantidade de espécies de Pd e Au. Além disso, a associação das técnicas de caracterizações XPS, MET e METV foi capaz de caracterizar o catalisador.

Os estudos em ambientes N_2 e O_2 , com ou sem água, confirmaram o papel do O_2 no sistema; essa descoberta permitiu propor um mecanismo para o novo catalisador. Além disso, o catalisador foi estável até cinco execuções sem perda de atividade ou seletividade.

Capítulo 8 – Perspectivas Futuras

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Observando a performance no material bimetálico, propõe-se a aplicação de substratos mais complexos, de interesse da química orgânica, onde a regioseletividade seja estudada. Testes de otimização, agora somente de condições reacionais, são desejáveis, e estudo estatísticos e mecânico-quânticos são de essencial prioridade.

Referências

ABREU, W. C. de; MORAES, A. F.; REIS, R. Y. N.; PINTO, B. F.; MOURA, C. V. R. de; NICOLODI, S.; MOURA, E. M. de. 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.

ALBONETTI, S.; MAZZONI, R.; CAVANI, F. Chapter 1: Homogeneous, Heterogeneous and Nanocatalysis, in *Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation*, p.1-39, 2014. 10.1039/9781782621652-00001 ISBN: 978-1-78262-165-2.

ANANTHARAMAIAH, P. N.; JOY, P. A. Magnetic and magnetostrictive properties of aluminium substituted cobalt ferrite synthesized by citrate-gel method. *Journal of Materials Science*, v. 50, n. 19, p. 6510- 6517, 2015.

ANELLI, P. L. ; BIFFI, C.; MONTANARI, F. ; QUICI, S. Fast and selective oxidation of primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salts under two-phase conditions. *J. Org. Chem.* 52, p. 2559–2562, 1987.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73: 373-379, 1951.

BATISTA, F. S. C. L.; MELO, I. E. M. S.; PEREIRA, L. N. S.; LIMA, A. G. P.; BASHAL, A. H.; COSTA, J. C. S.; MAGALHÃES, J. L.; LIMA, F. C. A.; MOURA, C. V. R.; GARCIA, M. A. S.; de MOURA E. M. Screening of the Au:Pt Atomic Ratio Supported in SrCO₃: Effects on the Performance of the Solvent-Free Oxidation of Benzyl Alcohol. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 31, n. 3, p. 488-497, 2020.

BAVYKIN, D.V.; LAPKIN, A.A.; KOLACZKOWSKI, S.T.; PLUCINSKI, P.K. Selective oxidation of alcohols in a continuous multifunctional reactor: ruthenium oxide catalysed oxidation of benzyl alcohol, *Appl. Catal. A: Gen.* 288, p.175–184, 2005.

BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 1, p. 13001, 2009.

BERZELIUS, J. J. Berzelius. *Ann. Phys. Chim. B*, 1828, 13, 435.

BLAKE, A. J., CLEGG, W., COLE, J. M., EVANS, J. S. O., MAIN, P., PARSON, S., WATKIN, D.J., *Crystal Structure analysis - Principles and practices*. Oxford University Press. USA. p.282. 2002.

BRAZDOVA, V., BOWLER, D.R., *Atomistic Computer Simulations: A Practical Guide*. Wiley-VCH. 1° ed. p.361, 2013.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society*, 60, 309, 1938.

BURDOCK, G. A. FENAROLI'S. *Handbook of Flavor Ingredients*, 5th Edition, Volume II, CRC Press, London, 2005.

CAINELLI, G.; CARDILLO, G. *Chromium oxidants in organic chemistry*. Berlin: Springer-Verlag; 1984.

CÁRDENAS-LIZANA, F.; GÓMEZ-QUERO, S.; PERRET, N.; KEANE, M. A. Gold catalysis at the gas–solid interface: role of the support in determining activity and selectivity in the hydrogenation of m-dinitrobenzene. *Catal. Sci. Technol.*, v. 1, p. 652-661, 2011.

