UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Rafael de Lima Oliveira

**Nanocatalisadores de ouro: Preparação,
Caracterização e Desempenho Catalítico**

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
30/10/2009

Rafael de Lima Oliveira

**Nanocatalisadores de ouro: Preparação,
Caracterização e Desempenho Catalítico**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Inorgânica)*

Orientadora: Profa. Dra. Liane Marcia Rossi

São Paulo
2009

Rafael de Lima Oliveira

Nanocatalisadores de Ouro: Preparação, Caracterização e Desempenho Catalítico.

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em
Química Inorgânica.*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedicado aos meus pais, Fátima e Assis, e às minhas irmãs, Elaine e Fabiola.

AGRADECIMENTO(S)

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais, por toda a dedicação depositada na minha educação e na minha realização profissional e ao apoio que me deram durante todos esses anos.

Aos professores que me preparam para as olimpíadas de Química durante o ensino médio, Filipe e Deana, pois a dedicação deles despertou o meu interesse pela química, esta fantástica área da ciência que me fascina todos os dias.

Aos meus professores da graduação, meus orientadores de iniciação científica e a todos os meus amigos de Fortaleza que me incentivaram a fazer esse curso de pós-graduação.

À professora Dr. Liane Marcia Rossi pela oportunidade dada em seu laboratório e por toda sua compreensão e respeito ao meu trabalho durante todo o curso.

À Lidiane Araújo e Priscila Milani, do grupo de Química Fina e Biocatálise, pela amizade e por compartilhar seus conhecimentos de química orgânica laboratorial comigo.

Aos colegas de laboratório e a todos os amigos feitos em São Paulo durante este curso, pela amizade e pelos maravilhosos momentos vividos.

Às minhas irmãs e minha família pelo apoio que me deram durante esses dois anos.

Ao CNPq e à Fapesp pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

***“Assim como um dia bem aproveitado proporciona um bom sono,
uma vida bem vivida proporciona uma boa morte.”***

Leonardo de Vinci

RESUMO

Oliveira, R. L. **Nanocatalisadores de ouro: preparação, caracterização e desempenho catalítico**. 2009. 83 p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O ouro foi considerado um metal pouco interessante do ponto de vista catalítico por muito tempo, devido ao fato de não quimiossorver moléculas como hidrogênio e oxigênio. Entretanto, suas propriedades catalíticas são reveladas quando suas dimensões são reduzidas a poucos nanômetros, particularmente menores do que 10 nm. Assim, nanocatalisadores de ouro vêm recebendo atenção devido as suas excelentes propriedades catalíticas e alta seletividade em reações de oxidação e redução.

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro suportadas e sua aplicação em reações de oxidação de alcoóis para produção de aldeídos, cetonas e ésteres. Para facilitar a separação do catalisador, um suporte magnético composto de magnetita revestida com sílica foi desenvolvido. A síntese das nanopartículas de ouro suportadas foi realizada de duas maneiras: (I) pela impregnação do suporte com espécies aniônicas de ouro seguido de redução e (II) pela impregnação de nanopartículas de ouro pré-sintetizadas. Em todos os casos nanopartículas de ouro na faixa de 5 nm foram obtidas. A etapa de redução do metal impregnado no suporte foi investigada em detalhe através de duas estratégias: a redução térmica e a redução por hidrogênio. Os testes catalíticos para as reações de oxidação de alcoóis mostraram que os catalisadores sintetizados apresentam altas taxas de conversão e seletividade, porém dependentes do método de preparação utilizado.

Palavras-chave: nanocatalisadores, nanopartículas de ouro, oxidação de álcoois, separação magnética

ABSTRACT

Oliveira, R. L. **Gold nanocatalysts: Preparation, characterization and catalytic performance.** 2009. 83 p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Gold in the bulk form has been regarded to be an uninteresting metal from the point of view of catalysis, as it is chemically inert towards chemisorption of reactive molecules such as oxygen and hydrogen. However, the catalytic properties of gold are revealed when the size is reduced to few nanometers, particularly with dimension less than 10 nm. Therefore, gold nanocatalysts have received great attention due to the excellent catalytic properties and high selectivity in oxidation and reduction reactions.

This master thesis describes the synthesis and characterization of supported gold nanoparticles and their application in alcohol oxidation reaction to produce aldehydes, ketones and esters. In order to improve the catalyst separation and recovery, a magnetic support comprised of magnetite coated by silica was developed. The supported gold nanoparticles were synthesized in two different ways: (I) by impregnation of anionic gold species on silica surface followed by metal reduction, and (II) by impregnation of pre-synthesized gold nanoparticles on the support. In all examples supported gold nanoparticles of about 5 nm were obtained. The reduction step (of the metal impregnated on the support) was investigated in detail by two different strategies: thermal reduction and reduction by hydrogen. The synthesized catalysts showed high conversion rates and selectivity in the catalytic reactions of alcohol oxidation, but those are dependent on the preparation method.

Keywords: nanocatalyst, gold nanoparticles, alcohol oxidation, magnetic separation

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTS- 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO

HRTEM- *HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY*

OP- ÓXIDO DE PROPILENO

DP- DEPOSIÇÃO POR PRECIPITAÇÃO

PCZ- PONTO DE CARGA ZERO

SEM- *SCANNING ELECTRON MICROCOPY*

STEM- *SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROCOPY*

STM- *SCANNING TUNNELING MISCROSCOPE*

TEM- *TRANSMISSION ELECTRON MICROCOPY*

THPC- CLORETO DE TETRAQUIS(HIDROXIMETIL)FOSFÔNIO

TOAB – BROMETO DE TETRAOCTILAMÔNIO

TOF- FREQUÊNCIA DE ROTAÇÃO

TON- NÚMERO DE ROTAÇÃO

TEOS- TETRAETILORTOSILICATO

XANES- *X-RAY ABSORPTION NEAR EDGE SPECTROSCOPY*

XPS- *X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*

Sumário

1. Introdução	11
1.1 Nanociência e Nanotecnologia	11
1.2 O Renascimento do Ouro	12
1.3 Catálise por nanopartículas de ouro.	16
1.3.1 Comparações entre a química do ouro e dos elementos químicos ao seu redor.....	17
1.3.2 Oxidações de alcoóis e polióis por nanopartículas de ouro	19
1.4 Síntese de nanopartículas de ouro em suportes sólidos	24
1.4.1 Método de co-precipitação	25
1.4.2 Método de Impregnação	26
1.4.3 Método de deposição por precipitação.....	28
1.4.4 Método de deposição por precipitação usando uréia.....	29
1.4.5 Método de deposição de um colóide de ouro sobre o suporte	30
1.4.6 Método de deposição por um feixe atômico	31
1.5 Comparação da atividade catalítica de ouro suportado sintetizado por diferentes métodos	33
1.6 Suportes magnéticos em catálise.....	35
2. Objetivos.....	37
3. Parte Experimental	38
3.1 Procedimentos experimentais	38
3.1.1 Síntese de nanopartículas magnéticas	38
3.1.2 Revestimento das nanopartículas magnéticas com ácido oléico	38
3.1.3 Revestimento das nanopartículas magnéticas por sílica.....	39
3.1.4 Síntese da nanoesferas de sílica	39
3.1.5 Funcionalização da superfície da sílica.....	39
3.1.6 Impregnação de ouro na superfície funcionalizada dos suportes catalíticos	40
3.1.7 Impregnação de ouro na superfície não-funcionalizada dos suportes catalíticos	40
3.1.8 Redução de ouro na superfície dos suportes catalíticos	40
3.1.9 Síntese de nanopartículas de ouro em solução.....	41
3.1.10 Impregnação das nanopartículas pré-sintetizadas nos suportes catalíticos	41

3.2 Testes catalíticos.....	41
3.2 Técnicas Empregadas.....	42
3.2.1 Cromatografia em fase gasosa.....	42
3.2.2 Análise de ICP AES.....	43
3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão	43
3.2.4 Espectroscopia no Uv-vis	44
3.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	44
4. Resultados e Discussões	45
4.1 Síntese do suporte magnético	45
4.1.1 Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas	45
4.1.2 Revestimento das nanopartículas magnéticas com sílica.....	46
4.2 Impregnação do suporte catalítico com ouro (III).....	47
4.3 Síntese dos catalisadores de ouro	50
4.3.1 Método da redução térmica.....	50
4.3.2 Método de redução por hidrogênio	56
4.3.2.1 Atividade Catalítica do catalisador 2	59
4.3.3 Método de imobilização de partículas pré-sintetizadas	62
4.3.3.1 Atividade Catalítica do Catalisador 4.....	65
5. Conclusões.....	69
6. Referências	71
SÚMULA CURRICULAR.....	82

1. Introdução

1.1 Nanociência e Nanotecnologia

A nanociência e a nanotecnologia são áreas emergentes da ciência que tratam do estudo e aplicação de materiais com dimensões extremamente reduzidas, especialmente na faixa de tamanho entre 1 a 100 nanômetros (um nanômetro corresponde a 10^{-9} m ou um milionésimo de um milímetro) e têm como principal objetivo o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos.

A nanociência teve seus fundamentos propostos em 1960 pelo físico Richard Feynman (Prêmio Nobel de Física 1965), que chamou a atenção da comunidade científica sobre a possibilidade de montar estruturas átomo por átomo, afirmando que esse fenômeno não violaria nenhuma lei da física. Ele também previa que em um futuro próximo seria possível manipular materiais em escala tão pequena que possibilitaria a redução do tamanho das máquinas, provocando o aumento da velocidade de processamento das informações, entre outras aplicações.¹

Devido à falta de tecnologia para a confecção de novos equipamentos que permitissem a visualização e manipulação dos átomos, poucos avanços foram feitos até a década de 80, até os estudos e pesquisas pioneiros de Eric Drexler na área de biologia molecular, bioquímica, ciência da computação e de projetos tecnológicos e nanotecnológicos. Ele popularizou a palavra “nanociência”, escrevendo seu primeiro artigo científico sobre a possibilidade de reproduzir mecanicamente a atividade biológica celular.²

Ainda na década de 80, os cientistas da IBM Gerd Binnig e Heinrich Rohrer criaram o primeiro microscópio de varredura por tunelamento (STM) que proporcionou a manipulação de materiais na escala nanométrica e permitiu gerar imagens reais da superfície dos materiais com resolução atômica. Outra técnica que passou por grandes avanços foi a microscopia eletrônica de transmissão, que hoje proporciona imagens de materiais com resolução atômica na ordem de sub-angstroms em microscópios TEM e STEM com tecnologia de correção de aberrações.³

Durante as duas últimas décadas, a nanotecnologia despertou grande interesse nas diversas áreas da ciência: física, química e biologia, por apresentar materiais com características químicas e

físicas peculiares. Um exemplo desses materiais são os pontos quânticos, cristais semicondutores com diâmetro de alguns nanômetros, que devido ao seu diminuto tamanho se comportam como um poço de potencial que confina os elétrons nas três dimensões espaciais em uma região com tamanho da ordem do comprimento de onda de Broglie dos elétrons.⁴ Esses materiais estão sendo muito estudados devido a sua grande possibilidade de aplicação em células solares⁵ e marcadores químicos.⁶

Na área da catálise, muitas aplicações têm sido baseadas no uso de nanopartículas, principalmente de metais nobres como paládio, platina, ouro e ligas bimetálicas. O resultado imediato do emprego da nanotecnologia em catálise é um ganho na razão área/massa e, portanto, um aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador, que pode levar a um aumento considerável na atividade catalítica. A catálise realizada por nanoestruturas é chamada de nanocatálise⁷ e se tornou uma das mais excitantes subáreas da emergente nanociência. O alvo central da nanocatálise é o controle de reações químicas através da mudança do tamanho, composição química e morfologia dos catalisadores e, pela mudança na cinética, usando nanopartículas como centros reacionais.

A preparação de catalisadores usando os princípios da nanociência abre novas perspectivas para a melhoria e aumento de atividade de catalisadores já conhecidos em catálise heterogênea, a heterogenização de catalisadores homogêneos ou mesmo a descoberta de novas propriedades catalíticas desconhecidas no material maciço e, portanto, a fabricação de novos catalisadores.⁸ Porém, a preparação e a estabilização desses materiais com superfícies livres, evitando aglomeração e, conseqüentemente, precipitação e perda da área superficial é ainda um desafio.

1.2 O Renascimento do Ouro

Emblema de nobreza e símbolo de poder, o ouro esteve presente na história da humanidade em seus mais distintos momentos. Desde o tempo pré-histórico, o ouro era conhecido e já tinha seu alto valor. Esse metal foi um dos primeiros a ser usado para ornamentação e para rituais religiosos na pré-história. Os hieróglifos egípcios de 2600 a.C. já descreviam o ouro. Esse metal também é freqüentemente mencionado no antigo testamento, começando em Genesis 2:11, e também no primeiro capítulo de Matheus do novo testamento, no qual é incluído como presente dos magos.

Os europeus exploraram o continente americano estimulados por relatos de que nativos exibiam em grande abundância ornamentos de ouro, especialmente no que corresponde hoje à América Central, Peru e Colômbia. Embora o preço dos metais do grupo da platina possa ultrapassar o preço do ouro, este foi considerado o mais desejado dos metais preciosos, e seu valor foi usado como padrão para muitas moedas na história.

Uma das maiores metas dos alquimistas da época medieval era produzir ouro a partir de outros metais, como chumbo – pela interação do metal com uma mística substância chamada de pedra filosofal. Embora eles nunca tenham tido sucesso, os alquimistas despertaram um grande interesse sobre a natureza química das substâncias, promovendo posteriormente o surgimento da química como ciência.

Considerando que a extração do ouro começou há cinco milênios a.C. perto de Varna (Bulgária) e chegou a 10 toneladas por ano no Egito, em torno de 1200-1300 a.C., quando a estátua de Touthankamon (figura 1) foi construída. É provável que o ouro coloidal tenha aparecido por volta do IV ou V século a.C. no Egito e na China. Na antiguidade, esses materiais foram utilizados para fins estéticos, por exemplo, no tempo da Roma Antiga para colorir vidros com intensas sombras amarelas, vermelhas e malvas, dependendo da concentração de ouro. Um exemplo, é o copo de Licurgo mostrado na figura 1.⁹

Figura 1- Estátua de Touthankamon (esquerda) retirado da referência 10 e copo de Licurgo (direita) retirado da referência 11

Outra aplicação dessas partículas ocorreu na idade média, quando foi empregado empiricamente e de forma pouco criteriosa no tratamento das mais diversas doenças, como disenteria, epilepsia e problemas cardíacos, através da ingestão de uma solução denominada de “ouro potável”, mas a

principal utilização de ouro coloidal feita nessa época foi para o diagnóstico de sífilis, um método que se manteve em uso até o século 20.¹²

Em 1857, cientificamente teve início a química do ouro quando Faraday¹³ relatou a síntese de soluções coloidais de ouro pela redução de uma solução aquosa de tetracloroaurato $[\text{AuCl}_4]^-$, utilizando fósforo em CS_2 , um sistema de duas fases. Ele investigou as propriedades ópticas de filmes finos preparados a partir de soluções coloidais secas, observando alterações reversíveis da cor dos filmes mediante compressão mecânica (de azul para verde sobre pressurização). O termo coloidal (proveniente do francês, *colle*) foi cunhado pouco tempo depois de Graham, em 1861.

Mesmo o ouro tendo fascinado a humanidade desde a sua descoberta, o mesmo não despertou grande interesse dos cientistas durante muito tempo. O seu renascimento ocorreu especialmente no contexto das emergentes nanociência e nanotecnologia, através do estudo de nanopartículas de ouro, ou mesmo o emprego desse metal em catalisadores homogêneos.^{14,15}

As nanopartículas de ouro são as mais estáveis devido ao fato desse metal não apresentar tendência a formar óxidos como a grande maioria dos outros elementos da tabela periódica. Além disso, essas partículas apresentam fascinantes propriedades, relacionadas com a grande variedade de ligantes usados para síntese e as propriedades dependentes do tamanho das partículas, como: eletrônicas, magnéticas e ópticas. Devido a essas propriedades, essas partículas vêm sendo estudadas com possibilidades de aplicação em áreas da biologia,¹⁶ da catálise,¹⁷ da eletrônica,¹⁸ entre outras. Hoje, o ouro é o segundo elemento mais estudado pela nanotecnologia.¹⁹

No século 21, vários métodos para a preparação de ouro coloidal foram reportados e revisados.²⁰ Atualmente, dependendo da estratégia sintética utilizada para a obtenção de nanopartículas é possível ter controle sobre algumas características como, por exemplo, tamanho, grau de dispersão e principalmente funcionalização de suas superfícies. Tendo-se a posse do controle dessas características é possível manipular funções específicas.

A razão pela qual as propriedades das nanopartículas de ouro são tão especiais é que pequenas mudanças no tamanho e nos números de átomos correspondem a mudanças profundas em suas propriedades. Esse fenômeno deve-se à transição característica entre níveis de bandas ocupadas

(bandas de valência) e bandas desocupadas dos orbitais atômicos, que possuem estados de energia bem definidos e que são muito acentuados para pequenas partículas metálicas.²¹ A figura 2 ilustra essas mudanças dos orbitais discretos com energias definidas e características de átomos e entidades com poucos átomos até as bandas eletrônicas dos sólidos maciços. Nesse sentido, existem pequenas nanopartículas mais similares com a descrição da mecânica quântica de moléculas e outras grandes nanopartículas com bandas eletrônicas análogas com as dos sólidos maciços, a mudança ocorre com o crescimento do tamanho de pequenas partículas.

