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

KARLA LAÍS CAETANO DA SILVA

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento de catalisadores bimetálicos de
ouro e paládio para hidrogenações seletivas**

Versão original da dissertação corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

04/04/2019

KARLA LAÍS CAETANO DA SILVA

**Desenvolvimento de catalisadores bimetálicos de
ouro e paládio para hidrogenações seletivas**

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

Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Liane Marcia Rossi

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

S586d Silva, Karla Laís Caetano da
Desenvolvimento de catalisadores bimetálicos de
ouro e paládio para hidrogenações seletivas / Karla
Laís Caetano da Silva. - São Paulo, 2019.
96 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Rossi, Liane Marcia

1. Catalisadores bimetálicos. 2. ouro. 3.
paládio. 4. hidrogenação. 5. ligante estabilizante.
I. T. II. Rossi, Liane Marcia, orientador.

Dedico este trabalho à minha avó Joana.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai celestial, meu porto seguro, abrigo e consolo sempre presente em todos os momentos da minha vida. A todos da minha família que direta ou indiretamente me incentivaram a buscar o conhecimento, em especial à minha mãe Catielle e vó Joana Aniceto. Agradeço também a minha tia Cláudia e irmãos Alexson e Álisson. À Talita Caetano, minha irmã mais velha, em quem eu posso sempre contar e confiar pela paciência e orações.

À Ofelia Yang, que esteve comigo durante todas as fases do mestrado. Obrigada por ser minha dupla, pelas conversas presenciais e virtuais, pela parceria no laboratório, idas ao mercado, festas e restaurantes, por compartilhar comigo até a TPM e testar quem é mais paciente. Vou levar sua amizade sempre no meu coração, e que ainda possamos compartilhar muitos momentos juntas.

A Rerison Justo, obrigada de coração pela parceria, por ter tanta paciência sempre e por me transmitir a segurança de que posso contar contigo sempre. Você entrou na vida para eu não ter mais como falar que não tenho amigo homem muito próximo.

As minhas companheiras de apartamento, Daiane Melo e Maria Leidiana, pelas conversas, risadas e jantares. Também agradeço a Juliana Luquez e Mariana Gibin, que como anjos apareceram na minha vida na etapa final deste trabalho e me ajudaram no desenvolvimento da escrita com dicas, conselhos e cobranças essenciais para o nascimento desta dissertação.

À Thalita Galhardo e Tatiana Veríssimo, duas pessoas lindas que sempre me fizeram um bem danado, com toda certeza levarei no meu coração e memória os momentos bons que dividimos.

Aos meus amigos da graduação Manu Duarte, Eliada Andrade e Wênia Silva, Cláudia Alves e Rodrigo Avelino, que são presentes de Deus em minha vida. Aos amigos que fiz neste tempo em São Paulo, em especial à Maria Paula, Diego Cabral, Karine Julião, Isadora Oliveira, Camila Rocha, Paloma Lima, Tainá Dias e Danilo Brito pelos momentos compartilhados.

Agradeço à professora Dra. Liane Marcia Rossi a orientação, paciência até nos momentos que eu merecia ser chamada atenção, presença e apoio durante esta minha passagem no laboratório.

Aos meus companheiros de Laboratório de Nanomateriais e Catálise, Jhonatan Fiorio, Camila Palombo, Tomaz Garcia, Raíza Rosa, Nágila Maluf, Bruno Arpine, Guilherme Rudge, Igor Holanda, Laís Borges, Daniele Kimie e Adriano Braga pelas conversas, esclarecimentos e ajuda prestada no laboratório.

Ao professor Dr. Érico Texeira-Neto do LNNano em Campinas-SP, pelas análises de microscopia em modo HAADF-STEM.

À Universidade de São Paulo, em especial, ao Instituto de Química, à Central Analítica pela realização de algumas análises. Ao CNPq pela bolsa concedida, além da FAPESP que tem apoiado nosso grupo de pesquisa.

*"Porque o Senhor é bom, e eterna a sua
misericórdia."*

(Salmos 100:5)

RESUMO

SILVA, K. L. C. **Desenvolvimento de catalisadores bimetálicos de ouro e paládio para hidrogenações seletivas**. 2019. 96 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Catalisadores de ouro tem despertado bastante interesse nos últimos anos devido à elevada seletividade apresentada na hidrogenação de moléculas multifuncionais, proporcionando assim uma síntese química mais limpa. No entanto, esses catalisadores exibem uma atividade muito menor do que os metais do grupo VIII, devido à sua capacidade limitada de dissociar H_2 . O paládio tem sido frequentemente combinado ao ouro para atuar em reações de hidrogenações catalíticas, devido à sua elevada capacidade de adsorver e dissociar o hidrogênio molecular, resultando em catalisadores bimetálicos AuPd que muitas vezes apresentam desempenhos catalíticos superiores aos seus homólogos monometálicos. Neste trabalho, foi estudada a ativação de nanopartículas de ouro para reações de hidrogenação pela adição de paládio, considerando a influência de ligantes estabilizantes presentes na superfície do ouro. Os catalisadores monometálicos Au_w/TiO_2 e Au/TiO_2 foram sintetizados através da imobilização de nanopartículas pré-formadas na ausência e presença de excesso de estabilizantes (oleilamina ou hexilamina) provenientes da síntese, respectivamente. Seguindo o mesmo princípio também foram obtidos monometálicos Pd/TiO_2 . Catalisadores bimetálicos $Au_w@Pd_x/TiO_2$ e $Au@Pd_x/TiO_2$ foram obtidos através da adição de quantidades crescentes de Pd sobre os monometálicos de ouro. Os catalisadores monometálicos apresentaram desempenhos catalíticos inferiores aos respectivos bimetálicos. Estudos iniciais na reação de hidrogenação de ciclohexeno foram fundamentais para compreender a influência da composição e do estabilizantes nas diferentes reações de hidrogenação nas quais os materiais foram aplicados. Os catalisadores livres de ligantes se mostraram ativos nesta reação, $Au_w@Pd_x/TiO_2$, sendo observado um aumento da atividade à medida que a quantidade de paládio se tornava crescente, alcançando um máximo com 20% de Pd ($Au_w@Pd_{0,2}/TiO_2$), seguida de uma diminuição da atividade com a adição de porcentagens maiores. Assim, concluiu-se que a presença de sítios de Au e Pd, além da ausência de