CARDONA, F.; PARMEGGIANI, C. A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: new and revised catalysts based on transition metals on solid supports. *Green Chemistry*, Cambridge, UK, vol. 28, p. 133–154, 2015.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J.; Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 1329, 2003.

CARTER, J.H.; ALTHAHBAN, S.; NOWICKA, E.; FREAKLEY, S.J.; MORGAN, D.J.; SHAH, P.M.; GOLUNSKI, S.; KIELY, C.J.; HUTCHINGS, G.J. Synergy and anti-synergy between palladium and gold in nanoparticles dispersed on a reducible support, *ACS Catal.* v.6, p.6623–6633, 2016.

CARVALHO, L. M. G.; ABREU, W. C.; SILVA, M. G. O.; LIMA, J. R. O.; OLIVEIRA, J. E.; MATOS, J. M. E.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. *Heterogeneous Catalysis*

Afford Biodiesel of Babassu, Castor oil and Blends. *J. Braz. Chem. Soc.* v.24, p.550-557, 2013.

CASTRO, K. P. R.; GARCIA, M. A. S.; DE ABREU W. C.; DE SOUSA, S. A. S.; DE MOURA, C. V. R.; COSTA, J. C. S.; de MOURA, E. M. Aerobic oxidation of benzyl alcohol on a strontium-based gold material: remarkable intrinsic basicity and reusable catalyst. *Catalysts*. v.8, n.83, p.1-10, 2018.

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

CHEN, L.; CHEN, H.; LUQUE, R.; LI, Y. Metal– organic framework encapsulated Pd nanoparticles: Towards advanced heterogeneous catalysts. *Chem. Sci.*, v.5, n.10, p.3708-3714, 2014.

CHEN, M. S.; GOODMAN, D. W. Structure–activity relationships in supported Au catalysts, v. 111, p.22-33, 2006.

CHEN, Y.; LIM, H.; TANG, Q.; GAO, Y.; SUN, T.; YAN, Q.; YANG, Y. Solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd monometallic and Au-Pd bimetallic catalysts supported on SBA-16 mesoporous molecular sieves. *Appl. Catal. A: Gen.* v.380, p. 55-65, 2010.

CHOUDHARY, V.R.; JHA, R.; JANA, P. Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen over uranium oxide supported nano-gold catalyst for the production of chlorine-free benzaldehyde. *Green Chem.* v.9 p.267-272, 2007.

CILIBERTO, E.; CONDORELLI, G.G.; LA DELFA, S.; VISCUSO, E. Nanoparticles of Sr(OH)₂: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts. *Appl. Phys. A*, v.92, p.137–141, 2008.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo, Ed. Moderna: Ed. da Universidade de São Paulo, 1981.

CIRIMINNA, R.; FALLETTA, E.; DELLA PINA, C.; TELES, J. H.; PAGLIARO, M. *Angew. Chem. Industrial Applications of Gold Catalysis. Int. Ed.*, v.55, n.7, p.14210-14217, 2016.

CORMA, A.; GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chem. Soc. Rev.* v. 37, p.2096-2126, 2008.

CORMA, A.; IBORRA, S. Optimization of alkaline earth metal oxide and hydroxide catalysts for base-catalyzed reactions. *Adv. Catal.* V.49, 239-302, 2006.

COSTA, V. V.; ESTRADA, M.; DEMIDOVA, Y.; Gold Nanoparticles Supported on Magnesium Oxide as Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols under Alkali Free Conditions. *J. Catal.*, v.292, p.148-156, 2012.

CRESPO-QUESADA, M.; YARULIN, A.; JIN, M.; XIA, Y.; KIWI-MINSKER. Structure sensitivity of alkynol hydrogenation on shape- and size-controlled palladium nanocrystals: which sites are most active and selective? *J. Am. Chem. Soc.* v.133, p.12787-12794, 2011.

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

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 Adv.* v.8, p.3903-3909, 2018.

de MOURA, C. V. R.; de CASTRO, A. G.; de MOURA, E. M.; dos SANTOS, J. R.; MOITA NETO, J. M. Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. *Energy Fuels*, v. 24, p.4476-480, 2010.