Figura 2-Ilustração das transições eletrônicas de um átomo livre, de nanopartículas e de um sólido maciço (adaptado da referência 21)

Embora o ouro na forma maciça seja amarelo, nanopartículas de ouro podem exibir diferentes cores dependendo do tamanho das partículas, variando de azul, vermelho e violeta (figura 3). Com dimensões entre 2 e 10 nm, as nanopartículas de ouro apresentam coloração vermelha bastante intensa, devido a transições entre as bandas eletrônicas que acomodam os elétrons superficiais (bandas de plasmons superficiais). Entretanto, em tamanhos maiores as nanopartículas passam a exibir uma coloração tendendo ao violeta, devido ao aumento na densidade de estados eletrônicos e, conseqüentemente, diminuição da energia de transição entre as bandas.²² Desse modo, as nanopartículas com diâmetros médio iguais a 9, 15, 22, 48 e 99 nm apresentam máximos de absorção em 517, 520, 521, 533, 575 nm, respectivamente, em meio aquoso.²²

Figura 3- Variação da cor da solução de nanopartículas de ouro referentes à mudança no tamanho das partículas (retirado da referência 23)

1.3 Catálise por nanopartículas de ouro.

O ouro maciço foi considerado um metal pouco interessante do ponto de vista catalítico por muito tempo, devido ao fato de não adsorver moléculas como hidrogênio e oxigênio em sua superfície.²⁴ Entretanto, as propriedades catalíticas do ouro mudam quando seu tamanho passa para poucos nanômetros, particularmente com dimensões menores do que 10 nm.²⁵⁻²⁸

O fascínio pela catálise por ouro surgiu por volta de 1985, depois que Haruta e Hutchings simultâneo e independentemente prognosticaram que nanopartículas de ouro apresentam uma extraordinária atividade catalítica e, subseqüentemente, demonstraram experimentalmente. Haruta e colaboradores investigaram a oxidação do CO em baixas temperaturas²⁹ e Hutchings, a hidrocloreção do etileno para cloreto de vinila.³⁰ A partir daí, um grande número de artigos e patentes foram desenvolvidos e o ouro se tornou um dos metais mais versáteis do ponto de vista catalítico.²⁸ A figura 4 mostra o número de publicações sobre catálise por ouro de 1990 a 2009.

Figura 4 - Número de publicações sobre catálise com ouro de 1990 até setembro de 2009 (retirado da webofscience consulta em 01/10/2009)

1.3.1 Comparações entre a química do ouro e dos elementos químicos ao seu redor

Conhecer as propriedades químicas e físicas do ouro é extremamente importante para o seu emprego em catálise, não apenas para determinar as reações possíveis de serem catalisadas, mas também determinar o quanto susceptível pode ser a atividade catalítica para um determinado sistema. Por exemplo, várias mudanças na atividade catalítica podem estar associadas à estrutura geométrica, constituição eletrônica ou parâmetros energéticos como o calor latente de sublimação.

As propriedades químicas da platina, do ouro e dos seus sucessores são dominadas pela estabilização do nível 6s, que é uma consequência direta de fenômenos relativísticos, referentes à contração dessa camada eletrônica.³¹⁻³⁶ O “efeito do par inerte” no nível 6s² é bem conhecido dos químicos inorgânicos, embora muitos livros textos discutam esse assunto sem referir sua origem.³⁷ Outra consequência importante é que os elétrons no nível 5d tornam-se mais móveis para reações químicas. Desse modo, a configuração eletrônica da platina é 5d⁹ 6s¹, enquanto que a do paládio é 4d¹⁰, e isso explica porque a Pt^{IV} é tão mais facilmente disponível do que o Pd^{IV}. Existem diferenças similares entre o ródio e o irídio no grupo 12, mas esse efeito não é replicado tanto para o Hg^I na forma de dímero Hg₂²⁺, quanto para o zinco e o cádmio. Os menores estados de oxidação do tálio e chumbo também estão de acordo com a estabilidade do par 6s².^{36,38}

As propriedades físico-químicas do ouro são únicas e imprevisíveis pela extrapolação das propriedades de seus vizinhos. No caso do ouro (5d¹⁰ 6s¹), sua química é determinada por (I) a fácil ativação dos elétrons do nível 5d e (II) sua tendência de adquirir um elétron para completar o nível 6s² e não de perder o elétron que tem neste nível. Esse último efeito é muito maior do que a afinidade eletrônica e maior do que o primeiro potencial de ionização do cobre e da prata, mostrando que a química do estado Au^I é muito mais limitada do que as do Cu^I e Ag^I. De fato, o íon Au⁺ é instável em solução, desproporcionando em Au⁰ e Au³⁺.^{36,38}

A fácil ativação dos elétrons do nível 5d, explica a predominância do estado Au^{III}, que possui configuração 5d⁸, em relação aos outros estados de oxidação desse metal. Mesmo que o estado Au^V exista na natureza como no composto AuF₅, o mesmo é menos abundante. O estado Au^I é o de

menor importância e o estado Au^{II} não é muito conhecido, exceto em poucos complexos de baixa estabilidade.^{39,40}

A eletronegatividade do ouro (2,4) é semelhante a do selênio e aproximadamente igual ao enxofre e iodo (2,5).⁴¹ Então, é frequentemente dito que o ouro tem muitas propriedades semelhantes as dos halogênios. Sua afinidade por elétrons é tão grande quanto a do oxigênio, seu potencial de redução ($E^0 = +1,691 \text{ V}$) é também extremamente alto para um metal. Sua estrutura eletrônica determina a sua nobreza e sua pouca habilidade em interagir com o oxigênio ou compostos de enxofre, na forma maciça, o difere dos elementos do seu grupo. Esse fenômeno está em concordância com a instabilidade do seu óxido Au_2O_3 , que é decomposto à 433K e provavelmente tem calor de formação positivo, são citados na literatura valores em torno de -3,7 e +160 KJ mol^{-1} .^{42,43} Os sulfetos desse metal, Au_2S e Au_2S_3 , são conhecidos, mas têm estabilidade e importância limitada.⁴¹

As ligações químicas Au-Au, como mostrado pela energia de sublimação e pelos pontos de ebulição e fusão (tabela 1), são mais fortes do que as ligações Ag-Ag, mas similares às ligações Cu-Cu. Esta tendência é também demonstrada pelos dímeros e trímeros (tabela 1).⁴² Além disso, devido à distância inter-atômica, os efeitos relativísticos também explicam a maior resistividade específica (tabela 1).³⁴

Tabela 1- Propriedades químicas dos elementos do grupo 11 (adaptado da referência 36)

Propriedades	Cu	Ag	Au
Raio Metálico (pm)	127,8	144,47	144,20
Temperatura de fusão (K)	1356	1234	1337
Temperatura de ebulição (K)	2843	2428	3081
Primeiro Potencial de Ionização (kJ. mol^{-1})	745	731	890
Energia de dissociação do M_2 (kJ. mol^{-1})	196	160	223
Energia de dissociação do M_3 (kJ. mol^{-1})	294	253	367
Condutividade Térmica ($\text{J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	3,85	4,18	3,1
Resistividade específica ($10^{-8} \Omega \text{ m}$)	1,72	1,62	2,4

1.3.2 Oxidações de alcoóis e polióis por nanopartículas de ouro

As reações de oxidação de alcoóis formando cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e seus derivados correspondem a uma das mais importantes transformações de grupos funcionais dentro da química orgânica.⁴⁴⁻⁴⁶ Essas oxidações são comumente realizadas através do emprego de oxidantes estequiométricos contendo em sua maioria metais pesados (exemplos: manganês e crômio) ou oxidantes extremamente seletivos e muito caros, como periodinana de Dess-Martin.⁴⁷⁻⁴⁹ Desse modo, com os atuais e rigorosos padrões ecológicos têm aumentado a pressão para o desenvolvimento de novos métodos ambientalmente menos agressivos. Em muitos casos, a catálise homogênea surgiu como uma solução poderosa, mas em escala industrial, muitos problemas surgem devido ao fato das reações de oxidação utilizarem catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico, fosfórico, clorídrico e *p*-toluenossulfônico. Ao emprego desses ácidos podem estar associados problemas como corrosão de reatores e, conseqüentemente, gastos com manutenção desses equipamentos e problemas na recuperação e reutilização dos catalisadores.

Muitos sistemas eficientes têm sido desenvolvidos para catalisar reações de oxidação de alcoóis usando catalisadores heterogêneos e oxigênio molecular como agente oxidante.^{17,50-52} Esses catalisadores ativos na fase líquida em condições brandas têm sido muito estudados devido às possibilidades de aplicação na indústria química.⁵³ Uma das grandes vantagens da catálise heterogênea é a fácil separação e recuperação dos catalisadores. O grande desafio nas oxidações em fase líquida com catalisadores heterogêneos é evitar a lixiviação de metal para o líquido reacional já que os produtos formados a partir da oxidação de alcoóis, particularmente os ácidos carboxílicos e seus derivados, são freqüentemente excelentes quelantes e aceleram a desativação dos catalisadores.⁵³

O ouro tem atraído muita atenção devido a sua alta atividade catalítica e sua seletividade em reações de oxidação de dióis⁵⁴⁻⁵⁶, glicerol a monocarboxilatos,^{57,58} amino-alcoóis em aminoácidos,⁵⁵ alcoóis α,β instaurados⁵⁹ e esterificação oxidativa de alcoóis.^{60,61} Em geral, alcoóis primários são mais resistentes à oxidação do que alcoóis secundários. Biella e colaboradores⁶² mostraram que alcoóis primários termicamente estáveis foram oxidados por nanopartículas de ouro suportadas em

temperaturas superiores (entre 250° e 300°) às usadas para oxidação de alcoóis secundários (entre 100-150°C).

A gama de aplicações de catalisadores de ouro suportados para oxidação de alcoóis em condições brandas não é ainda muito ampla. O grande desafio na catálise com ouro é que dependendo da natureza ácida do suporte e do substrato, soluções alcalinas são necessárias para se obter boas conversões.^{55,63-66} O meio alcalino pode representar uma forte limitação do método, pois pode diminuir a seletividade de reações através do equilíbrio keto-enol, reação de Cannizzaro (esquema 1) e descarboxilação oxidativa.^{54,67} Outro grande problema está no fato de alguns óxidos ácidos reagirem com soluções básicas, causando assim a contaminação do líquido reacional com subprodutos não desejados. Um exemplo é a sílica que na presença de NaOH reage formando Na_2SiO_3 . Devido a esse problema, muitos suportes com caráter básico estão sendo desenvolvidos, por exemplo, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, fazendo com que o uso de base seja desnecessário.⁶⁸

Esquema 1- Reação de Cannizzaro

Demirel e colaboradores⁶⁹ estudando a cinética da reação de oxidação do glicerol revelaram que a adsorção dos produtos formados na superfície do catalisador é relevante e a presença de base poderia ser importante na remoção de produtos da superfície ativa, prolongando o tempo de vida do catalisador.

Em um estudo comparativo, Enache e colaboradores⁷⁰ mostraram que na oxidação de alcoóis primários na ausência de base, os suportes ácidos, como Fe_2O_3 e SiO_2 , apresentam uma menor seletividade para aldeído e uma maior tendência à formação de ester via mecanismo padrão de

catálise ácida. A comparação fica comprometida, devido ao emprego de diferentes métodos de síntese na imobilização das nanopartículas de ouro em cada suporte.

Choudhary e colaboradores⁵¹ mostraram que suportes básicos e suportes com propriedades redox apresentaram uma melhor atividade e surpreendentemente altos valores de seletividade na oxidação do álcool benzílico, destacando uma escala das maiores atividades catalíticas em ordem: $\text{ZrO}_2 > \text{MnO}_2 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{BaO} > \text{CaO} > \text{U}_3\text{O}_8 > \text{MgO} > \text{ZnO} > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{Eu}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{CoO} > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$. Contudo, os catalisadores de ouro foram preparados em condições similares e apresentaram diferentes distribuições de tamanho de partícula, tornando uma real comparação difícil.

Em estudos comparativos entre platina, paládio e ouro na oxidação aeróbica em fase aquosa de alcoóis, o ouro foi o mais seletivo, o menos propenso a lixiviação de metal e o que apresentou menor perda de atividade catalítica devido à combinação com os produtos formados.^{54,58,67,71}

Abad e colaboradores⁷² mostraram em um estudo comparativo da atividade catalítica entre ouro e paládio suportados em hidróxido de apatita que as nanopartículas de paládio exibiam uma maior frequência de rotação (TOF) quando comparado com as nanopartículas de ouro em 160 °C, entretanto alguns catalisadores de ouro como Au/CeO_2 se tornam mais ativos do que o catalisador de paládio em 120°C. Isso reflete uma maior barreira de ativação para oxidação de alcoóis usando catalisadores de paládio quando comparado com os de ouro. Além disso, para a grande maioria dos alcoóis estudados, tanto o número de rotação (TON) quanto a frequência de rotação (TOF) foram maiores com Au/CeO_2 .

Em geral, é possível afirmar que, embora em certas condições nanopartículas de ouro sejam menos ativas que as de paládio, o ouro é um catalisador mais universal já que promove a oxidação seletiva do grupo funcional OH para uma vasta gama de alcoóis, incluindo aqueles no qual o paládio é muito ativo e sempre muito seletivo. Desse modo, as nanopartículas de ouro aparecem como a primeira escolha na síntese orgânica pela efetiva oxidação de alcoóis multifuncionais.⁷³

Para muitas aplicações práticas em síntese orgânica, a oxidação de alcoóis catalisadas por nanopartículas de ouro é lenta, uma vez os valores de TOF normalmente estão entre dezenas ou centenas de h^{-1} .¹⁷ Para superar a intrínseca baixa atividade do ouro, a contribuição de um segundo

metal foi estudada, em particular o paládio. Desse modo, um catalisador composto de nanopartículas bimetálicas Au-Pd (Au “semente” e Pd “casca”) suportadas em TiO_2 foi reportado e mostrou um extraordinário aumento na atividade quando comparado com catalisadores de nanopartículas monometálicas. Na ausência de solvente, o álcool benzílico foi oxidado a aldeído cinco vezes mais rápido na presença de Au-Pd/ TiO_2 do que Au/ TiO_2 em 100 °C e 2 atm de O_2 com seletividade para aldeído maior do que 90 % e conversão de 75 %.⁷⁴

As melhores atividades com nanopartículas de ouro foram relacionadas ao Au-Pd/ TiO_2 ⁷⁴ e Au/ CeO_2 ,⁷⁵ que em condições similares, para a oxidação do 1-fenil-etanol apresentaram TOFs de 269000 h^{-1} e 12500 h^{-1} , respectivamente. Entretanto, o catalisador Au-Pd/ TiO_2 não se mostrou muito ativo na oxidação de outros alcoóis secundários, como o 2-octanol, mesmo em altas temperaturas. Além disso, as oxidações de dióis apresentaram valores maiores de conversão daquele apresentado para de alcoóis simples. O catalisador foi mais ativo na oxidação do butano-1,4-diol do que o n-butanol. Outros suportes como Al_2O_3 ou Fe_2O_3 não produziram catalisadores tão ativos e seletivos como o Au-Pd/ TiO_2 .

Assim como ocorre na oxidação de CO em baixas temperaturas, a oxidação de alcoóis usando nanopartículas de ouro apresenta uma forte dependência com o tamanho das partículas. Zheng e colaboradores⁷⁶ mostraram que para a oxidação do etanol formando ácido acético, acetato de etila e outros subprodutos, nanopartículas de ouro de 6 nm foram mais ativas com 45 % de conversão quando comparadas com partículas menores de 3,5 nm e com partículas maiores de 8,2 nm com 24 % e 22 % de conversão, respectivamente.

Outro exemplo da influencia de tamanho das partículas em reações de oxidação de alcoóis foi feita por Abad e colaboradores⁷⁷, que mudando parâmetros de síntese imobilizaram nanopartículas de ouro com tamanhos variados entre 5 e 25 nm em óxido de titânio sendo possível observar que a atividade catalítica caiu exponencialmente com o aumento do tamanho das partículas na oxidação do álcool cinâmico.

Uma explicação detalhada do mecanismo de oxidação de alcoóis usando nanopartículas de ouro ainda não foi relatada. Com base nas pobres atividades dessas partículas na ausência de base foi sugerido que a fase determinante da reação seria a extração do H^+ da hidroxila primária do glicerol.

^{57,58} Um mecanismo semelhante foi proposto há muitos anos atrás para a oxidação de alcoóis por Pt/C, envolvendo uma segunda etapa, a transferência de um íon hidreto para a superfície da platina (esquema 2).⁷⁸⁻⁸⁰

Esquema 2- Mecanismo proposto na oxidação de álcool envolvendo a desprotonação da hidroxila por platina (retirado da referência 50)

Muitos pesquisadores consideram mais viável que o passo determinante seja a dissociação da ligação C-H do carbono terminal da cadeia R-carbono, um mecanismo semelhante e, geralmente, mais aceito para eletrodos de ouro.⁸¹ Apesar da diferença estrutural entre nanopartículas de ouro e a grande superfície do eletrodo, há também semelhanças, tais como o papel crítico do meio alcalino na solução e também a ausência da desativação devido à decomposição dos produtos (CO e fragmentos de C_xH_y).^{82,83}

Seguindo essa proposta de mecanismo, recentemente, Abad e colaboradores⁷⁷ propuseram um mecanismo para a reação de oxidação do álcool benzílico baseado em experimentos de marcação isotópica com deutério e na influência de grupos doadores ou retirantes de elétrons dos substituintes no álcool benzílico. Esse procedimento indicou que a etapa limitante dessa reação é a transferência de hidreto do carbono ligado ao grupo OH para o metal. Esta transferência de hidreto é associada, mas não sincronizada com a formação da dupla ligação C=O. O estado de transição proposto pelos autores é indicado no esquema 3.