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

DELLA PINA, C.; FALLETTA, E.; PRATI, L.; ROSSI, M. Selective oxidation using gold. *Chem. Soc. Rev.* v.37, p.2077-2095, 2008.

DUMBRE, D. K.; CHOUDHARY, V. R.; PATIL, N. S.; UPHADE, B. S.; BHARGAVA, S. K. Calcium oxide supported gold nanoparticles as catalysts for the selective epoxidation of styrene by t-butyl hydroperoxide. *J. Colloid Interface Sci.* v.415, p.111-116, 2013.

DURNDELL, L. J.; LEE, A. F.; BAILIE, D. S.; MULDOON, M. Selective palladium-catalysed aerobic oxidation of alcohols, in *Transition metal catalysis in aerobic alcohol oxidation*, ed. F. Cardona and C. Parmeggiani. *Green Chemistry*, Cambridge, UK, v. 28, p. 92–132, 2015.

ELLIS, P. R.; BROWN, C. M.; BISHOP, P. T.; IEVLEV, D.; YIN, J.; COOKE, K.; PALMER, R. E. High-selectivity palladium catalysts for the partial hydrogenation of alkynes by gas-phase cluster deposition onto oxide powders, *Catalysis, Structure & Reactivity*, v.4, n.2, p.1-8, 2018.

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

ESTRADA, M.; COSTA, V. V.; BELOSHAPKIN, S.; FUENTES, S.; STOYANOV, E.; GUSEVSKAYA, E. V.; SIMAKOV, A. Bimetallic Au:Pd nanoparticle supported on MgO for the oxidation of benzyl alcohol. *Appl. Catal., A.* v.473, p.96-108, 2014.

FAIRLEY, N., *CasaXPS manual 2.3.15: Introduction to XPS and AES*, Casa Software, 2009.

FALÇÃO, M. S.; GARCIA, M. A. S.; MOURA, C. V. R. de ; NICOLODI, S. ; MOURA, E. M. de. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Magnetically Recoverable SrO/CoFe₂O₄ Nanocatalyst for Biodiesel Production from Babassu Oil Transesterification. *J. BCS.* V. 29, n.4 p.845-855, 2017.

FARIA, L. E.; FILGUEIRAS, C. A. L. A contribuição do Brasil para a descoberta de um novo elemento químico – o paládio. *Química Nova*, v. 42, n.5, p580-594, 2019.

FENG, L. Stoichiometric Synthesis of Pure MFe_2O_4 ($M = Mg, Co, \text{ and } Ni$) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors. *Chem. Mater.* V.16, p.1597–1602, 2004.

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

GALLOP J. C.; HOLT, RINEHART; WINSTON, E. SQUIDS, the effects Josephson and Superconducting Eletronics. New York, 1976.

GAMEZ, P.; ARENDS, I. W.; SHELDON, R. A.; REEDIJK, J. Room temperature aerobic copper–catalysed selective oxidation of primary alcohols to aldehydes. *Adv. Synth. Catal.* 346, p.805–811, 2004.

GAO, L.; WANG, C.; LI, R.; LI, R.; CHEN, Q. The effect of external magnetic fields on the catalytic activity of Pd nanoparticles in Suzuki cross-coupling reactions. *Nanoscale.* v.8, p.8355-8362, 2016.

GETZLAFF, M. *Fundamentals of Magnetism*. Springer: Berlin, 2008.

GIORGI, P. D.; ELIZAROV, N.; ANTONIOTTI, S. Selective Oxidation of Activated Alcohols by Supported Gold Nanoparticles under an Atmospheric Pressure of O_2 : Batch and Continuous-Flow Studies. *ChemCatChem.*, v.9, p.1830-1836, 2017.

GOLDMAN, A. *Modern Ferrite Technology*, second ed., Springer, Pittsburgh, PA, USA, 2006.

GOLSMAN, A. *Handbook of Modern Ferromagnetic Materials*. Springer, 1999.

GONZÁLEZ-NÚÑEZ, M.E.; MELLO, R.; OLMOS, A.; ACERETE, R.; ASENSIO, G. Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with $CrO_3 \cdot SiO_2$ in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Org. Chem.* v.71, p.1039–1042, 2006.

GOPE, S. K.; SANTOS, H. S.; JADHAV, S.; JADHAV, V. V.; PATANGE, S. M.; NAUSHAD, MU.; MANE, R. S.; KIM, K. H. The structural and magnetic properties of dual phase cobalt ferrite. *Scientific Reports*, v.2524, n. 7, p.1-9, 2017.

GRUNWALDT, M. CARAVATI AND A. BAIKER, Oxidic or Metallic Palladium: Which Is the Active Phase in Pd-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation? *J. Phys. Chem.*, v.110, p.25586–25589, 2006.

GUALTEROS, J. A. D.; GARCIA, M. A. S.; DA SILVA, A. G. M.; RODRIGUES, T. S.; CÂNDIDO, E. G.; E SILVA, F. A.; FONSECA, F. C.; QUIROZ, J.; de OLIVEIRA, D. C.; DE TORRESI, S. I. C.; de MOURA, C. V. R.; CAMARGO, P. H. C.; de MOURA, E. M. Synthesis of highly dispersed gold nanoparticles on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the solvent-free oxidation of benzyl alcohol under low metal loadings. *J. Mater. Sci.* n.54, v.p.238-251, 2018,

HARDACRE, C.; MULLAN, E. A.; ROONEY, S.; THOMPSON, J. M. Catalysis in Ionic Liquids. *J. Catal.*, n.232, p.355–365, 2005.

HARUTA, M.; DATÉ, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A: General*. v.222, p.427-437, 2001.

HARUTA, M. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *Cattech*, n.6, p.102-115, 2002.

HARUTA, M. Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. *Faraday Discuss.*, n.152, p.11–32, 2011.

HASHMI, A. S. K.; MOLINARI, L. Effective Transmetalation from Gold to Iron or Ruthenium. *Top. Organomet. Chem.* v.30, n.13, p.3457-3460, 2013.

HAZRA, S.; GHOSH, N. Preparation of Nanoferrites and their Applications. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. v. 14, p.1983–2000, 2014.

HIGAKI, T.; ZHOU, M.; LAMBRIGHT, K. J.; KIRSCHBAUM, K.; SFEIR, M. Y.; JIN, R. Sharp Transition from Nonmetallic Au₂₄₆ to Metallic Au₂₇₉ with Nascent Surface Plasmon Resonance. *J. Am. Chem. Soc.*, v.140, n.17, p. 5691–5695, 2018.

HOU, W.; NICOLE, A.; DEHM, R. W. J. Scott. Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au, Pd, and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts. *J. Catal.*, v.253, n.1, p.22-27, 2008.

HU, L.; ZHANG, R.; CHEN, Q.; Synthesis and assembly of nanomaterials under magnetic fields. *Nanoscale*. v.6, p.14064-14105, 2014.

HU, S.; GUAN, Y.; WANG, Y.; HAN, H. *Appl. Energy*, v.88, p.2685–2690, 2011.

HUTCHINGS, G. J. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis. *Chem. Commun.* v.10, p.1148–1164, 2008.

JAGMINAS, A. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by co-precipitation at ambient and hydrothermal conditions. *Chemija*, v.24, p.103–110, 2013.

JERABEK, P.; SCHWERDTFEGER, P.; NAGLE, J. K. (2018). Static dipole polarizability of palladium from relativistic coupled-cluster theory. *Physical Review A*, v.98, n.1, p.1-5, 2018.

JOSEPH, F.; KEITHLEY (1 de janeiro de 1999). *The Story of Electrical and Magnetic Measurements: From 500 BC to the 1940s*. [S.l.]: John Wiley and Sons. 61 páginas. ISBN 978-0-7803-1193-0.

KAKADE, S. G. ET AL. Dielectric, Electrical Transport and Magnetic Properties of Er³⁺ Substituted Nanocrystalline Cobalt Ferrite. *J. Phys, Chem. Sol.* v.98, p.20–27, 2016.