Esquema 3- Intermediário proposto por Abad e colaboradores (retirado da referência 77)

Seguindo tal mecanismo, a formação de água ocorre subsequente e numa etapa independente não relacionada com a formação da carbonila. A evidência para isso foi obtida através de espectroscopia no infravermelho. Na ausência de oxigênio, é observada a formação de uma banda referente a ligação do metal com o hidreto. Subseqüentemente, na presença de oxigênio a interação hidreto-metal desapareceu e água foi formada. Os autores não conseguiram explicar os detalhes como o metal-hidreto é transformado em átomos de metal livre e como a molécula de água pode ser formada.

Outro aspecto importante em questão é a natureza dos sítios ativos sobre as nanopartículas de ouro. Na eletro-oxidação do etanol com nanopartículas de ouro suportadas sobre carbono vítreo, a cobertura parcial da superfície por óxidos é imprescindível.⁸⁴ Outra analogia pode ser proposta com base na oxidação do CO, onde o sítio ativo consiste de átomos de ouro metálico e espécies iônicas Au^+ coordenadas por OH^- (figura 5).⁸⁵⁻⁸⁷ Isso mostra a importância da forma catiônica desse metal na catálise. Hutchings e colaboradores propuseram que a forma catiônica Au^{3+} no $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ é um importante componente em catalisadores muito ativos na oxidação do CO.^{88,89}

Figura 5- Proposta de sítio ativo de nanopartículas de ouro (retirado da referência 85)

1.4 Síntese de nanopartículas de ouro em suportes sólidos

O tamanho das partículas de ouro é um parâmetro extremamente importante na atividade catalítica do sólido sintetizado.⁹⁰⁻⁹³ Para a maioria das reações, apenas partículas de ouro menores do que 5 nm produzem catalisadores com grande atividade,^{27,94} como por exemplo para a reação de oxidação do CO.⁹⁵⁻⁹⁷ Os métodos de preparação influenciam fortemente no tamanho das nanopartículas, na interação entre as partículas e o suporte e na densidade de defeitos cristalinos. Desse modo, a escolha de um método de síntese adequado é extremamente importante no resultado final das propriedades catalíticas das nanopartículas.

Os métodos de preparação de catalisadores são divididos em dois grandes grupos: no primeiro grupo, os precursores do suporte e do ouro são misturados e formados ao mesmo tempo. No segundo grupo, o precursor de ouro é colocado em contato com o suporte pré-formado. O procedimento do primeiro método é denominado de co-precipitação, embora pequenas variações sejam possíveis (por exemplo, como no método sol-gel), não existe a riqueza de diferentes procedimentos como no segundo grupo (impregnação, deposição-precipitação, entre outros).³⁷

1.4.1 Método de co-precipitação

Nanopartículas de ouro suportadas em vários óxidos como α -Fe₂O₃, NiO e Co₃O₄ foram primeiramente obtidas através do método de co-precipitação em 1987.^{98,20,36} Os materiais são sintetizados pela adição de carbonato de sódio em uma solução de HAuCl₄ e o nitrato do metal do qual deseja-se produzir o suporte, sendo os co-precipitados lavados, secos e calcinado ao ar. O método conduz a uma boa dispersão de ouro no sólido (dAu <10 nm) e a uma área superficial do óxido maior do que na ausência do ouro.⁹⁹ Esse método é simples, não apresenta muitas etapas e as mesmas são extremamente fáceis de serem realizadas. Contudo, algumas partículas de ouro podem estar encravadas dentro do suporte ficando indisponíveis para catalisar a reação desejada.¹⁰⁰ Um dos materiais mais amplamente estudados por esse método é ouro suportado em óxidos de ferro, devido ao fato deste metal adotar muitas estruturas possíveis durante a etapa de calcinação (figura 6).^{98,101}

Figura 6- Imagem de TEM do Au/Fe₂O₃ (esquerda) Au/TiO₂ (direita), ambos sintetizados pelo método de co-precipitação (retirado das referências 99 e 105)

Muitas características dos catalisadores preparados por esse método foram reportadas, porém ainda restam dúvidas quanto à natureza química desses precipitados.^{102,103} Não existem estudos detalhados da físico-química associada à precipitação do precursor de ouro e dos hidróxidos. Esse método somente funciona para certos óxidos, devido às taxas de precipitação de dois hidróxidos. A afinidade entre os componentes da reação determinam o tamanho das partículas de ouro.¹⁰⁴

1.4.2 Método de Impregnação

A preparação de nanopartículas de ouro pelo método de impregnação ocorre quando o suporte é colocado em contato com uma solução aquosa de HAuCl_4 e então a água é evaporada para dispersar o precursor metálico em toda a superfície do suporte. Depois o material é calcinado ao ar e reduzido por um fluxo de hidrogênio. A microscopia de um material obtido por esse método é mostrada na figura 7. Nesse caso, o tamanho médio das partículas de ouro é maior do que 30 nm, devido à fraca interação entre o $[\text{AuCl}_4]^-$ e o suporte e à presença de íons cloretos remanescentes na superfície do catalisador capazes de promover a aglomeração das partículas de ouro.⁸⁶

Figura 7-Imagem de TEM do Au/TiO_2 sintetizado pelo método de impregnação (retirado da referência-86)

O método de impregnação funciona muito bem para imobilizar metais do grupo da platina, pois a calcinação do precursor metálico ao ar leva à formação de óxido desses metais, que promove a forte interação com o suporte. A redução com o fluxo de hidrogênio remove os íons cloreto na forma de ácido clorídrico, evitando assim problemas de contaminação da superfície do catalisador, resultando em nanopartículas de Pt com tamanho médio menor do que 5 nm.⁸⁶

Para deposição feitas em meio aquoso, o valor do pH da solução de HAuCl_4 é a chave para o controle da distribuição de espécies de ouro(III) e do controle da carga líquida presente na superfície

do suporte sólido.⁷³ Com o aumento do pH existe a troca dos íons cloreto pela hidroxila formando complexos de hidroxí-cloroaurato(III) (esquema 4). Como regra geral, o tamanho das partículas diminuem na extensão de 25 para 5 nm quando o pH aumenta de 4 para 9.^{27,86,106} O grau de hidrólise depende da concentração de ouro e cloreto devido à força iônica, porém a cinética da troca do ligante Cl^- por OH^- em complexos de ouro(III) parece ser bem lenta e este fato explica a influência do tempo e da temperatura na especiação.¹⁰⁷⁻¹¹²

Esquema 4-Hidrólise do $[\text{AuCl}_4]^-$ com o aumento do pH (adaptado da referência 28)

As hidroxilas da superfície dos óxidos podem estar protonadas ou desprotonadas dependendo do valor do pH da solução e do valor do ponto de carga zero (PCZ). Na adsorção de íons de ouro em um sólido, cada espécie catiônica de ouro é adsorvida através da interação eletrostática com os grupos O^- na superfície do suporte quando o pH do meio é maior do que o PCZ. Quando o pH é menor do que o PCZ do suporte, ou mais comumente quando precursores aniônicos do ouro são usados, ocorre a interação eletrostática do precursor com os grupos OH_2^+ da superfície do suporte. O ponto PCZ dos óxidos também é usado para classificar os suportes como ácido ou básico dependendo se a superfície do suporte tem a capacidade de liberar prótons ou reagir com ele.^{37, 112} Como exemplo, podemos citar o TiO_2 que é um dos suportes mais empregados na catálise heterogênea com nanopartículas de ouro.^{113,114} Abaixo do pH 6, a superfície do óxido de titânio é carregado positivamente e pode adsorver fortemente ânions como $[\text{AuCl}_4]^-$ ou $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ através das interações do tipo eletrostáticas. Assim, umas das possibilidades de formar nanopartículas de ouro na superfície de TiO_2 começa com a adsorção espontânea das espécies aniônicas de ouro. Zanella e colaboradores¹¹⁵ sugeriram que o mecanismo de adsorção dos hidroxí-cloroauratos não é puramente através de interações eletrostáticas, mas também envolve a formação de ligações covalentes da superfície do sólido com os grupos hidroxilas do complexo (esquema 5).

Esquema 5-Etapa inicial no mecanismo de adsorção no qual espécies de ouro se ligam covalentemente no sólido (retirado da referência 73).

Depois de ligado à superfície do óxido, o mecanismo mais aceito para a formação das nanopartículas envolve duas etapas: a nucleação e o crescimento. A nucleação não é a união de simples átomos de ouro, mas preferencialmente envolve espécies complexas e mal-definidas contendo átomos de ouro e íons de tamanho menor que 2 nm. A tendência do ouro em formar ligações Au-Au é a chave no desenvolvimento desse estágio.¹¹⁶ Uma vez que os átomos de ouro estão organizados em pequenos núcleos, o crescimento irá acontecer para formar nanopartículas do tamanho observado. A concentração, a carga na superfície do ouro e a presença de cloreto são os principais parâmetros que afetam o crescimento das nanopartículas.^{77, 117}

1.4.3 Método de deposição por precipitação

Esse método é comumente referido como deposição por precipitação (DP) devido ao fato do hidróxido metálico ser precipitado na superfície do suporte.^{95,104} O hidróxido insolúvel de ouro, Au(OH)₃, é formado através do aumento no pH de uma solução contendo [AuCl₄]⁻ usando principalmente hidróxido e carbonato de sódio. Esse procedimento para suportar nanopartículas de ouro foi primeiramente descrito por Haruta e colaboradores.¹¹⁸ Desde então, esse método foi largamente usado na preparação de catalisadores de ouro suportados em óxidos metálicos. Haruta propôs que a precipitação do Au(OH)₃ se dava exclusivamente nos defeitos que agiam como pontos de nucleação.^{90,119,120} No decorrer dos anos esse método ganhou muitas variações, como por exemplo variações no pH, na temperatura de precipitação, na lavagem e no uso de outras bases como a amônia.¹²¹

Para esse método, a natureza da superfície do suporte sólido tem um importante papel. O método funciona bem para suportes que têm o PCZ maior do que cinco. Desta maneira, o método de

deposição por precipitação é apropriado para sólidos como magnésia, titânia (figura 8), zircônia e ceria,^{94,121,122} mas não funciona bem para sílica (PCZ~2), sílica-alumina (PCZ~1), óxido de tungstênio (PCZ~1)⁹⁴ ou para suportes como carvão ativado.¹²³

Figura 8- Imagem de TEM do Au/TiO₂ preparado pelo método de deposição por precipitação (retirado da referência 124)

1.4.4 Método de deposição por precipitação usando uréia

Uma variação do método de deposição por precipitação é o uso de uréia como aditivo (DPU). Esse método foi descrito pela primeira vez por Hermans e colaboradores em 1979.¹²⁵ A cinética da reação quando uréia atua como base é lenta, já que ela não reage em temperatura ambiente quando é dissolvida na suspensão do suporte e do precursor metálico. A hidrólise somente ocorre quando o sistema é aquecido acima de 333 K, provocando a seguinte reação:

Esse método permitiu a preparação de nanopartículas de ouro em vários suportes como titânia, ceria, alumina e óxidos de manganês (figura 9).^{115,122} O precipitado formado sobre o suporte apresentava coloração laranja e composição química $\text{Au}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$. Embora a natureza do precipitado amorfo não tenha sido elucidada, pode ser notado que a razão N:O:C:H₂ é próxima à da uréia (2:1:1:4). Foi proposto que a deposição de ouro no suporte inicia quando as espécies aniônicas hidróxi-cloroaurato(III) presentes na solução começam a interagir com a carga positiva da superfície do óxido. Dessa interação é gerado o ponto de nucleação que vai proporcionar a precipitação do composto laranja. Essa interpretação é consistente com o fato da sílica, que tem PCZ~2, não promover toda a deposição de ouro da solução em sua superfície e as partículas formadas serem

grandes (maiores do que 20 nm).^{115,122} Esse método é aplicável aos mesmos suportes usados na deposição por precipitação tradicional, também produz pequenas partículas de ouro, mas com um tempo de precipitação maior. Contudo, existe a vantagem de não haver perda de ouro na solução e a priori a quantidade de ouro no suporte pode ser facilmente controlada.³⁷

Figura 9- Au/Mn₂O₃ (esquerda) e Au/Mn₃O₄ (direita) sintetizados pelo método de DPU (retirado da referência 126)

1.4.5 Método de deposição de um colóide de ouro sobre o suporte

Existe uma vasta gama de métodos de preparação de soluções coloidais de ouro onde o controle da morfologia, do tamanho e da dispersão das nanopartículas metálicas podem ser alcançados. Essas partículas podem ser estabilizadas por diversos agentes químicos como: citrato (estabilização eletrostática)¹²⁷, macro-moléculas (polímeros¹²⁸ e dendrímeros¹²⁹), ligantes (sais quaternários de amônio¹³⁰, tiois¹³¹), líquidos iônicos¹³², entre outros.

Como uma metodologia geral, as partículas de ouro podem ser imobilizadas sobre um determinado suporte mergulhando o sólido desejado em uma suspensão coloidal das nanopartículas, seguido de processos de lavagem e de secagem. Em um bom processo de imobilização dessas partículas não deve haver formação de partículas maiores do que aquelas que estavam na solução, porém isso depende de um delicado balanço entre vários parâmetros como a natureza e a concentração do estabilizante, a razão metal/estabilizante e principalmente a natureza química da superfície do suporte.^{37, 133}

O uso de nanopartículas pré-sintetizadas surge como uma alternativa que apresenta diversas vantagens quando comparada aos métodos tradicionais de preparação, como co-precipitação e

deposição por precipitação. Esse método permite a escolha prévia do tamanho e, na maioria dos casos, uma estreita faixa de distribuição de tamanho das partículas metálicas pode ser obtida. A presença de grupos estabilizantes pode impedir a aglomeração das nanopartículas após o processo catalítico, controlar a forma e as propriedades superficiais.^{76,130,134}

Nos métodos tradicionais, principalmente o de deposição por precipitação, nos quais o pH precisa ser ajustado para se obter partículas de ouro pequenas, não é possível obtê-las sobre suportes ácidos e carvão ativado. Com o método de impregnação de partículas pré-sintetizadas, pequenas partículas são depositadas em praticamente todos os suportes.⁷⁶ Alguns exemplos são mostrados nas micrografias da figura 10.

Figura 10- Imagem de TEM do Au/zeolita (CBV600) (lado esquerdo) e imagem do MEV Au/ α -Fe₂O₃ (lado direito) (retirado das referências 69 e 135, respectivamente)

1.4.6 Método de deposição por um feixe atômico

Um bastão de ouro de alta pureza é vaporizado por um feixe de laser criado por um plasma. A nucleação e crescimento dos agregados de ouro ocorrem quando um fluxo contínuo de gás inerte é introduzido dentro da câmara de vácuo para resfriar o plasma. Finalmente, o feixe de agregados com uma estreita distribuição de tamanho (2-3 nm) é obtido e a partir daí, esses agregados são depositados na superfície do suporte (esquema 6).¹³⁶

Esquema 6- Funcionamento do equipamento de deposição por feixe (adaptado da referência 136).

Essa técnica permite que nanopartículas do mesmo tamanho sejam depositadas sobre o suporte desejado, o que a torna excelente para estudar o efeito do suporte em reações catalisadas por nanopartículas de ouro. Entretanto, experimentos de fotoemissão de raios X (XPS) indicaram modificação na estrutura eletrônica do metal quando impregnado em titânia e alumina.¹³⁶ Uma grande limitação dessa técnica é a quantidade de ouro no suporte, que em geral é muito baixa, por volta de 0,1% em massa, depois de algumas horas de vaporização pelo laser.¹³⁶

Outra técnica de síntese de catalisadores ativos consiste em bombardear com íons de argônio um objeto de ouro de alta pureza, seguido da subsequente deposição dos átomos de ouro na superfície do suporte.¹³⁷ Essa técnica permite depositar uma quantidade maior de ouro na superfície do sólido, aproximadamente 1,4% em massa, em um tempo de bombardeamento menor do que a técnica de vaporização por laser. As nanopartículas de ouro obtidas em alumina são pequenas (2-3 nm) (figura 11), mas ainda não é certo que partículas de ouro do mesmo tamanho possam ser obtidas em vários sólidos.¹³⁷

Figura 11- Imagem de STEM Au/Al₂O₃ (retirado da referência 137)

1.5 Comparação da atividade catalítica de ouro suportado sintetizado por diferentes métodos

Haruta e colaboradores¹³⁸ mostraram a influência dos métodos de preparação nas reações de oxidação de CO e epoxidação do propileno. Os autores propuseram que a reação de oxidação do monóxido de carbono ocorre no perímetro entre as nanopartículas de ouro, onde estão adsorvidas as moléculas de CO e a superfície do suporte, onde oxigênio ativado está adsorvido. A distância do perímetro se torna maior quando partículas de ouro hemisféricas estão menos fortemente ligadas nos planos do suporte, esquematicamente mostrado na figura 12.⁹² Como visto na figura, o comprimento do perímetro, sítios ativos (vermelho), juntamente com as bordas e cantos, sítios de adsorção (azul), aumentam com a diminuição do tamanho das partículas de ouro. Isto explica por que a frequência de rotação é extremamente dependente do tamanho e da interação entre suporte-nanopartículas. Em contraste, o TOF é pouco dependente da forma e interação suporte-nanopartículas para a platina, pelo fato da oxidação do CO ocorrer somente sobre a superfície do metal sem a direta participação do suporte na reação (figura13).¹³⁸

Figura 12- Razão da borda e perímetro dos átomos em função do diâmetro das partículas. (retirado da referência 92)

Na figura 13, as partículas que estão mais encravadas no suporte foram sintetizadas pelo método de co-precipitação enquanto as partículas com menor interação com o suporte foram sintetizadas pelo método de deposição por precipitação. Nesse caso, é possível notar que as nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de co-precipitação apresentaram uma maior atividade catalítica, confirmando a hipótese criada pelos autores.