KE, Y. H.; QIN, X. X.; LIU, C. L.; YANG, R. Z.; DONG, W. S. A highly efficient and recyclable Fe₃O₄ magnetic nanoparticle immobilized palladium catalyst for the direct C-2 arylation of indoles with arylboronic acids *Catal. Sci. Technol.* v.4, p.1979-1988, 2014.

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

KHAWAJI, M.; CHADWICK, D. Au-Pd Bimetallic Nanoparticles Immobilised on Titanate Nanotubes: A Highly Active Catalyst for Selective Oxidation. *ChemCatChem*, v.9, p.4353–4363, 2017.

KIELHORN, J.; MELBER, C.; KELLER, D.; MANGELSDORF, I. Palladium – A review of exposure and effects to human health». *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. v.205, n. 6, p. 417–32, 2002.

KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future. *Chem. Soc. Rev.*, n.24, v.41, p.8099-8139, 2012.

KIMI, M. JAIDIE, M.M.H, PANG, S. C. Bimetallic Cu-Ni nanoparticles supported on activated carbon for catalytic oxidation of benzyl alcohol. *J Phys Chem Solid*; v.112, p.50–3, 2018.

KLITGAARD, S. K.; DELA, Æ. A. T.; HELVEG, S.; WERCHMEISTER, Æ. R. M.; CHRISTENSEN, C. H. *Catal. Lett.* v.126, p. 213–217, 2008.

KOYASU, K., MITSUI, M.; NAKAJIMA, A.; KAYA, K. Photoelectron spectroscopy of palladium-doped gold cluster anions: Au_nPd⁻⁽ⁿ⁼¹⁻⁴⁾. *Chemical Physics Letters*, v.358, n.4, 224–230, 2002.

KRISHNA, V. D.; WU, K.; SU, D.; CHEERAN, M. C. J.; WANG, J.-P.; PEREZ, A. Nanotechnology: Review of concepts and potential application of sensing platforms in food safety. *Food Microbiology*, v.75, p.47–54, 2018.

KUANG, Y.; ISLAM, N. M.; NABAE, Y.; HAYAKAWA, T.; M.-AKI KAKIMOTO, Selective aerobic oxidation of benzylic alcohols catalyzed by carbon-based catalysts: a nonmetallic oxidation system. *Angew. Chem. Int. Ed.* v.49, p. 436–440, 2010.

KUDR, J.; HADDAD, Y.; RICHTER L.; HEGER, Z.; CERNAK, M.; ADAM, V.; ZITKA, O. Magnetic Nanoparticles: From Design and Synthesis to Real World Applications *Nanomaterials*. n.7, v.243, p.1-28, 2017.

KUMAR, A.; SREEDHAR, B.; CHARY, K. V. R. Vapor Phase Oxidation of Benzyl Alcohol Over Gold Nanoparticles Supported on Mesoporous TiO₂. *Catal Letters*. v.144, p.1450-1459, 2014.

LESLIE-PELECKY, L.; RIEKE, D. R. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* v.8, p. 1770-1783, 1996.

LI, S.; ZHANG, H.; XU, J.; YANG, D. Hydrothermal synthesis of flower-like SrCO₃ nanostructures *Mater. Lett.* v. 59, 420, 2005.

LIU, X.; CONTE, M. Catalytic oxygen activation versus autoxidation for industrial applications: a physicochemical approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, p. 715–731, 2014.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, v. 8, n. 7, p. 1107-1111, 2007.

LIU, X.; WANG, D.; LI, Y. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today*, n.7, v.7, p.448-466, 2012.

LONG, N. Q.; QUAN, N. A. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by nano Au/γ-Al₂O₃ under environment-friendly conditions. *Kinet. Mech. Catal.* v.114, p.147-155, 2015.

LOVE, C. S.; CHECHIK, V.; SMITH, D. K.; WILSON, K.; ASHWORTH, I.; BRANNAN, C. Synthesis of gold nanoparticles within a supramolecular gel-phase network. *Chem. Commun.* 15, p.1971-1973, 2005.