Figura 13-Efeito da interação suporte-nanopartículas (ouro e platina) na atividade catalítica da reação de oxidação do CO. (retirado da referência 138)

Na epoxidação do propileno é possível observar que o catalisador preparado pelo método de síntese de deposição por precipitação apresentou uma produção seletiva do óxido de propileno (OP), enquanto o método de impregnação, que produziu partículas grandes de ouro mais expostas, resultou na combustão do C_3H_6 e do H_2 produzindo grande quantidade de água e um pouco de CO_2 em temperaturas relativamente altas (figura 14). Misturando nanopartículas de tamanho controlado em solução com TiO_2 produziu-se um catalisador que não foi ativo para produzir OP, mas produziu propano quando THPC foi usado como estabilizante das partículas.^{139, 140} Entretanto, nanopartículas estabilizadas com polivinilpirrolidona ou dodeciltiol e impregnadas em TiO_2 produziram um catalisador seletivo na produção de OP, embora com desempenho inferior aos catalisadores produzidos pelo método de DP.^{141, 142}

Figura 14 Rendimento dos produtos sobre o catalisador de Au/ TiO_2 preparado em diferentes condições (retirado da referência 138).

1.6 Suportes magnéticos em catálise

Suportes magnéticos podem ser preparados a partir de materiais ferromagnéticos que, em dimensões nanométricas, deixam de atuar como magnetos permanentes passando a apresentar como propriedade o superparamagnetismo.¹⁴³ O fenômeno do superparamagnetismo pode ser traduzido como uma elevada magnetização de saturação, que permite o controle do seu movimento por um campo magnético e ausência de magnetização residual depois de cessada a aplicação do campo. Desse modo, uma propriedade desses materiais é a facilidade de isolamento e separação de meios multifásicos complexos pelo simples uso de um ímã permanente e sua fácil dispersão depois de cessada a aplicação do campo magnético. Nesta classe encontram-se principalmente os óxidos de ferro, em especial a magnetita Fe_3O_4 . Assim, esses nanomateriais vêm chamando grande atenção na área de catálise por facilitarem a separação do catalisador do meio reacional.¹⁴⁴⁻¹⁵⁰

A separação magnética quando aplicada para recuperar um catalisador sólido suspenso em uma fase líquida apresenta uma série de vantagens frente às técnicas tradicionais de separação, como filtração e centrifugação, especialmente quando os catalisadores são compostos de partículas sub-micrométrica. A imobilização de espécies ativas em nanopartículas magnéticas proporciona uma fácil recuperação do catalisador em um sistema quase-homogêneo.¹⁴⁸ Desse modo, imobilizar nanopartículas de metais de transição em suportes magnéticos pode combinar as vantagens da alta reatividade, da alta dispersão e da fácil separação desse material através de um método rápido, que dispensa o uso de solventes e de baixo consumo de energia.

Nanopartículas magnéticas em estrutura “semente-casca” podem permitir o desenvolvimento de um novo tipo de catalisador, no qual a casca consiste de espécies cataliticamente ativas e a semente de nanopartículas magnéticas. Um exemplo de catalisador “semente-casca” é cobalto-platina preparadas pela reação redox de transmetalização entre $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$ e nanopartículas de cobalto.^{151, 152}

Em alguns casos, devido às altas temperaturas e às condições do meio reacional, as nanopartículas magnéticas precisam ser revestidas por materiais mais resistentes ao meio, como por exemplo, carbono e sílica para evitar sua sinterização e corrosão.¹⁴⁸ Uma camada protetora de sílica ou outros óxidos inorgânicos pode aumentar a estabilidade de nanopartículas magnéticas, como por exemplo, em condição aquosa com valores de pH suficientemente baixos.

Um método descrito na literatura para o revestimento das partículas magnéticas por sílica é o método de Stöber, que permite controlar a espessura da camada de sílica depositada pela variação de parâmetros de síntese.¹⁵³⁻¹⁵⁸ Xia e colaboradores¹⁵⁵ mostraram que ferrofluidos comerciais poderiam ser diretamente recobertas por camadas de sílica pela hidrólise do TEOS. Kobayashi e colaboradores¹⁵⁸ prepararam nanopartículas de cobalto recobertas por sílica em uma solução etanólica de APTS e TEOS.

Shi e colaboradores¹⁵⁹ prepararam nanoesferas magnéticas uniformes compostas por um núcleo magnético e uma casca composta por sílica mesoporosa. A síntese envolve a formação de uma camada fina e densa de sílica que reveste partículas de hematita pelo método de Stöber e uma segunda camada com sílica mesoporosa foi adicionada, simultaneamente, pela polimerização do TEOS e n-octadecilmtoxissilano.

Um dos métodos mais usados para controlar a deposição de uma camada uniforme de sílica para recobrir nanopartículas magnéticas é o método de microemulsão.¹⁶⁰ Em um procedimento de microemulsão reversa foram obtidas nanopartículas homogêneas de magnetita recobertas com finas camadas de sílica (1,8-40 nm). Tartaj e colaboradores¹⁶¹ foram os primeiros a descrever essa síntese na qual as partículas formadas eram estáveis ao ar e apresentaram grande magnetização. Um processo similar também foi usado para revestir nanopartículas de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 .¹⁶²

Recentemente, Rossi e colaboradores desenvolveram diversos catalisadores magnéticos do tipo semente (Fe_3O_4) casca (SiO_2) no qual diferentes nanopartículas metálicas (Ru, Pt, Rh, Pd) foram imobilizadas em sua superfície. Esses catalisadores foram usados em diversas reações de hidrogenação e oxidação.¹⁶³⁻¹⁶⁷

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é a preparação de novos catalisadores de ouro nanoparticulado estabilizados em suportes sólidos, incluindo suportes magnéticos, para serem facilmente recuperáveis do meio reacional e reutilizáveis em sucessivas reações de oxidação de alcoóis.

São objetivos específicos:

- preparação de um suporte magnético com morfologia bem definida;
- desenvolvimento de estratégias para a imobilização de ouro na superfícies dos suportes catalíticos;
- desenvolvimento de estratégias para a redução de ouro e preparação de nanopartículas de ouro suportadas na superfície dos suportes catalíticos;
- preparação de nanopartículas de ouro;
- desenvolvimento de estratégias para a imobilização de nanopartículas de ouro pré-sintetizadas na superfície dos suportes catalíticos;
- caracterização dos novos materiais quanto à morfologia e composição;
- emprego das nanopartículas de ouro suportadas como catalisadores para reações de oxidação de álcoois.

3. Parte Experimental

3.1 Procedimentos experimentais

3.1.1 Síntese de nanopartículas magnéticas

As partículas magnéticas (Fe_3O_4) foram preparadas pela co-precipitação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em condição alcalina.¹⁵⁷ Em um procedimento típico, uma solução de Fe(III) (2,75 g de FeCl_3 em 10,2 mL de água borbulhada previamente com N_2) foi misturada com uma solução de Fe(II) (1 g de FeCl_2 em 5 mL HCl 2 mol. L^{-1}) e em seguida, essa mistura foi transferida para um balão de fundo redondo contendo 250 mL de uma solução 0,7 mol. L^{-1} de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ sob atmosfera de N_2 . Essa mistura foi agitada por 30 minutos em agitação mecânica (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, Ika Works). Decorrido o tempo de síntese, as partículas foram separadas com auxílio de um ímã e lavadas com água destilada até eliminar toda amônia no sólido.

3.1.2 Revestimento das nanopartículas magnéticas com ácido oléico

O procedimento descrito por Labinis e colaboradores¹⁶⁸ para o revestimento da superfície da magnetita com ácido undecanóico foi adaptado para o revestimento com ácido oléico.

As nanopartículas magnéticas previamente sintetizadas foram dispersas em 250 mL de água destilada borbulhada com nitrogênio. Uma solução de ácido oléico (2,23 mL de ácido em 5 mL de acetona) foi preparada e adicionada gota a gota na solução contendo as nanopartículas magnéticas aquecidas a 80°C sob agitação mecânica (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, Ika Works). Após adição de toda a solução de ácido, o sistema foi deixado em agitação por 30 minutos. Depois de decorrido o tempo de síntese, o sistema foi resfriado em temperatura ambiente e as partículas foram precipitadas com acetona e separadas magneticamente do líquido reacional. O material foi lavado três vezes com acetona, disperso em ciclo-hexano e centrifugado por 30 minutos a 2000 rpm para a remoção de agregados, resultando em uma solução estoque de Fe_3O_4 em ciclo-hexano na concentração aproximada de 18 mg. mL^{-1} .

3.1.3 Revestimento das nanopartículas magnéticas por sílica

A metodologia escolhida para o revestimento das nanopartículas magnéticas por uma camada uniforme de sílica foi a da microemulsão, reportada pela primeira vez por Ying e colaboradores.¹⁶¹ Essa técnica consiste em transferir 44,6 gramas de IGEPAL CO-520 juntamente com a adição posterior de 700 mL de ciclo-hexano em um balão de fundo redondo. Essa mistura foi deixada por 5 minutos em um banho de ultra-som (Branson 2200) para dispersão do surfactante no solvente. Após esse procedimento, foram adicionadas 11 mL da solução estoque de Fe_3O_4 preparadas no item 3.1.2, a mistura foi agitada com um agitador mecânico para a dispersão das partículas na solução. Então, foram adicionados 9,5 mL de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (solução aquosa 29%) e 7,7 mL de TEOS (tetraetilortosilicato) em agitação lenta e a mistura foi deixada em agitação por 16h. A purificação do produto foi feita pela adição de metanol seguida de centrifugação e sucessivas lavagens do sólido obtido com etanol.

3.1.4 Síntese da nanoesferas de sílica

A síntese de esferas de sílica foi realizada através da modificação do método de Stöber reportado por Rossi e colaboradores.¹⁶⁹ A síntese consiste em misturar duas soluções, uma contendo 3,7 mL de etanol e 1,3 mL de TEOS e a outra contendo 15 mL de etanol, 7 mL de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (solução aquosa 29%) e 3 mL de água destilada. A mistura foi agitada por 2h em temperatura ambiente. O precipitado foi centrifugado e lavado várias vezes até a eliminação completa da amônia.

3.1.5 Funcionalização da superfície da sílica

A funcionalização da superfície de sílica pode ser feita pelo uso de organossilanos que irão reagir com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica formando novas ligações Si-O-Si como mostrado no esquema 7.^{170,171}

Numa reação típica, a obtenção de sílica amino-funcionalizada ocorreu pelo tratamento do sólido (200 mg) com uma solução 1 % (v/v) de 3-aminopropil(trietoxi)silano (APTS) em tolueno seco (30 mL) sob atmosfera de N_2 e agitação magnética por 2h. O sólido isolado deve ser curado em estufa a 100°C por 20h, para que as ligações Si-O sejam totalmente formadas.¹⁷²

Esquema 7-Reação de modificação da superfície da sílica

3.1.6 Impregnação de ouro na superfície funcionalizada dos suportes catalíticos

Numa reação típica, o sólido amino-funcionalizado (500 mg) foi mantido em contato com uma solução aquosa de tetracloroaurato de hidrogênio (1 mg.mL^{-1} , 100 mL) com pH~6 por 2h. Após separação magnética, ou centrifugação para o caso da sílica pura, o sólido foi lavado com água quente e etanol e seco a vácuo.

3.1.7 Impregnação de ouro na superfície não-funcionalizada dos suportes catalíticos

Uma solução com a concentração desejada de HAuCl_4 foi preparada de acordo a quantidade de ouro que será impregnada no suporte. Em uma reação típica, o sólido foi mantido em contato com essa solução com pH~6 e todo o solvente foi evaporado por aquecimento. O sólido isolado apresenta em sua composição 0,72% de ouro determinado pela técnica de ICP AES.

3.1.8 Redução de ouro na superfície dos suportes catalíticos

A etapa de redução de Au(III) a Au(0) foi realizada de duas maneiras:

(1) redução por hidrogênio: o sólido contendo Au(III) (400 mg) foi disperso em aproximadamente 2 mL de ciclo-hexano em um reator do tipo Fisher-Porter, o material foi submetido a uma pressão de hidrogênio de 4 atm e aquecimento à 80°C por 3h.

(2) redução térmica: o sólido contendo Au(III) (400 mg) foi colocado em uma estufa à 150°C por 8h.

3.1.9 Síntese de nanopartículas de ouro em solução

A síntese de uma solução de ouro coloidal foi realizada através de uma alteração na síntese de Brust.¹³¹ A síntese compreende os seguintes procedimentos: inicialmente prepara-se uma solução de brometo de tetraoctilamônio (TOAB) em tolueno (50 mmol.L^{-1} , 80 mL) e uma solução aquosa de HAuCl_4 (12 mg.mL^{-1} , 30 mL) na qual o pH foi corrigido para aproximadamente 6. Em seguida, adiciona-se a solução aquosa de HAuCl_4 na solução de TOAB em tolueno. O sistema é agitado por 10 minutos, durante esse período todo o $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]^-$ foi transferido da fase aquosa para a fase orgânica através do reagente de transferência de fase, o TOAB. Para a redução do metal, uma solução de NaBH_4 ($0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, 25 mL) foi adicionada gota a gota na mistura durante 30 min. O sistema foi agitado por mais 20 minutos, a fase orgânica foi extraída e neutralizada com H_2SO_4 (1 mol. L^{-1}).

3.1.10 Impregnação das nanopartículas pré-sintetizadas nos suportes catalíticos

Em uma porção de 20 mL da solução de nanopartículas de ouro obtidas no item 3.1.9 foram adicionados 20 mL de tolueno seco. Esta solução foi colocada em contato com o suporte amino-funcionalizado (660 mg) e o sistema foi mantido sob agitação por 4 horas. No final desse período, o sólido foi separado magneticamente da solução, ou centrifugado no caso da sílica pura. O sólido obtido foi lavado com água para retirar o excesso de metal. O sólido isolado apresenta em sua composição 2% de ouro determinado pela técnica de ICP AES.

3.2 Testes catalíticos

O potencial catalítico dos sólidos sintetizados foi testado através de reações de oxidação de alcoóis primários e secundários resultando em aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos e seus derivados.

As reações foram realizadas em reatores de vidro do tipo Fischer-Porter equipados com monômetro e válvula para entrada de gás. Em um experimento típico, quantidades catalíticas de sólido, o substrato a ser oxidado e o solvente foram adicionados ao reator, sob atmosfera inerte. O

reator foi evacuado, colocado sob agitação e aquecido em banho de silicone na temperatura desejada e imediatamente alimentado com gás (O_2) na pressão desejada (figura 15). Ao término da reação, o reator é resfriado, despressurizado e o catalisador é separado do líquido reacional. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa para a determinação das conversões e seletividade das reações. A possibilidade de reutilização sucessiva dos catalisadores também foi avaliada.

Figura 15- Reator de vidro e sistema de aquecimento e agitação

3.2 Técnicas Empregadas

3.2.1 Cromatografia em fase gasosa

As determinações qualitativas e quantitativas dos produtos obtidos nas reações de oxidação foram realizadas por cromatografia em fase gasosa. Nas análises quantitativas foram empregados os métodos de comparação das áreas obtidas, através do uso de padrão interno (n-decano) e calibração externa.

As condições operacionais foram ajustadas conforme a necessidade das análises realizadas em dois equipamentos no IQUSP:

1) Cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu modelo GC 17A acoplado com um detector de massas do tipo multiplicador de elétrons modelo MS-QP 5050A, equipado com uma coluna capilar de 30 m com uma fase estacionária composta de 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano de 0,25 mm, na Central Analítica do IQ-USP.

2) Cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu modelo GC 17A equipado com um detector FID e uma coluna capilar de 30 m com uma fase estacionária composta de dimetilpolisiloxano de 0,25 mm, no Laboratório de Química Fina e Biocatálise do IQ-USP.

3.2.2 Análise de ICP AES

As análises quantitativas do ouro presente no sólidos e no líquido reacional foram realizadas na Central Analítica do IQUSP, em um espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP AES), modelo Genesis SOP da marca Spectro.

A solução padrão de ouro usada para confecção das curvas de calibração ($\text{Au } 1000 \text{ mg.L}^{-1}$) com alto grau de pureza foi adquirida da SpecSol. Água desionizada (MILLI-Q) foi usada para preparar todas as soluções.

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em dois microscópios, um deles, um Microscópio Philips CM200 operado a 200kV localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, no Laboratório de Microscopia Eletrônica (Prof. Dr. Pedro K. Kiyohara). O outro, um microscópio Jeol- 3010 ARP, utilizado para análise de HRTEM, localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME, LNLS, Campinas). As determinações qualitativas dos elementos presentes nas amostras foram realizadas nos mesmos microscópios eletrônicos por meio de análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As amostras foram preparadas em água ou etanol e depositadas sobre uma grade de cobre de 200 mesh recoberta por uma fina camada de carbono e Formvar (Ted Pella, Inc). Com as imagens obtidas foram feitas contagens e determinação do diâmetro das partículas com

auxílio do software Image Tool versão 3.0. A calibração das medidas foi realizada através da reprodução de um segmento de reta com tamanho conhecido obtido da própria escala da micrografia. Os dados obtidos do programa Image Tool foram tratados para gerar os histogramas de distribuição de tamanho com o auxílio do software Origin versão 7.0.

3.2.4 Espectroscopia no Uv-vis

Os espectros de UV-vis foram obtidos em solução etanólica ou aquosa utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico medindo 1 cm. O equipamento usado para obtenção dos espectros foi um espectrofotômetro Shimadzu UV-1700 equipado com lâmpadas do tipo tungstênio-halogênio e deutério, como fonte de luz, e detector do tipo fotodiodo de silício.

3.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Os experimentos foram realizados na borda de absorção LIII do Au, na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os espectros de XAS foram registrados na faixa de energia de 11900 a 12000 eV, utilizando como monocromador um cristal de Si (111) com fenda de 0,2 mm. As medidas foram feitas no modo de transmissão. Os gases das câmaras de ionização foram otimizados para o range de energia utilizado. Os padrões usados como referências foram uma folha de ouro e acetato de ouro(III). As amostras foram preparadas em pastilhas de aproximadamente 200 mg de amostra e 20 mg de padrão, sendo os padrões diluídos em KBr. Para as medidas, as amostras foram recobertas com fita Kapton e as análises foram realizadas em temperatura ambiente.

4. Resultados e Discussões

4.1 Síntese do suporte magnético

4.1.1 Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas

A primeira etapa da preparação do suporte magnético compreende a síntese de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). As nanopartículas magnéticas sintetizadas através do método de co-precipitação em meio básico foram estabilizadas com ácido oléico em ciclo-hexano para serem utilizadas em etapas posteriores da síntese do suporte. A solução obtida é bastante estável podendo ser armazenada por meses.

A magnetita nanométrica foi escolhida como o óxido de ferro para compor os núcleos magnéticos por apresentar uma elevada magnetização e ausência de remanência e coercividade em campo nulo. Estas propriedades caracterizam o estado superparamagnético das nanopartículas de magnetita e possibilitam a recuperação do material quando um campo magnético é aplicado e a redispersão quando o campo magnético é cessado.

A imagem da figura 16 apresenta a micrografia do material obtido por TEM, onde é possível observar que as partículas sintetizadas têm morfologia aproximadamente esférica. Através da medida das dimensões de aproximadamente 600 partículas em diferentes regiões da grade de cobre foi construído um histograma da distribuição do tamanho. Os dados experimentais ajustam-se a uma função tipo lognormal, com tamanho médio de partículas de 10 nm e uma dispersão de 36%. A distribuição do tipo lognormal é largamente usada para descrever a polidispersão em sistemas de nanopartículas metálicas muito pequenas, no qual os tamanhos são normalmente mais difíceis de serem medidos e a presença de agregados são relativamente comuns.¹⁷³

Figura 16- Micrografias das nanopartículas magnéticas estabilizadas com ácido oléico (esquerda), histograma de distribuição de tamanho (direita).

4.1.2 Revestimento das nanopartículas magnéticas com sílica

As nanopartículas magnéticas foram revestidas com sílica pela técnica de microemulsão reversa.

Microemulsões são sistemas transparentes de baixa viscosidade, contendo pequenas porções de óleo em água, ou vice-versa, estabilizadas por surfactantes. Estes sistemas são termodinamicamente estáveis, formados espontaneamente e exibem uma grande variedade de estruturas. Uma microemulsão reversa consiste de domínios aquosos dispersos em uma fase oleosa contínua.

Essa metodologia foi escolhida devido ao fato de proporcionar o recobrimento uniforme das nanopartículas magnéticas por uma fina camada esférica de sílica. Após o procedimento de síntese foram obtidas nanopartículas do tipo “casca-carço” na qual o caroço é composto pelas nanopartículas magnéticas e a casca composta pela camada de sílica.

A micrografia da figura 17 mostra as características morfológicas do material sintetizado. É possível observar que todas as nanopartículas magnéticas foram recobertas com sílica e que o

tamanho dessa camada é bastante homogêneo. O histograma de distribuição de tamanho foi construído a partir da medida do diâmetro de aproximadamente 200 partículas. Os dados experimentais ajustam-se a uma função tipo gaussiana, com tamanho médio de partículas de $32,4 \pm 5,1$ nm.

Figura 17- Micrografias do material sintetizado pelo método da micro-emulsão (esquerda), histograma de distribuição de tamanho (direita).

4.2 Impregnação do suporte catalítico com ouro (III)

O primeiro teste realizado para impregnação de ouro(III) no suporte magnético comprovou que as espécies $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]^-$ e a superfície do suporte não interagem e, ainda, a pequena quantidade de ouro adsorvida na superfície do sólido era perdida após a etapa de lavagem. Isso já era esperado uma vez que a sílica tem PCZ ~ 2 e, portanto, no pH da solução também teria sua superfície carregada negativamente provocando assim uma repulsão eletrostática entre as espécies de ouro(III) e a superfície do suporte.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶

Uma segunda tentativa de impregnação foi realizada através de um experimento onde o solvente no qual foi preparada a solução de ouro(III) foi evaporado para promover a impregnação

forçada do metal no suporte. A redução do metal foi conduzida em atmosfera de hidrogênio, porém pela micrografia obtida (figura 18) foi possível observar que quase todo o ouro presente estava “solto”, ou seja, não suportado no sólido.

Figura 18- Micrografia do material sintetizado pelo método de impregnação forçada.

A partir daí, foram feitos experimentos para a funcionalização da superfície da sílica com grupos amino com intuito de promover a mudança do PCZ da sílica ou mesmo possibilitar a coordenação do ouro a esses grupos na superfície do sólido. O sólido magnético amino-funcionalizado quando submetido a uma solução de $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]^-$ removeu eficientemente o ouro da fase aquosa sem desprendê-lo em etapas de lavagem.¹⁷⁷

Estudos de XANES foram realizados para analisar as possíveis interações dos íons de ouro(III) com os grupamentos amino presentes na superfície do sólido. Para isto, foram sintetizadas esferas de sílica, sem centros magnéticos, pelo método modificado de Stöber.¹⁶⁹ As nanopartículas magnéticas foram excluídas devido ao fato da magnetita poder interferir na obtenção dos espectros.

Esferas de sílica não-funcionalizadas e amino-funcionalizadas foram sintetizadas e impregnadas com ouro. O sólido não-funcionalizado foi submetido a uma impregnação forçada, de tal forma que ambos os sólidos apresentassem 1,6% de ouro. Os espectros XANES obtidos do material

com e sem funcionalização e dos padrões de Au(III) e Au(0) são mostrados na figura 19. Pode-se observar um deslocamento da banda de absorção do ouro para maiores energias no espectro do material que tinham sua superfície amino-funcionalizada. No caso das partículas não-funcionalizadas, a energia de absorção é exatamente a mesma do padrão de ouro(III). Desse modo, pode-se concluir que no caso das partículas amino-funcionalizadas houve uma forte interação entre os grupos amino e o ouro provocando assim uma mudança no ambiente de coordenação e no estado de oxidação do metal, já que o deslocamento se dá em direção ao estado de oxidação zero.

Figura 19- Espectro de XANES dos materiais sintetizados contendo sílica e ouro e dos padrões de ouro

Os materiais após serem submetidos a redução com hidrogênio foram analisados por TEM. O suporte não-funcionalizado apresentou grande aglomeração de metal em várias regiões observadas e as partículas não estavam necessariamente imobilizadas no suporte (figura 20, lado esquerdo), evidenciando a fraca interação entre o suporte e as nanopartículas de ouro formadas. No caso do suporte amino-funcionalizado, após a redução do metal, as nanopartículas formadas encontravam-se mais fortemente ligadas ao suporte (figura 20, lado direito).

Figura 20- Micrografia de nanopartículas de ouro suportadas em sílica não-funcionalizada (lado esquerdo) e sílica amino – funcionalizada (lado direito)

4.3 Síntese dos catalisadores de ouro

4.3.1 Método da redução térmica

O primeiro método explorado para a redução do metal presente no sólido magnético amino-funcionalizado foi a redução térmica realizada em uma estufa à 150°C por 8 horas. Após esse procedimento, um sólido com coloração avermelhada foi obtido (catalisador 1).

A imagem da figura 21 mostra a micrografia do sólido obtido. As nanopartículas de ouro depositadas na superfície do sólido apresentam morfologia esférica. Através da medida das dimensões de aproximadamente 200 partículas em diferentes regiões da grade de cobre foi construído um histograma da distribuição do tamanho que se ajustou a uma curva do tipo lognormal com tamanho médio das partículas de 5,9 nm e uma dispersão de 32%.

Figura 21- Micrografia do catalisador 1 (esquerda) e histograma de distribuição de tamanho (direita)

A formação das nanopátículas de ouro também pode ser evidenciada pelo aparecimento da banda característica de ressonância dos plasmons de superfície do ouro em 567 nm, como pode ser observado no espectro eletrônico no UV-vis da figura 22.

Figura 22- Espectro eletrônico no Uv-vis do sólido magnético com a superfície modificada (vermelho), sólido magnético com Au(III) (verde) e catalisador 1 (preto).

4.3.1.1 Atividade catalítica do catalisador 1

Os estudos catalíticos iniciais foram focados na oxidação do álcool benzílico, devido ao fato desta reação ser um bom modelo para reações de oxidação de álcoois. Além disso, essa molécula foi escolhida pela sua alta reatividade e por apresentar como principais produtos o aldeído ou éster, reduzindo assim o número de sub-produtos. Choudlary e colaboradores⁴² sugeriram que o álcool benzílico é oxidado a aldeído, logo depois a ácido benzóico e, finalmente, o álcool benzílico e o ácido benzóico podem reagir para produzir benzoato de benzila (esquema 8).

Esquema 8- Esquema mostrando as possíveis etapas reacionais

A tentativa de oxidação do álcool benzílico foi feita primeiramente em pressão atmosférica, borbulhando apenas O_2 na mistura reacional, durante 6 horas, em presença de solvente (tolueno), substrato, catalisador e base (K_2CO_3), porém nessas condições não foi constatada a formação do benzaldeído ou do benzoato de benzila.

Desse modo, foram estudadas diferentes condições de pressão de oxigênio mantendo a temperatura do sistema fixa como mostrado no gráfico da figura 23. Foi possível observar que a formação de benzaldeído tem forte dependência com a pressão de O_2 e o catalisador mostrou seu melhor desempenho quando o reator estava alimentado com 6 atm de pressão de O_2 . O uso de base foi fundamental na oxidação dos álcoois estudados, sendo que altas conversões foram obtidas apenas quando K_2CO_3 foi usado como base. Os valores de conversão e seletividade são mostrados na tabela 2.

Figura 23- Dependência da pressão de oxigênio na oxidação do álcool benzílico pelo catalisador 1. (Condições-1.5 mmol de substrato, 2 mL de tolueno, 50mg de catalisador , 70 mg de K₂CO₃, 100°C, 6h de reação)

Após esse experimento, foi ampliada a gama de substratos usando alcoóis secundários e alcoóis de cadeia aberta. Conforme esperado, os alcoóis de cadeia aberta são mais resistentes à oxidação. No caso do 1-butanol e do 1-pentanol os produtos principais formados foram os ésteres provenientes do acoplamento entre o álcool e ácido carboxílico. Isso deve-se ao fato dos aldeídos provenientes da oxidação desses alcoóis apresentarem baixa estabilidade.

Tabela 2. Oxidação de alcoóis pelo catalisador 1

Entrada	Substrato	Pressão de O ₂	Conversão(%)	Seletividade(%)
1 ^c	Álcool benzílico	-	0.0	0
2 ^d	Álcool benzílico	5	2.2	99
3	Álcool benzílico	5	75	95
4	Álcool benzílico	6	84,3	95
5	1-Fenil-etanol	6	100	100 ^e
6	Ciclohexanol	6	31,3	100 ^e
7	1-Butanol	6	1,0	86 ^f
8	1-Pentanol	6	8,6	95 ^f
9	1-Octanol	6	0	0

^a Condições reacionais: 1.5 mmol de substrato, 2 mL de tolueno, 50mg de catalisador (1,8μmol de Au), 70 mg de K₂CO₃, 100°C, 6h de reação. ^b; Borbulhando O₂; ^d sem base; ^e Cetonas, ^f Ester

Experimentos para constatar a possível reutilização do catalisador foram realizadas nas condições empregadas na entrada 3 da tabela 2. Depois da primeira reação, o catalisador foi recuperado magneticamente (figura 24), lavado com aproximadamente 2 mL de etanol e seco a vácuo. A reação de oxidação foi repetida por 5 vezes, entretanto o catalisador não manteve sua atividade catalítica. Depois do quinto ciclo, a conversão do álcool benzílico foi de apenas 9% e a seletividade para aldeído manteve-se em 90%, como mostrado na figura 25.

Figura 24- Separação Magnética

Figura 25- Re-ciclos catalíticos na oxidação do álcool benzílico pelo catalisador 1. (Condições-1.5 mmol de substrato, 2 mL de tolueno, 50 mg de catalisador , 70 mg de K_2CO_3 , 100°C, 6h de reação)

Análises de microscopia foram feitas após cada ciclo catalítico, para avaliar as possíveis razões da desativação do catalisador. Para isto, pequenas alíquotas do sólido seco foram retiradas do reator após cada ciclo e submetido à análise. Foi possível observar que o uso da base acarretou uma forte corrosão da camada de sílica do suporte provocando a mudança na morfologia do suporte e, conseqüentemente, a aglomeração das partículas de ouro no sólido (figura 26). De acordo com Figueiredo e colaborador,¹⁷⁸ diferentes mecanismos podem explicar a sinterização dos metais suportados, como a migração de átomos dos cristais menores para as maiores, migrações de pequenos cristais inteiros e coalescência, transporte da fase gasosa, por sublimação-condensação e difusão do suporte. De fato, a sinterização do ouro deve ter sido a causa da perda de atividade, pois aglomerados de ouro de até 80 nm foram observados, portanto, fora da faixa de tamanho das partículas de ouro com atividade catalítica.

Figura 26- Micrografia do catalisador 1 após 3º e 4º reutilizações na oxidação do álcool benzílico.

Além disso, também foi possível constatar grande contaminação de potássio em várias regiões da superfície do sólido pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). Na figura 27 é mostrada uma micrografia do catalisador usado e uma análise de EDS que confirma a presença de Fe, Si e Au, como esperado, e a contaminação por K. O sinal de Cu refere-se à grade de cobre.

Figura 27- Micrografia do catalisador 1 (esquerda) e análise de EDS (direita).

4.3.2 Método de redução por hidrogênio

Na tentativa de realizar a redução do metal em condições mais brandas e assim formar partículas menores e mais bem dispersas no suporte magnético foi usado hidrogênio como agente redutor. O sólido amino-funcionalizado contendo ouro coordenado em sua superfície foi disperso em ciclohexano e submetido à pressão de hidrogênio e aquecimento. Após esse procedimento um sólido com coloração avermelhada foi obtido (catalisador 2).

A imagem da figura 28 mostra uma micrografia do sólido obtido. As nanopartículas de ouro estão depositadas na superfície do sólido e apresentam morfologia esférica. Através da medida do diâmetro de aproximadamente 400 partículas em diferentes regiões da grade de cobre foi construído um histograma da distribuição do tamanhos que se ajustou a uma curva do tipo lognormal com tamanho médio de partículas de 5,9 nm e uma dispersão de 18%. Comparado com o sólido reduzido

por tratamento térmico (catalisador 1), as partículas mostraram o mesmo tamanho médio, entretanto uma melhor dispersão no suporte catalítico e uma faixa mais estreita de dispersão de tamanhos.

Figura 28- Micrografia do catalisador 2 (esquerda), histograma da distribuição de tamanho (direita)

A formação das nanopátículas de ouro também pode ser evidenciada pela banda característica no espectro eletrônico no UV-vis em 522 nm, como pode ser observado na figura 29. Os máximos de absorção dos espectros eletrônicos no UV-vis estão em concordância com os dados apresentados nos histogramas de distribuição de tamanho das nanopátículas de ouro para os catalisadores 1 e 2. A posição da banda do catalisador reduzido por hidrogênio (catalisador 2) com λ_{max} em ca. 520 nm concorda com uma distribuição de tamanho mais estreita quando comparado ao outro catalisador que apresentou um deslocamento de aproximadamente 45 nm no máximo de absorção ($\lambda_{\text{max}} = 567$ nm) e um espectro óptico alargado, que pode ser atribuído a maior agregação das pequenas partículas. O maior espalhamento de luz no espectro do catalisador 1 também é um indicativo de uma menor qualidade das nanopátículas suportadas.¹⁷⁹

Figura 29- Espectro eletrônico no Uv-vis do sólido magnético com a superfície modificada (vermelho), sólido magnético com Au(III) (verde) e catalisador 2 (preto).