LU, H.C. Porous ferrite synthesis and catalytic effect on benzene degradation. *Int. J. Phys. Sci.*, v.6, n. 4, p.855–865, 2011.

LU, Y.M. ZHU, H.-Z.; LIU, J.W.; YU, S. H. Palladium Nanoparticles Supported on Titanate Nanobelts for Solvent-Free Aerobic Oxidation of Alcohols. *ChemCatChem*, v.7, p. 4131-4136, 2015.

MA, T.; LIANG, F. Synthesis of Au-Pd Bimetallic Nanoflowers for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Nanomaterials*, n.7, v.9, p.1-28 2017.

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

MANDAL, S.; SANTRA C.; BANDO, K. K.; JAMESA, O. O.; MAITY, S.; MEHTA, D.; CHOWDHURY, B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 378, 47. 2013.

MARQUEZ-HERRERA, A.; Ovando-Medina, V. M. ; Castillo-Reyes, B. E. ; Zapata-Torres, M.; Meléndez-Lira, M. ; González-Castañeda, J. Facile Synthesis of SrCO₃-Sr(OH)₂/Ppy nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light, *Materials*, v.9, n. 30, p.1-13, 2016.

MATHEW, D. S.; JUANG, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*. vol. 129, p. 51-65, 2007.

MELO, I. E. M. DA S.; DE SOUSA, S. A. A.; PEREIRA, L. N. dos S.; OLIVEIRA, J. M.; CASTRO, K. P. R.; COSTA, J. C. S.; de MOURA, E. M.; de MOURA, C. V. R.; GARCIA, M. A. S. Au–Pd Selectivity-switchable Alcohol-oxidation Catalyst: Controlling the Duality of the Mechanism using a Multivariate Approach. *ChemCatChem*, v.11, p.1–14, 2019.

NAIK, R. et al. An efficient sonochemical oxidation of benzyl alcohols into benzaldehydes by FeCl₃/ HNO₃ in acetone. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, n. 5, p. 1124–1127, 2011.

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

NEUENSCHWANDER, U.; HERMANS, I. Thermal and catalytic formation of radicals during autoxidation. *J. Catal.*, 287, p. 1–4, 2012.

OLMOS, C. M.; CHINCHILLA, L. E.; VILLA, A.; DELGADO, J. J.; PAN, H.; HUNGRÍA, A. B.; BLANCO, G.; CLAVINO, J. J.; PRATI, L. Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zirconia mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol. *Chen, X.; Appl. Catal., A.* v.197, p.222-235, 2016.

PEREIRA, L. N. S.; RIBEIRO, C. E. S.; TOFANELLO, A.; COSTA, J. C. S.; DE MOURA, C. V. R.; GARCIA, M. A. S.; DE MOURA, E. M. Gold Supported on Strontium Surface-Enriched CoFe_2O_4 Nanoparticles: a Strategy for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *J. Brazilian Chem. Soc.*, v.30, p.1–9, 2019.

PIQUEIRA, J. R. C.; de Andrade, I; F; A. Física 2 - Eletricidade Básica/Eletromagnetismo, Gráfica e Editora Angloa Ltda, São Paulo, 2002.

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

PRATI, L.; MARTRA, G. New gold catalysts for liquid phase oxidation. *Gold Bull.* 32, 96, 1999.

PRATI, L.; ROSSI, M. Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols. *J. Catal.*, v.176, p.552-560, 1998.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews*, v.315, p.90–111, 2016.

ReX Powder Diffraction Analysis Software, version 0.8.2; ReXpd Software Ltd., USA, 2016.

RIBEIRO, J. J. K.; PORTO, P. S. S.; MOSCON, P. S.; PROVETI, J. R. C.; PESSOA, M.S.; PEREIRA, R. D.; MUNIZ, E. P. Produção de Nanopartículas de ferritas do tipo espinélio: um estudo bibliométrico. *Research, Society and Development*, v. 9, n.1, p.1-28, 2020.