Um estudo para caracterização mais detalhada da morfologia e composição do sólido sintetizado foi realizado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e EDS usando sonda nanométrica (5 nm). A análise de EDS sobre a região representada na figura 30 mostrou a presença dos elementos químicos ferro, silício, ouro e cobre (proveniente da grade de cobre do porta-amostra) conforme esperado. Ajustando o feixe de elétrons do microscópio para aproximadamente 5 nm de diâmetro e focalizando-o no centro da partícula (como representado na figura 30 no detalhe “b”) foi detectada a presença de silício e ferro, caracterizando assim a formação da partícula “semente-casca”. Já o feixe de elétrons focalizado sobre uma região mais densa na camada de sílica (como representado na figura 30 no detalhe “c”) detectou-se a localização das nanopartículas de ouro na superfície do catalisador.

Figura 30- Microscopias de alta resolução (esquerda) e análise por EDS (direita) do catalisador 2.

4.3.2.1 Atividade Catalítica do catalisador 2

Assim como feito para o catalisador reduzido através de tratamento térmico, os estudos iniciais foram focados na oxidação do álcool benzílico. A primeira tentativa de oxidação foi feita em pressão atmosférica, borbulhando apenas O_2 durante 6 horas na mistura reacional na presença de solvente (tolueno), substrato, catalisador e base (K_2CO_3), porém nessas condições não foi constatada a formação do benzaldeído ou do benzoato de benzila.

Desse modo, foram estudadas diferentes condições de pressão de oxigênio mantendo a temperatura do sistema fixa como mostrado no gráfico da figura 31. Foi possível observar que a formação de benzaldeído apresentou uma menor dependência com a pressão de O_2 , quando comparado com o catalisador 1, já que quando o reator estava alimentado com três atmosferas de O_2 todo o substrato havia sido oxidado. Tais resultados mostram o quanto a catálise com ouro é extremamente dependente do tamanho de partícula e da qualidade das partículas em termos de

uniformidades de tamanho, pois um catalisador com uma faixa de distribuição de tamanho de partículas menor, embora tendo tamanho médio similar, já mostrou-se mais ativo. Isso pode significar que se tem um maior número de partículas cataliticamente ativas no catalisador 2, para uma mesma massa de catalisador quando são comparados estes dois sistemas.

É interessante notar que em pressões de oxigênio maiores do que três atmosferas houve a mudança na seletividade na reação estudada. O benzaldeído deixou de ser o produto principal, passando a ser constatada maior concentração de benzoato de benzila, proveniente do acoplamento entre ácido carboxílico e do álcool benzílico. Isso também é uma consequência do catalisador ser mais ativo.

Figura 31- Dependência da pressão de oxigênio na oxidação do álcool benzílico pelo catalisador 2 (Condições-1.5 mmol de substrato, 2 mL de tolueno, 50mg de catalisador , 70 mg de K_2CO_3 , 100°C, 6h de reação).

Devido à maior atividade catalítica deste sólido, foram explorados como substrato os alcoóis multifuncionais como, por exemplo, alcoóis α,β insaturados. Esses substratos são importantes principalmente em química fina com precursores de fármacos.

Experimentos para examinar a influência da base na oxidação do álcool cinâmico foram feitos usando K_2CO_3 , KOH e Et_3N . No caso do hidróxido de potássio, 333 μ L de uma solução 1,5 mol.L⁻¹ foi adicionado no meio reacional. Foi possível observar forte corrosão da camada de sílica com a adição dessa base, provocando assim, baixa conversão na oxidação do álcool cinâmico (5,4%). No caso da trietilamina ocorreu interação do metal com a base causando forte lixiviamento de ouro para o líquido reacional (0,175 mg.mL⁻¹ de ouro em solução que corresponde a 97,2 % de metal lixiviado),

provocando a desativação do metal e, conseqüentemente, baixa conversão na oxidação do álcool cinâmílico (2,1%). Quando não foi adicionada nenhuma base no meio reacional, a conversão do álcool cinâmílico foi ainda menor (1%), mostrando que a oxidação de alcoóis usando nanopartículas de ouro é extremamente dependente do uso de base. Ao adicionar 0,5 mmol de K_2CO_3 no líquido reacional, todo o álcool foi convertido ao seu respectivo aldeído (Tabela 3, entrada 1). A comparação dos resultados de conversão obtidos através do uso de base é apresentada na figura 32.

Figura 32- Oxidação do álcool cinâmílico com o uso de diferentes bases e na ausência de base pelo catalisador 2 (condições: 2mmol de álcool, 50 mg do catalisador, 2 mL de tolueno, 110°C, 3 atm de O_2 , 6h)

A partir dos resultados obtidos, o carbonato de potássio foi usado como base nas reações de oxidação de alcoóis multifuncionais mostradas na tabela 3. Excelentes resultados de conversões e seletividades foram obtidos para uma gama de alcoóis primários e secundários aos respectivos aldeídos e cetonas, sem que outros grupos funcionais presentes, como $C=C$, fossem alterados.

Tabela 3 Oxidação de álcoois pelo catalisador 2

Entrada	Substrato	Produto	P O ₂ (atm)	Conversão (%)	Seletividade (%)
1			3	100	100
2			5	95,7	100
3			5	78,2	99,5
4			5	73,4	97
5			6	4,3	100
6			4	99,8	100
7			4	99	99
8			6	64,1	99
10			4	99	100
11	2-octanol	2-octanone	6	99	100

Condições reacionais: 1.5 mmol de substrato, 2 mL de tolueno, 50 mg de catalisador (1,8 μmol de Au), 70 mg de K₂CO₃, 110°C, 6h de reação.

4.3.3 Método de imobilização de partículas pré-sintetizadas

Nanopartículas de ouro foram estabilizadas em solução através da modificação do método de Brust.¹²⁴ A microscopia das partículas pré-sintetizadas (figura 33) mostra que essas partículas apresentam morfologias aproximadamente esféricas, mas com pouca uniformidade, devido ao fato do agente estabilizante não ser um forte coordenante. A escolha do agente estabilizante para a síntese das nanopartículas para fins catalíticos deve seguir algumas premissas: o uso de um agente estabilizante fortemente coordenante levará a uma morfologia melhorada, porém provavelmente a sítios catalíticos mais impedidos, assim é preferível optar por agentes coordenantes mais fracos.¹³⁰ O histograma de distribuição de tamanhos foi construído a partir da medida do diâmetro de aproximadamente 300 partículas e mostrou que as partículas sintetizadas apresentam uma estreita

distribuição de tamanho, típico de nanopartículas sintetizadas em solução. Os dados experimentais se ajustaram a uma curva gaussiana com tamanho médio de $5,7 \pm 1,1$ nm (figura 33).

Figura 33- Micrografia das nanopartículas de ouro sintetizadas método de Brust (esquerda) e histograma da distribuição de tamanho de partículas (direita).

As nanopartículas de ouro preparadas foram estabilizadas em tolueno e imediatamente impregnadas no sólido magnético amino-funcionalizado, resultando em um sólido com coloração avermelhada (catalisador 3). A micrografia obtida por TEM (figura 34) mostrou que as partículas ficaram bem dispersas no sólido e que o tamanho médio das partículas foi mantido após a etapa de impregnação.

Figura 34- Micrografia da nanopartículas imobilizadas no sólido magnético (catalisador 3).

Durante os testes catalíticos foi possível observar grande lixiviamento de ouro para o meio reacional, quando tolueno ou ciclohexano foram usados como solvente, muito provavelmente devido

à polaridade desses solventes e à afinidade do grupo estabilizante usado na síntese das nanopartículas. Então, foi trocado o solvente da reação para metanol e, com o uso do meio alcalino na reação, houve forte corrosão da camada de sílica do suporte magnético provocando a parcial destruição do catalisador. Entretanto, foi possível detectar a conversão do álcool benzílico em benzoato de metila (aproximadamente 45%), ou seja, um produto da esterificação oxidativa do álcool benzílico com metanol (esquema 9).

Esquema 9- Etapas da reação de esterificação oxidativa

Tendo em vista os resultados obtidos na oxidação do álcool benzílico em metanol decidiu-se imobilizar as nanopartículas de ouro em outro tipo de sílica (sílica pirogênica WACKER HDK T40) para explorar tais reações. A preparação de ésteres metílicos a partir da esterificação oxidativa de alcoóis é uma reação de grande interesse no segmento de fragrâncias.

A micrografia obtida por TEM do sólido sintetizado (catalisador 4) mostrou que as nanopartículas de ouro imobilizadas no sólido estavam bem dispersas (figura 35).

Figura 35- Nanopartículas de ouro imobilizadas na sílica (catalisador 4)

Para avaliar possíveis aglomerações de metal foi utilizada a espectroscopia eletrônica no Uv-vis das partículas em solução e do sólido obtido após a impregnação do metal (figura 36). A partir dos espectros eletrônicos foi possível observar que não houve deslocamento nos máximos de absorção pelas partículas antes e depois da impregnação no suporte, o que é uma evidência de que não houve mudança no tamanho ou aglomeração das partículas durante o processo de impregnação.

Figura 36- Espectro eletrônico no Uv-vis das nanopartículas de ouro suportadas em sílica (A) e nanopartículas de ouro em solução (B).

4.3.3.1 Atividade Catalítica do Catalisador 4

Mais uma vez, o estudo foi focado na oxidação do álcool benzílico. A primeira tentativa de oxidação foi feita em pressão atmosférica, borbulhando oxigênio na solução, mas não foi observada conversão do substrato em nenhum produto depois de 4 horas de reação à 70°C (tabela 4, entrada 1). A partir daí, o sistema foi submetido à pressão de oxigênio (4 atm), o que proporcionou a conversão de 43% do álcool benzílico no produto benzoato de metila com seletividade de 100% (tabela 4, entrada 4). Na ausência de base, o catalisador não foi eficiente para catalisar a reação (tabela 4, entrada 3). Entretanto, a adição de uma pequena quantidade de base (55 mg, 0,4 mmol) aumentou a conversão de 4 para 43% nas mesmas condições (tabela 4, entradas 3 e 4). Um experimento de controle na ausência do metal (somente sílica com a superfície modificada) nas condições de 3atm de O₂, 130°C e presença de base mostrou que não houve conversão do álcool benzílico, portanto as nanopartículas de ouro são fundamentais no processo.

A influência da temperatura na reação foi estudada e, como mostra a figura 37, para esse catalisador esse parâmetro é extremamente importante na esterificação oxidativa do álcool benzílico. Na temperatura de 130°C, foi possível observar que todo o substrato foi convertido (tabela 4, entrada 6), mantendo a seletividade. Em todos os casos estudados, o benzoato de metila foi obtido como produto principal e os sub-produtos foram benzaldeído e/ou benzoato de benzila.

Figura 37- Dependência da temperatura na oxidação do álcool benzílico pelo catalisador 4 (Condições- 20 mg catalisador, 2.5 mmol álcool, 2 mL metanol, 55 mg K_2CO_3 , 3 atm O_2 , 4 h)

A influência da pressão de oxigênio na conversão do álcool benzílico também foi estudada, mostrando que a reação também é fortemente influenciada pelo aumento da pressão (figura 38).

Figura 38- Dependência da pressão de oxigênio na oxidação do álcool benzílico pelo catalisador 4 (Condições- 20 mg de catalisador, 2.5 mmol álcool, 2 mL metanol, 55 mg K_2CO_3 , 80°C, 4 h)

A oxidação de outros alcoóis alílicos, que são em geral mais resistentes à oxidação quando comparado com o álcool benzílico, foram também estudadas (tabela 4, entradas 7 a 14). Como esperado, os valores de conversão foram menores do que os apresentados pela oxidação do álcool benzílico. Em todas as reações estudadas, os ésteres metílicos foram obtidos como o produto principal (seletividade >80%) e o correspondente ácido carboxílico ou éster (resultante do acoplamento álcool-ácido carboxílico) foram encontrados como sub-produtos. Produtos resultantes da oxidação do metanol como formaldeído, ácido fórmico e metanoato de metila não foram observados nos cromatogramas, desse modo, foi excluída a ocorrência da oxidação do metanol como reação paralela durante a reação de esterificação.

Tabela 4- Esterificação oxidativa de alcoóis pelo catalisador 4

Entrada	Álcool	T (°C)	Au/substrato (razão molar)	P O ₂ (atm)	Conversão (%) ^d	Seletividade para metil ester (%)
1 ^a	Álcool benzílico	70	1/1026	----	0	0
2 ^a	Álcool benzílico	70	1/1026	3	0 ^c	0
3 ^a	Álcool benzílico	70	1/1026	4	4,0 ^c	100
4 ^a	Álcool benzílico	70	1/1026	4	42,8	100
5 ^a	Álcool benzílico	110	1/1026	3	96,1	97
6 ^a	Álcool benzílico	130	1/1026	3	100	100
7 ^b	Álcool alílico	130	1/410	3	15,8	83
8 ^b	Álcool alílico	130	1/410	6	64,1	80
9 ^b	1-Propanol	130	1/410	3	3,1	100
10 ^b	1-Propanol	130	1/410	6	15,3	96
11 ^b	1-Butanol	130	1/410	3	4,3	97
12 ^b	1-Butanol	130	1/410	6	20,6	97
13 ^b	1-Pentanol	130	1/410	3	4,3	96
14 ^b	1-Pentanol	130	1/410	6	61,3	96

Condições: ^a2.5 mmol de álcool em metanol (2 mL); 55 mg of K₂CO₃, 24 mg do catalisador de Au-suportado (2.44. µmol Au), tempo de reação: 4 h; ou ^b1 mmol de álcool em metanol (2 mL); 55 mg of K₂CO₃, 24 mg do catalisador de Au-suportado (2.44. µmol Au) tempo de reação: 7 h; ^c sem K₂CO₃;

No líquido reacional obtido após a centrifugação do catalisador foi realizada análise por ICP AES para estudar possível lixiviamento de ouro. O líquido apresentava valores inferiores ao limite de quantificação da técnica empregada (2,5 ppb de Au), mostrando assim que o lixiviamento de metal pode ser considerado negligenciável. Um experimento controle foi feito para detectar alguma atividade catalítica de espécies lixiviadas e, por ventura não detectadas. Para isso, o reator foi carregado com o líquido reacional obtido após a centrifugação (14500 rpm, 15 minutos) e uma nova quantidade de álcool benzílico (2.5 mmol) foi adicionado. A mistura reacional foi submetida a condições reacionais similares (3 atm de O₂, 130°C e K₂CO₃), porém não foi observada conversão do álcool, descartando também esta possibilidade.

O sólido recuperado pôde ser reutilizado em sucessivos ciclos catalíticos sob as mesmas condições (figura 39). É válido comentar que o catalisador manteve sua alta atividade catalítica, com valores de conversão acima de 97% e seletividade maior de 85%.

Figura 39- Re-ciclos catalíticos na oxidação do álcool benzílico pelo catalisador 4 (Condições- 20 mg catalisador, 2.5 mmol álcool, 2 mL metanol, 55 mg K₂CO₃, 3 atm O₂, 130°C, 4 h)

5. Conclusões

Os suportes catalíticos com propriedades magnéticas foram preparados com êxito através do revestimento das nanopartículas magnéticas por sílica usando a técnica de microemulsão reversa. O material obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão e apresentou morfologia esféricas com diâmetro médio de 32,4 nm.

A etapa de funcionalização da superfície do suporte catalítico com grupos amino mostrou-se necessária para propiciar a coordenação de ouro na superfície do material. Essa maior interação metal-suporte foi confirmada através de espectroscopia de absorção de raiosX e microscopia eletrônica de transmissão.

Nanopartículas de ouro suportadas de ~6 nm foram preparadas numa etapa de redução do metal impregnado no suporte catalítico. Os diferentes métodos de redução do metal influenciaram na distribuição de tamanho e dispersão das nanopartículas de ouro obtidas resultando em diferentes atividades catalíticas.

Os catalisadores 1 e 2 foram separados magneticamente ao final das reações sem apresentarem problemas de lixiviamento de metal. A separação magnética foi eficiente na recuperação dos catalisadores em estudo.

Os catalisadores apresentaram boas taxas de conversão e seletividade na oxidação de alcoóis primários e secundários. Os cromatogramas das reações mostraram poucos sub-produtos formados, confirmando que nanopartículas de ouro são extremamente seletivas em reações de oxidação de álcoois. O catalisador com distribuição de tamanho de partícula mais estreita mostrou-se cataliticamente mais ativo, permitindo melhores taxas de conversão em condições mais brandas. Todos os catalisadores exigiram o uso de base nas reações de oxidação, sendo o K_2CO_3 a base que apresentou-se mais adequada.

Os catalisadores magnéticos apresentaram forte corrosão da camada de sílica após repetidos ciclos catalíticos, o que acabou promovendo a desativação do catalisador e sinterização das nanopartículas de ouro, sem permitir que o catalisador reproduzisse seu desempenho em repetidos usos.