RICCIARDI, O. P.; Metais do Grupo da Platina. Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2014.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, n. 2, p. 65-71, 1969.

ROPP, R. C. Chapter 3 - Group 16 (O, S, Se, Te) Alkaline Earth Compounds. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, p.105-197, 2013.

ROSSI, L. M.; COSTA, N. J. S.; SILVA, F. P.; WOJCIESZAK, R. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chem.* v.16, p.2906-2933, 2014.

ROSSI, L. M.; GARCIA, M. A. S.; VONO, L. L. R. Recent advances in the development of magnetically recoverable metal nanoparticle catalysts. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.23, p.1959-1971, 2012.

RUCINSKA, E.; MIEDZIAK, P. J.; PATTISSON, S.; BRETT, G. L.; IQBAL, S.; MORGAN, D. J. Cinnamyl alcohol oxidation using supported bimetallic Au–Pd nanoparticles: an investigation of autoxidation and catalysis. *Hutchings*, v.8, p. 2987–2997, 2018.

SANKAR, M.; NOWICKA, E.; CARTER, E.; MURPHY, M.; KNIGHT, D. W.; BETHELL, D.; HUTCHINGS, G. J. The benzaldehyde oxidation paradox explained by the interception of peroxy radical by benzyl alcohol. *Nat. Commun.*, v.5, p.1–6, 2014.

SANTRA, C.; PRAMANIK, M.; KYOKO, B.; MAITYD, S.; CHOWDHURYA, B. Gold nanoparticles on mesoporous Cerium-Tin mixed oxide for aerobic oxidation of benzyl alcohol. *J. Mol. Catal A: Chemical*, v.418, p. 41–53, 2016.

SAWATZKY, G. A.; VAN DER, F. W.; MORRISH, A. H. Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4 . *J. Appl. Phys.*, v.39, p.1204-1205, 1968.

SCHRINNER, M.; PROCH, S.; MEI, Y.; KEMPE, R.; MIYAJIMA, N.; BALLAUFF, M. Stable Bimetallic Gold–Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes: Synthesis, Characterization, and Application for the Oxidation of Alcohols. *Adv. Mater.*, v.20, p.1928-1933, 2008.

SHAO, H. Magnetic nanoparticles and microNMR for diagnostic applications. 2012.

SHELDON, R.A.; ARENDS, I.; DIJKSMAN, A. New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis. *Catal. Today*, v. 57, p. 157–166, 2000.

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. *Catal. Sci. Technol.*, v.3, p. 2993–2999, 2013.

SILVA, T. A. G.; TEIXEIRA-NETO, E.; LOPEZ, N.; ROSSI, L. M. Volcano-like behavior of AuPd core-shell nanoparticles in the selective oxidation of alcohols, *Sci. Rep.* v. 4, p.1–5, 2014.

TAGLIERI, G., DANIELE, V., & MACERA, L. Synthesizing Alkaline Earth Metal Hydroxides Nanoparticles through an Innovative, Single-Step and Eco-Friendly Method. *Solid State Phenomena*, v.286, p.3–14, 2019.

THAO, N. T.; NHU, N. T.; LIN, K.-S. Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over sepiolite loaded chromium oxide catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* v.83, p.10–22, 2018.

VILLA, A.; WANG, D.; SUCD, D. S.; PRATI, L. New challenges in gold catalysis: bimetallic systems. *Catal. Sci. Technol.*, v.55, p. 55–68, 2015.

WANG, A.; YAN, X.; MOU, C.; ZHANG, T. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts *J Catal.*, v.308, p. 258–271, 2013.

WANG, D.; LI, Y. General preparation for Pt-based alloy nanoporous nanoparticles as potential nanocatalysts. *Scientific Reports.*, n.37, v.1, p.1-5, 2011.

WANG, D.; VILLA, A.; SU, D.; PRATI, L.; SCHLÖGL, R. Carbon-Supported Gold Nanocatalysts: Shape Effect in the Selective Glycerol Oxidation. *ChemCatChem*, v.5, p.2717-2723, 2013.

WANG, H.; WANG, C.; YAN, H.; YI, H.; LU, J. Precisely-controlled synthesis of Au@Pd Core-shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol. *J. Catal.* v. 324, p.59–68, 2015.

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

WU, P.; BAI, P.; YAN, Z.; ZHAO, G. X. S. Wu P. P., Bai P., Xia W., Yang X. J., Li J., Yan Z. F. One-pot synthesis of silica supported Au-Ag alloy nanoparticles for cyclohexane oxidation. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* v.8, p. 972–977, 2016.

WU, P.; CAO, Y.; ZHAO, L.; WANG, Y.; HE, Z.; XING, W.; YAN, Z. Formation of PdO on Au–Pd bimetallic catalysts and the effect on benzyl alcohol oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 375, p.32-43, 2019.

XIA, Y.; XIONG, Y.; LIM, B.; SKRABALAK, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.48, p.60-103, 2009.

YERMAKOV, A. Y.; FEDUSCHAK, T. A.; UIMIN, M. A.; MYSIK, A. A.; GAVIKO, V. S.; CHUPAKHIN, O. N.; SHISHMAKOV, A. B.; KHARCHUK, V. G.; PETROV, L. A.; KOTOV, Y. A. Reactivity of nanocrystalline copper oxide and its modification under magnetic field *Solid State Ionics*. v.172, p.317-323, 2004.

YU, W.; Porosoff, M. D. Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts. *Chem. Rev.*, v.112, p.5780-5817, 2012.

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

ZHA, G.; FANG, W.; LENG, J.; QIN, H. A Simple, Mild and General Oxidation of Alcohols to Aldehydes or Ketones by $\text{SO}_2\text{F}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ Using DMSO as Solvent and Oxidant *Adv. Synth. & Catalysis*, v.361, p. 2262–2267, 2019.

ZHAN, B. Z.; THOMPSON, A. Oxidation of cyclohexane using a novel RuO_2 zeolite nanocomposite catalyst. *Tetrahedron*, v. 60, p. 2917–2935, 2014.

ZHANG, G.; HATTORI, H.; TANABE, K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide. *Appl. Catal.* v.36, p.189-197. 1988.

ZHANG, Y.; YUWONO, A. H.; LI, J.; WANG, J. Highly dispersed gold nanoparticles assembled in mesoporous titania films of cubic configuration. *Microporous Mesoporous Mater.* v.110, p.242-249, 2008.

ZHAO, J.; LIU, H.; YE, S.; CUI, Y.; XUE, N.; PENG, L.; GUO, X.; DING, V. Half-encapsulated Au nanoparticles by nano iron oxide: promoted performance of the aerobic oxidation of 1-phenylethanol. *Nanoscale*, v.5, p.9546-9552, 2013.

ZHAO, J.; GE, L.; YUAN, H.; LIU, Y.; GUI, Y.; ZHANG, B.; FANG, S. Heterogeneous Gold Catalysts for Selective Hydrogenation: From Nanoparticles to Atomically Precise Nanoclusters. *Nanoscale*, v.11, p.11429-11436, 2019.

ZHAO, J.; YU, G.; XIN, K.; LI, L.; FU, T.; CUI, Y.; LIU, H.; XUE, N.; PENG, N.; Ding, W. Highly active gold catalysts loaded on NiAl-oxide derived from layered double hydroxide for aerobic alcohol oxidation. *Appl. Catal., A*, v.482, p.294-299, 2014.

ZHU, J.; WANG, P. C.; LU, M. Selective oxidation of benzyl alcohol under solvent-free condition with gold nanoparticles encapsulated in metal-organic framework. *Appl. Catal. A*, v.477, p.125-131, 2014.

ZHU, X.; GUO, Q.; SUN, Y.; CHEN, S.; WANG, J.; TANG, Y.; DUAN, X.; CHEN, D.; WAN, Y.; WU, M.; FU, W. Optimising surface charge of AuPd nanoalloy catalysts for enhanced catalytic activity *Nat. Commun.*, v.10, p.1–11, 2019.