Nanopartículas de ouro pré-sintetizadas também foram impregnadas no suporte magnético, porém devido a problemas de lixiviamento de metal quando tolueno foi usado como solvente houve a troca de solvente por metanol, o que causou a mudança da natureza da reação. Devido a problemas associados à baixa estabilidade da camada de sílica frente ao meio alcalino, o suporte magnético foi substituído por sílica pirogênica.

O catalisador 4 mostrou-se mais resistente ao meio reacional, proporcionando alta conversão e seletividade na reação de esterificação oxidativa sendo reutilizado em 7 ciclos sem perder sua atividade catalítica.

6. Referências

1. Discurso pronunciado na reunião da Sociedade Americana de Física no Caltech (California Institute of Technology) e publicado sob o título "There's plenty of room at the bottom: na invitation to enter a new Field of Physics", *Engineering and Science*, 22 fev. 1960.
2. Drexler, K. E., Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1981; 78: 5275-5278.
3. Muller, D. A., Kourkoutis, L. F., Murfitt, M., Song, J. H., Hwang, H. Y., Silcox, J., Dellby, N., Krivanek, O. L., Atomic-scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscopy, *Science*, 2008; 319: 1073-1076.
4. Buhro, W. E., Colvin V. L., Semiconductor nanocrystals: shape matters, *Nat. Mater.*, 2003; 2: 138-139.
5. Loef, R., Houtepen, A. J., Talgorn E., Schoonman J., Goossens A., Study of electronic defects in CdSe quantum dots and their involvement in quantum dot solar cells, *Nano Lett.*, 2009; 9: 856-859.
6. Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., Doose, S., Li J. J., Sundaresan, G., Wu, A. M., Gambhir, S. S., Weiss, S., Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics, *Science*, 2005; 307: 538-544.
7. Heiz U., Landman, U., Nanocatalysis, 1ª ed., Heidelberg, Springer, 2007.
8. Doyle, A.M., Shaikhutdinov, S.K., Jackson, S. D., Freund, H-J., Hydrogenation on Metal Surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals?, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003; 42: 5240-5243.
9. Daniel M.-C., Astruc, D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2004; 104, 293-346.
10. Disponível em: http://www.egypteo.com/html/visites/musee_caire.htm, acessado em 10/10/2009
11. The British Museum [homepage na Internet]. Disponível em: http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_image.aspx?image=k741.jpg&retpage=22082, acessado em 10/10/2009.
12. Antonii, F., *Panacea Aurea-Auro Potabile*, Hamburg, Bibliopolio Frobeniano, 1618.
13. Faraday M., Experimental relations of gold (and other metals) to light, *Philos. Trans. R. Soc.*, 1857; 147: 145-181.
14. Arcadi, A., Alternative synthetic methods through new developments in catalysis by gold, *Chem. Rev.*, 2008; 108: 3266-3325.
15. Muzart, J., Gold-catalysed reactions of alcohols: isomerisation, inter- and intramolecular reactions leading to C-C and C-heteroatom bonds, *Tetrahedron*, 2008; 64: 5815-5849.
16. Sperling, R. A., Gil, R. P., Zhang, F., Zanella, M., Parak, W. J., Biological applications of gold nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 2008; 37: 1896-1908.
17. Pina, C. D., Falleta, E., Patri L., Rossi, M., Selective oxidation using gold, *Chem. Soc. Rev.*, 2008; 37: 2077-2095.
18. Schmid, G., Simon, U. Gold nanoparticles: assembly and electrical properties in 1-3 dimensions, *Chem. Comm.*, 2005; 697-710.

19. Hutchings, G. J., Brust, M., Schmidbaur H., Gold- an introductory perspective, *Chem. Soc. Rev.*, 2008; 37: 1759-1765.
20. Astruc, D, Lu, F., Aranzaes, J. R., Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005; 44: 7852-7872.
21. Corma, A.; Garcia, H. Nanoparticles and catalysis, Weinheim, Wiley-VCH, 2008, capítulo 12.
22. Toma, H. E., Bonifácio, L. da S., Anaissi, F. J., Da cor à cor inexistente: uma reflexão sobre espectros eletrônicos e efeitos cromáticos, *Química Nova*, 2005; 28: 897-900.
23. Disponível em <http://www.webexhibits.org/causesofcolor/9.html>, acessado em 10/10/2009.
24. Wang, J., Koel, B. E., IRAS studies of NO₂, N₂O₃, and N₂O₄ adsorbed on Au(111) surfaces and reactions with coadsorbed H₂O, *J. Phys. Chem. A*, 1998; 102: 8573-8579.
25. Choudhary, T. V., Goodman, D. W., Oxidation catalysis by supported gold nano-clusters, *Top. Catal.*, 2002; 21: 25-34.
26. Choudhary T. V., Goodman, D. W., Catalytically active gold: the role of cluster morphology, *App. Catal.*, A, 2005; 291: 32-36.
27. Bond, G. C., Thompson, D. T., Catalysis by gold, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1999; 41: 319-388.
28. Hashmi, A. S. K., Hutchings, G. J., Gold catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005; 45: 7896-7936.
29. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H.; Yamada, N., Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C, *Chem. Lett.*, 1987; 4: 405-408.
30. Hutchings, G.J., Vapor phase hydrochlorination of acetylene: correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts, *J. Catal.*, 1985; 96: 292-295.
31. Pyykkö, P.; Desclaux, J.-P., Relativity and the periodic system of elements, *Acc. Chem. Res.*, 1979; 12: 276-281.
32. Pyykkö, P., Relativistic effects in structural chemistry, *Chem. Rev.*, 1988; 88: 563-594.
33. Bartlett, N., Relativistic effects and the chemistry of gold, *Gold Bull.*, 1998; 31: 22-25.
34. Schwerdtfeger, P., Dolg, M., Schwarz, W.H.E., Bowmaker G.A., Boyd, P.D.W., Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds, *J. Chem. Phys.*, 1989; 91: 1762-1775.
35. Pyykkö, P. Gold, Relativity and nanosized systems, *Gold Bull.*, 2004; 37:136.
36. Bond, G. C., Relativistic effects in coordination, chemisorption and catalysis, *J. Mol. Catal. A*, 2000; 156: 1-20.
37. Bond, G. C.; Louis, C. Thompson, D. T., Catalysis by gold, Londres, Imperial College Press, 2006.
38. Partington, J. R.; A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. III, Londres, Longmans Green, 1923, p 491.
39. Gimeno, M.C., Lafuna, A., Some recent highlights in gold chemistry, *Gold Bull.*, 2003; 36: 83-92.
40. Schmidbaur, H., The Auophilicity Phenomenon: A Decade of Experimental Findings, Theoretical Concepts and Emerging Applications, *Gold Bull.*, 2000; 33: 3-10.

41. Greenwood, N.N.; Earnshaw A. Chemistry of the Elements, 2ed., Oxford, Butterworth-Heineman, , 1997.
42. Ashcroft, S. J.; Schwarzmann, E.; Standard enthalpy of formation of crystalline gold(III) oxide, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 1972; 68: 1360-1361.
43. Chevrier, J., Huang L., Zeppenfeld P., Comsa G., Characterization by scanning tunneling microscopy of the oxygen induced restructuring of Au(111), Surf. Sci., 1996; 355: 1-12.
44. Lian, L., Hackett, P. A., Rayner, D. M., Relativistic effects in reactions of the coinage metal dimers in the gas phase, J. Chem. Phys., 1993; 99: 2583-2591.
45. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, S.; Iijima, S., Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, J. Catal. 1989; 115: 301-309.
46. Dijkman, A., Marino-Gonzalez, A., Payaras, A. M., Arends I. W. C. E., Sheldon, R. A., Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., 2001; 123: 6826-6833.
47. Hudlicky, M., Oxidations in Organic Chemistry, Washington, American Chemical Society, 1990.
48. Caron, S., Dugger, R. W., Ruggeri, S. G., Ragan, J.A., Ripin, D. H. B., Large-Scale Oxidations in the Pharmaceutical Industry, Chem. Rev., 2006; 106: 2943-2989.
49. Smith, M., Organic Synthesis, McGraw-Hill, Boston, 2002.
50. Mallat, T., Baiker, A., Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts Chem. Rev., 2004; 104: 3037-3058.
51. Choudhary, V.R.; Dhar, A.; Jana, P. Jha, R. Uphade B. S., A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst, Green Chem., 2005; 7: 768.
52. Mori, K., Hara, T., Mizugaki, T., Ebitani, K., Kaneda, K., Hydroxyapatite-Supported Palladium Nanoclusters: A Highly Active Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Alcohols by Use of Molecular Oxygen, J. Am. Chem. Soc., 2004; 126: 10657-10666.
53. Sheldon, R. A.; Arends, I. W.C. E.; Dijkman, A., New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis, Catal Today, 2000; 57: 157-166.
54. Prati, L., Rossi, M., Chemoselective catalytic oxidation of polyols with dioxygen over gold supported catalysts, Stud. Surf. Sci. Catal., 1997; 110: 509-516.
55. Biella, S., Castiglioni, G. L., Fumagalli, C., Prati, L., Rossi, M., Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation, Catal. Today, 2002; 72: 43-49.
56. Bianchi, C. L., Biella, S., Gervasini, A., Prati, L., Rossi, M., Gold on Carbon: Influence of Support Properties on Catalyst Activity in Liquid-Phase Oxidation, Catal. Lett., 2003; 85: 91-96.
57. 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., 2003; 5: 1329-1336.
58. Carrettin, S.; McMorn, P.; Johnston, P.; Griffin, K.; Kiely, C.J.; Hutchings, G. J., Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide, Chem. Commun., 2002; 696-697.

59. Abad, A.; Almela, C.; Corma, A.; Garcia, H., Unique gold chemoselectivity for the aerobic oxidation of allylic alcohols, *Chem. Commun.*, 2006; 3178-3180.
60. Nielsen, I. S.; Taarning, E.; Egleblad, K.; Madsen, R.; Christensen, C. H., Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst, *Catal. Lett.*, 2007; 116: 35-40.
61. Su, F.-Z.; Ni, J.; Sun, H.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N., Gold Supported on Nanocrystalline β -Ga₂O₃ as a Versatile Bifunctional Catalyst for Facile Oxidative Transformation of Alcohols, Aldehydes, and Acetals into Esters, *Chem. Eur. J.*, 2008; 14: 7131-7135.
62. Biella, S.; Rossi, M., Gas phase oxidation of alcohols to aldehydes or ketones catalysed by supported gold, *Chem. Commun.*, 2003; 378-379.
63. Biella, S.; Prati, L.; Rossi, M., Selectivity control in the oxidation of phenylethane-1,2-diol with gold catalyst, *Inorg. Chem. Acta*, 2003; 349: 253-257.
64. Li, H.; Guan, B.; Wang, W.; Xing, D.; Fang, Z.; Wan, X.; Yang, L.; Shi, Z., Aerobic oxidation of alcohol in aqueous solution catalyzed by gold, *Tetrahedron*, 2007; 63: 8430-8434.
65. Arcadi, A.; Giuseppe, S. D., Recent applications of gold catalysis in organic synthesis *Curr. Org. Chem.*, 2004; 8: 795-812.
66. Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H., Synthetic Application of PVP-stabilized Au Nanocluster Catalyst to Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solution under Ambient Conditions, *Chem. Lett.* 2007; 36: 212-213.
67. Bianchi, C.; Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M., Selective liquid phase oxidation using gold catalysts, *Top. Catal.*, 2000; 13: 231-236.
68. Yang, J.; Guan, Y.; Verhoeven, T.; van Santen, R.; Li, C.; Hensen, E. J. M. Basic metal carbonate supported gold nanoparticles: enhanced performance in aerobic alcohol oxidation, *Green Chem.*, 2009; 11: 322-325.
69. Demirel, S.; Lucas, M.; Waerna, J.; Salmi, T.; Murzin, D.; Claus, P., Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation, *Top. Catal.*, 2007; 44: 299-305.
70. Enache, D. I.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J., Solvent-free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes using Supported Gold Catalysts, *Catal. Lett.*, 2005; 103: 43-52.
71. Prati, L.; Rossi, M., Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols, *J. Catal.*, 1998; 176: 552-560.
72. Abad, A.; Almela, C.; Corma, A.; Garcia, H., Efficient chemoselective alcohol oxidation using oxygen as oxidant. Superior performance of gold over palladium catalysts, *Tetrahedron*, 2006; 62: 6666-6672.
73. Corma, A.; Garcia, H., Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 2008; 37: 2096-2126.
74. Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J., Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts, *Science*, 2006; 311: 362-365.
75. Abad, D.; Conception, P.; Corma, A.; Garcia, H., A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005; 44: 4066-4069.

76. Zheng, N., Stucky, G. D., A General Synthetic Strategy for Oxide-Supported Metal Nanoparticle Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006; 128: 14278-14280.
77. Abad, A., Corma, A., García H., Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism, *Chem. Eur. J.*, 2008; 14: 212-222.
78. Heyns, K., Pausen, H., Rüdiger, G., Weyer, J., Konfigurations- und Konformationsselektivität bei katalytischen Oxydationen mit Sauerstoff am Platin-Kontakt *Forsch. Chem. Forsch.*, 1969; 11: 285-374.
79. Dijkgraaf, P.J.M., Rijk, M.J.M., Meuldijk, J., van der Wiele, K., Deactivation of platinum catalysts by oxygen : 1. Kinetics of the catalyst deactivation, *J. Catal.*, 1988; 112: 329-336.
80. Heyns, K., Paulsen, H., Selective catalytic oxidation of carbohydrates, employing platinum catalysts, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 1962; 17:169-221.
81. Betowska-Brzezinska, M., Luczak, T., Holze, R., Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum, *J. Appl. Electrochem.*, 1997; 27; 999-1011.
82. Nishimura, K., Kunitatsu, K., Enyo, M., Electrocatalysis on Pd + Au alloy electrodes : Part III. IR spectroscopic studies on the surface species derived from CO and CH₃OH in NaOH solution, *J. Electroanal. Chem.*, 1989; 260: 167-179.
83. Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez, E. R., Motheo, A. J., Belgsir, E. M., Leger, J. M., Lamy, C., Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism, *J. Electroanal. Chem.*, 1998; 444: 31-39.
84. Tateishi, N., Nishimura, K., Yahikozawa, K., Nakagawa, M., Yamada, M., Takasu, Y., Electrocatalytic properties of ultrafine gold particles towards oxidation of acetaldehyde and ethanol, *J. Electroanal. Chem.*, 1993; 352: 243-252.
85. Costello, C.K.; Yang, J. H.; Law, H. Y.; Wang, Y.; Lin, J. N.; Marks, L. D.; Kung, M. C.; Kung, H. H., On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al₂O₃, *Appl. Catal. A* 2003; 243: 15-24.
86. Bond, G. C., Thompson, D. T., Gold-Catalysed Oxidation of Carbon Monoxide, *Gold Bull.*, 2000; 33: 41-51.
87. Kung, H. H., Kung, M. C., Costello, C. K., Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation, *J. Catal.*, 2003; 216: 425-432.
88. Finch, R.M.; Hodge, N. A.; Hutchings, G. J.; Meagher, A., Pankhurst, Q. A.; Siddiqui, M.R.H., Wagner, F.E.; Whyman, R., Identification of active phases in Au-Fe catalysts for low-temperature CO oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999; 1: 485-489.
89. Golunski, S., Rjaram, R., Hodge, N., Hutchings, G. J., Kiely, C. J., Low-temperature redox activity in co-precipitated catalysts: a comparison between gold and platinum-group metals, *Catal. Today*, 2002; 72: 107-113.
90. Akita, T., Lu, P., Ichikawa, S., Tanaka, K., Haruta, M., Analytical TEM study on the dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst prepared under various temperatures, *Surf. Interf. Anal.*, 2001; 31: 73-78.
91. Haruta M., When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles, *Chem. Record*, 2003; 3: 75-87.
92. Mavrikakis, M., Stolze, P., Norskov, J.K., Making gold less noble, *Catal. Lett.*, 2000; 64: 101-106.

93. Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W., Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties, *Science*, 1998; 281: 1647-1650.
94. Haruta, M., Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides, *Cattech*, 2002; 6: 102-115.
95. Haruta, M., Size and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal Today*, 1997; 36: 153-166.
96. Kozlov, A. I., Kozlova, A. P., Liu, H., Iwasawa, Y., A new approach to active supported Au catalysts, *Appl. Catal. A*, 1999; 182: 9-28.
97. Kozlov, A. I., Kozlova, A. P., Asakura, K., Matsui, Y., Kogure, T., Shido, T., Iwasawa, Y., Supported Gold Catalysts Prepared from a gold phosphine precursor and as-precipitated metal-hydroxide precursors: effect of preparation conditions on the catalytic performance, *J. Catal.*, 2000; 196: 56-65.
98. Haruta, M., Kageyama, H., Kamijo, N., Kobayashi, T., Delannay, F., Fine structure of novel gold catalysts prepared by coprecipitation, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988; 44: 33-42.
99. Horvath, D.; Toth, L.; Gucci, L., Gold nanoparticles: effect of treatment on structure and catalytic activity of Au/F₂O₃ catalyst prepared by co-precipitation, *Catal. Lett.*, 2000; 67: 117-128
100. Venezia, A. M., Pantaleo, G., Longo, A., Carlo, G. D., Casaletto, M. P., Liotta, F. L., Denganello, G., Relationship between Structure and CO Oxidation Activity of Ceria-Supported Gold Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 2005; 109: 2821-2827.
101. Visco, A. M., Donato, A., Milone, C.; Galvagno, S., Catalytic oxidation of carbon monoxide over Au/Fe₂O₃ preparations, *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 1997; 61: 219-226.
102. Walters, R. D., Weimer, J.J., Smith, J. E., An investigation of the activity of coprecipitated gold catalysts for methane oxidation, *Catal. Lett.*, 1995; 30: 181-188.
103. Gardner, S. D., Hoflund, G. B., Davidson, M. R., Laitinen, H. A., Schryer, D. R., Upchurch, B. T., Catalytic behavior of noble metal/reducible oxide materials for low-temperature carbon monoxide oxidation. 2. Surface characterization of gold/manganese oxide, *Langmuir*, 1991; 7: 2140-2145.
104. Tsubota, S., Haruta, M., Kobayashi, T., Ueda, A., Nakahara, Y., Preparation of highly dispersed gold on titanium and magnesium-oxide, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991; 72: 695-704.
105. Haruta, M., Gold as a novel catalyst in the 21st century: preparation, working mechanism and applications, *Gold Bull.*, 2004; 37: 27-36.
106. Uphade, B. S., Yamanda, Y., Akita, T., Nakamura, T., Haruta, M., Synthesis and characterization of Ti-MCM-41 and vapor-phase epoxidation of propylene using H₂ and O₂ over Au/Ti-MCM-41, *Appl. Catal., A*, 2001; 215: 137-148.
107. Murphy, P. J., LaGrange, M. S., Raman spectroscopy of gold chloro-hydroxy speciation in fluids at ambient temperature and pressure: a re-evaluation of the effects of pH and chloride concentration, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998; 62: 3515-3526.
108. Murphy, P. J., Stevens, G., LaGrange, M. S., The effects of temperature and pressure on gold-chloride speciation in hydrothermal fluids: a Raman spectroscopic study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000; 64: 479-494.
109. Ivanova, S., Petit, C., Pitchon, V., A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support, *Appl. Catal. A*, 2004; 267: 191-201.

110. Peck, J. A., Tait, C. D., Swanson, B.I., Brown, G. E., Speciation of aqueous gold(III) chlorides from ultraviolet/visible absorption and Raman/resonance Raman spectroscopies, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991;55: 671-676.
111. Peshchev, B., Belevant, V., Kurbatov, N., Hydrolysis of gold(III-chloro complexes), *Zh. Neorg. Khim.*, 1971; 16: 1898-1901.
112. Sun, C. H., Berg, J. C., A review of the different techniques for solid surface acid–base characterization, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003;105:151-175.
113. Moreau, F., Bond, G. C., CO oxidation activity of gold catalysts supported on various oxides and their improvement by inclusion of an iron component, *Catal. Today*, 2006; 114: 362-368.
114. Moreau, F., Bond G. C., Taylor, A. O., Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents, *J. Catal.*, 2005; 231:105-114.
115. Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C., Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, 2002;106: 7634-7642.
116. Alasm, M., Fu, L., Su, M., Vijayamohanan, K., Dravid, V. K., Novel one-step synthesis of amine-stabilized aqueous colloidal gold nanoparticles, *J. Matter. Chem.*, 2004; 14:1795-1797.
117. Turkevich, J., Colloidal Gold, Part I, *Gold. Bull.*, 1985;18: 86-91.
118. Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., Delmon, B., Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄, *J. Catal.*, 1993;144: 175-192.
119. Tsubota, S., Cunningham, D. A. H., Bando, Y., Haruta, M., Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995; 91: 227-235.
120. Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M., Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1995; 89:177-189.
121. Wolf, A., Schüth, F., A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts, *Appl. Catal. A*, 2002; 226: 1-13.
122. Zanella, R., Delannoy, L., Louis C., Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea, *Appl. Catal. A*, 2005; 291: 62-72.
123. Prati, L., Martra, G., New gold catalysts for liquid phase oxidation, *Gold Bull.*, 1999; 32: 96-101.
124. Schimpf, S., Lucas, M., Mohr, C., Rodemerck, U., Brückner, A., Radnik, J., Hofmeister, H., Claus, P., Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions, *Catal. Today*, 2002; 72: 63-78.
125. Hermans, L. A., Geus, J. W., Interaction of nickel ions with silica supports during deposition-precipitation, *Sud. Surf. Sci. Catal.*, 1979; 3: 113-130.
126. Wang, L.-C., Liu, Q., Huang, X.-S., Liu, Y.-M., Cao, Y., Fan, K.-N., Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation, *Appl. Catal. B*, 2009; 88: 204-212.
127. Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society*, 1951; 11: 55-&.

128. Wang, X., Kawanami, H., Islam, N. M., Chatterjee, M., Yohoyama, T., Ikushima, Y., Amphiphilic block copolymer-stabilized gold nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols in aqueous solution, *Chem. Commun.*, 2008; 4442-4444.
129. Scott, R. W. J., Sivadinarayana, C., Wilson, O. M., Yan, Z., Goodman, D. W., Crooks, R. M., Titania-Supported PdAu Bimetallic Catalysts Prepared from Dendrimer-Encapsulated Nanoparticle Precursors, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005; 127: 1380-1381.
130. Stowell, C. A., Korgel, B. A., Iridium Nanocrystal Synthesis and Surface Coating-Dependent Catalytic Activity, *Nano Lett.*, 2005; 5: 1203-1207.
131. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., Whyman, R., Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system, *Chem. Commun.*, 1994; 801-802.
132. Dupont, J., Fonseca, G. S., Umpierre, A. P., Fichtner, P. F.P., Teixeira, S. R., Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002; 124: 4228-4229.
133. 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*, 2000; 61:165-172.
134. Maye, M. M., Luo, J., Han, L., Kariuki, N., Zhong, C. J., Synthesis, processing, assembly and activation of core-shell structured gold nanoparticle catalysts, *Gold Bull.*, 2003, 36: 75-82.
135. Wang, G.-H., Li, W.-C., Jia, K.-M., Spliethoff, B., Schüth, F., Lu, A.-H., Shape and size controlled α -Fe₂O₃ nanoparticles as supports for gold-catalysts: Synthesis and influence of support shape and size on catalytic performance, *Appl. Catal. A*, 2009; 364: 42-47.
136. Aii, S., Mortin, F., Renouprez, A. J., Rousset, J. L., Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004; 126: 1199-1205.
137. Veith G. M., Lupini, A. R., Pennycook, S. J., Owinby, G. W., Dudney N. J., Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering, *J. Catal.*, 2005; 231: 151-158.
138. Haruta, M.; Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: the Issue of Size Control, Amsterdam, Elsevier, 2008, capítulo 9.
139. Zwijnenburg, A., Saleh, M., Makkee, M., Moulijn, J. A., Direct gas-phase epoxidation of propene over bimetallic Au catalysts, *Catal. Today*, 2002; 72: 59-62.
140. Stangland, E. E., Stavens, K. B., Andres, R. P., Delgass, W. N., Direct vapor phase propylene epoxidation over deposition-precipitation gold-titania catalysts in the presence of H₂/O₂: Effects of support, neutralizing agent, and pretreatment, *J. Phys. Chem. B*, 2002; 106: 2321-2330.
141. Zwijnenburg, A., Goossens, A., Sloof W. G., Craje, M. W. J., van der Kraan, A. M., Jos de Jongh, L., Makkee, M., Moulijn, J. A., XPS and Mössbauer Characterization of Au/TiO₂ Propene Epoxidation Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 2002; 106: 9853-9862.
142. Chou, J., McFarland, E. W., Direct propylene epoxidation on chemically reduced Au nanoparticles supported on titania, *Chem. Commun.*, 2004; 1648-1649.
143. Batlle, X., Labarta, A., Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002, 35, R15.

144. Kotani, M., Koibe, T., Yamaguchi, K., Mizuno, N., Ruthenium hydroxide on magnetite as a magnetically separable heterogeneous catalyst for liquid-phase oxidation and reduction, *Green Chem.*, 2006; 8: 735-741.
145. Hu, A., Yee, G. T., Lin, W., Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005; 127: 12486-12487.
146. Kawamura, M., Sato, K., Magnetically separable phase-transfer catalysts, *Chem. Commun.*, 2006; 4718-4719.
147. Guin, D., Baruwati, B., Manorama, S. V., Pd on Amine-Terminated Ferrite Nanoparticles: A Complete Magnetically Recoverable Facile Catalyst for Hydrogenation Reactions, *Org. Lett.*, 2007; 9: 1419-1421.
148. Stevens, P. D., Li, G., Fan, J., Yen, M., Gao, Y., Recycling of homogeneous Pd catalysts using superparamagnetic nanoparticles as novel soluble supports for Suzuki, Heck, and Sonogashira cross-coupling reactions, *Chem. Commun.*, 2005; 4435-4437.
149. Dalaigh, C. O., Corr, S. A., Gunko, Y., Connon, S. J., A magnetic-nanoparticle-supported 4-N,N-dialkylaminopyridine catalyst: Excellent reactivity combined with facile catalyst recovery and recyclability, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007; 46: 4329-4332.
150. Lu, A.-H., Salabas, E. L., Schüth, F., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007; 46: 1222-1244.
151. Park, J.-I., Cheon, J., Synthesis of "Solid Solution" and "Core-Shell" Type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001; 123: 5743-5746.
152. Jun, C.-H., Park, Y. J., Yeon, Y.-R., Choi, J., Lee, W., Ko, S., Cheon, J., Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual-function nanoplatfrom, *Chem Commun.* 2006; 1619-1621.
153. Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. J., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968; 26: 62-69.
154. Tago, T., Hatsuta, T., Miyajima, K., Kishida, M., Tashiro, S., Wakabayashi, K., Novel synthesis of silica-coated ferrite nanoparticles prepared using water-in-oil microemulsion *J. Am. Chem. Soc.*, 2002; 85: 2188-3194.
155. Lu, Y., Yin, Y., Mayers, B. T., Xia, Y., Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol-Gel Approach, *Nano Lett.*, 2002; 2: 183-186.
156. Graf, C., Vossen, D. L.J., Imhof, A., Van Blaaderen, A., A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica, *Langmuir*, 1994; 19: 6693-6700.
157. Philipse, A. P., van Bruggen, M. P. B., Pathmamanoharan, C., Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core, *Langmuir*, 1994; 10: 92-99.
158. Kobayashi, Y., Horie, M., Konno, M., Rodriguez-González, B., Liz-Marzan, L. M., Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2003; 107: 7420-7425.
159. Zhao, W., Gu J., Zhang, L., Chen, H., Shi, J., Fabrication of Uniform Magnetic Nanocomposite Spheres with a Magnetic Core/Mesoporous Silica Shell Structure, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005; 127: 8916-8917.

160. Santra, S., Tapecc, R., Theodoropoulou, N., Dobson, J., Hebrad, A., Tan, W., Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants, *Langmuir*, 2001; 17: 2900-2906.
161. Yi, D. K., Lee, S. S., Papaefthymiou, G. C., Ying, J. Y., Nanoparticle Architectures Templated by $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nanocomposites, *Chem. Mater.* 2006; 18: 614- 619.
162. Vestal, C. R., Zhang, Z. J., Synthesis and Magnetic Characterization of Mn and Co Spinel Ferrite-Silica Nanoparticles with Tunable Magnetic Core, *Nano Lett.*, 2003; 3: 1739-1743.
163. Rossi, L. M., Silva, F. P., Vono, L.L. R., Kiyohara, P. K., Duarte, E. L., Itri, R., Landers, R., Machado, G., Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions, *Green Chem.*, 2007; 9: 379-385.
164. Jacinto, M. J., Kiyohara, P. K., Masunaga, S. H., Jardim, R. F. ,Rossi, L. M., Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions, *Appl. Catal. A*, 2008; 338: 52-57.
165. Jacinto, M. J., Santos, O. H. C. F., Jardim, R. F., Landers, R., Rossi, L. M., Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions, *Appl. Catal. A*, 2009; 360: 177-182.
166. Jacinto, M. J., Santos, O. H. C. F., Landers, R., Kiyohara, P. K., Rossi, L. M., On the catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons into less toxic compounds by a facile recoverable catalyst, *Appl. Catal. B*, 2009; 90: 688-692.
167. Rossi, L. M., Nangoi, I. M., Costa, N. J.S., Ligand-Assisted Preparation of Palladium Supported Nanoparticles: a Step toward Size Control, *Inorg. Chem.*, 2009; 48: 4640-4642.
168. Shen, L., Laibinis, P. E., Hatton, A. T., Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces, *Langmuir*, 1999; 15: 447-453.
169. Rossi, L. M., Shi, L., Quina, F. H., Rosenzweig, Z. , Stöber Synthesis of Monodispersed Luminescent Silica Nanoparticles for Bioanalytical Assays, *Langmuir*, 2005; 21: 4277-4280.
- 170.Vrancken, K.C., Possemiers, K., Van Der Voort, P. Vansant E.F., Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1995; 98: 235-241.
171. Halliwell, C. M., Cass, A. E. G., A Factorial Analysis of Silanization Conditions for the Immobilization of Oligonucleotides on Glass Surfaces, *Anal. Chem.*, 2001; 73: 2476-2483.
172. Vrancken, K. C., De Coster, L., Van Der Voort, P., Grobet, P. J.,Vansant, E. F., The role of silanols in the modification of silica gel with aminosilanes, *J. Colloid Interface Sci.*, 1995; 170: 71-77.
173. Fonesca, F. C., Ferlauto, A. S., Alvarez, F., Goya, G. F., Jardim, R. F.Morphological and magnetic properties of carbon–nickel nanocomposite thin films, *J. Appl. Phys.*, 2005;97: 044313-044317.
174. Westcott, S. L., Oldenburg, S. J., Lee, T. R., Halas, N. J., Formation and adsorption of cluster of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surface, *Langmuir*, 1998; 14: 5396-5401.
175. Phonthammachai, N., White, T., One-step of synthesis of highly gold nanocrystals on silica spheres, *Langmuir*, 2007; 23: 11421-11424.
176. Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P. Basiuk, V. A., Saniger, J. M., New preparation method of gold nanoparticles on SiO_2 , *J. Phys. Chem. B*; 2006; 110: 8559-8565.

177. Kozai, N., Ohnuki, T., Association of uranyl ions with amino functional groups, Chem. Lett., 2009, 35, 152-153.
178. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R., Catálise Heterogênea, Fundação Calouste, Lisboa, Gulbenkian, 1989.
179. Brown, K. R., Walter, D. G., Natan, M. J., Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape, Chem. Mater., 2000; 12: 306-313.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Rafael de Lima Oliveira
Data de nascimento: 20/11/1984
Local de Nascimento: Fortaleza-Ce

EDUCAÇÃO

2005-2007- Bacharelado em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, Brasil

2007-2009- Mestrado em Química, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Brasil.

DISTINÇÕES

2002- Menção Honrosa na Olimpíada Brasileira de Química
2002- Menção Honrosa na Olimpíada Cearense de Química
2001- Menção Honrosa na Olimpíada Cearense de Química

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPQ, 08/2008- 08/2009

PUBLICAÇÕES

- 1- Oliveira, R. L.; Kiyohara, P. K. ; Rossi, L. M., Clean preparation of methyl esters in one-step oxidative esterification of primary alcohols catalyzed by supported gold nanoparticles. Green Chemistry, v. 11, p. 1366, 2009.
- 2- Oliveira, R. L.; Kiyohara, P. K. ; Rossi, L. M., High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. Green Chemistry, 2009, DOI:10.1039/B916825G.
- 3- Oliveira, R. L.; Zanchet D.; Rossi, L. M., On the stabilization of gold nanoparticles on sílica-based magnetic supports for oxidation of multifunctional alcohols, em processo de submissão.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANUAIS DE CONGRESSOS

1. Rossi, L. M.; Oliveira, R. L., Preparation of magnetically recoverable gold nanoparticles for catalyst applications. In: Gold 2009, 2009, Heidelberg. Internacional Conference on gold science, technology and its applications. Heidelberg : World Gold Council, 2009. v. 5. p. 324.
2. Oliveira, R. L.; Jacinto, M. J. ; Kiyohara. P. K. ; Rossi, L. M., Preparação de nanopartículas de ouro pela redução de Au (III) por hidrogênio. In: 31ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, 2008.
3. Oliveira, R. L.; Rossi, L. M., Gold (III) immobilized on a magnetic nano-structure support: a catalyst for oxidation of alcohols. In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu. XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008.
4. Oliveira, R. L.; Rossi, L. M., Two different strategies for the synthesis of gold nanoparticle supported catalysts.. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá. 7th Brazilian MRS Meeting. Guarujá : 7th Brazilian MRS Meeting, 2008. v. 7.
5. ALMEIDA, M. D.; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; OLIVEIRA, R. L., Medidas de mercúrio no gás natural comercializado no Brasil. In: 29ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. Livro de Resumos e cd da 29ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

1. Oliveira, R. L.; Kiyohara. P. K. ; Rossi, L. M., Oxidação aeróbica de álcoois primários em metanol usando nanopartículas de ouro imobilizadas em sílica. 2008. (II Escola de Nanofabricação)
2. Oliveira, R. L.; Almeida, M. D.; Marrins, R. V.; Lacerda, L. D.; Medidas de mercúrio no gás natural comercializado no Brasil. 2006. (Universidade Federal do Ceará)