excesso de ligantes na superfície, são significativamente importantes para tornar ativos os catalisadores $\text{Au}_w\text{@Pd}_x/\text{TiO}_2$. Os catalisadores bimetálicos com ligantes na superfície, que apresentaram pior desempenho na hidrogenação de alquenos, mostraram-se promissores na semi-hidrogenação de alquinos. O catalisador contendo 1% de Pd ($\text{Au@Pd}_{0,01}/\text{TiO}_2$), ao ser empregado na hidrogenação de fenilacetileno, apresentou 100% de conversão e seletividades a estireno > 90%. Ao serem adicionadas porcentagens de Pd $\geq 3\%$, a seletividade a estireno diminuiu significativamente. Esta também foi alterada ao variar a quantidade de ligante (alquilamina) na superfície do catalisador bimetálico e independe do tamanho da cadeia orgânica do ligante empregado. Finalmente, podemos concluir que sistemas catalíticos altamente ativos e seletivos podem ser obtidos controlando a quantidade de paládio adicionado ao ouro, mas a presença de ligantes estabilizantes também tem influência e não pode ser negligenciada.

Palavras-chave: Catalisadores bimetálicos, ouro, paládio, hidrogenação, ligante estabilizante.

ABSTRACT

SILVA, K. L. C. **Development of gold-palladium bimetallic catalysts for selective hydrogenations.** 2019. 96 p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Over the past few years, gold catalysts have aroused great interest among researchers due to an enhanced selectivity exhibited in the hydrogenation of multifunctional molecules, enabling greener chemical synthesis. Nevertheless, since gold has a very limited ability to dissociate molecular hydrogen, these catalysts show lower activity compared to group VIII metals. Palladium has been widely used in combination with gold in catalytic hydrogenations; due to its high ability to adsorb and dissociate molecular hydrogen, the resulting bimetallic AuPd systems often show superior performance over their monometallic counterparts. The present work embodies studies on the activation of gold nanoparticles for hydrogenation reactions by adding increasing amount of palladium, considering the influence of capping ligands on the activity and selectivity exhibited by the bimetallic Au@Pd catalysts. The monometallic Au_w/TiO₂ and Au/TiO₂ catalysts were prepared via immobilization of preformed nanoparticles in the absence and presence of excess stabilizers (oleyamine and hexylamine) used in the synthesis, respectively. Monometallic Pd/TiO₂ was also synthesized following the same principle. Bimetallic catalysts Au_w@Pd_x/TiO₂ e Au@Pd_x/TiO₂ were obtained by the addition of increasing amounts of Pd on the gold monometallic catalyst. The monometallic catalysts presented lower catalytic performances than the respective bimetallics. Initial studies of cyclohexene hydrogenation were instrumental to understand the influence of the composition and the presence of stabilizers in different hydrogenation reactions where the material were applied. Ligand-free catalysts were active in this reaction, Au_w@Pd_x/TiO₂, and an increase in activity was observed as the amount of palladium increased, reaching a maximum at 20% Pd (Au_w@Pd_{0.2}/TiO₂), followed by a decrease in activity with the addition of larger percentages. Thus, it was concluded that the presence of Au and Pd sites, in addition to the absence of excess capping ligands, are significantly important in making the catalysts active. Bimetallic catalysts containing capping ligands, which presented worse performance in the hydrogenation of alkenes, showed promising results in the semi-hydrogenation of alkynes. The catalyst

containing 1 wt% Pd ($\text{Au@Pd}_{0.01}/\text{TiO}_2$), when used in the hydrogenation of phenylacetylene, reached 100% conversion and > 90% selectivity to styrene. When percentages of Pd ≥ 3 wt% were added, the selectivity to styrene decreases significantly. Selectivity was also altered by varying the amount of ligand (alkylamine) on the surface of the bimetallic catalyst and regardless the size of the organic chain. Finally, we can conclude that highly active and selective catalytic systems can be obtained by controlling the amount of added palladium on gold, but the presence of capping ligands is also importante and can not be neglected.

Key words: Bimetallic catalysts, gold, palladium, hydrogenation, capping ligand.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. (a) Formas de estabilização de nanopartículas; (b) ligantes comumente utilizados nas sínteses de nanopartículas coloidais para aplicação em catálise. Adaptado de Rossi <i>et al.</i> (2018). ⁷⁰	25
Figura 2. Principais grupos de estruturas de nanopartículas bimetálicas: (a) ligas; (b) core-shell.....	27
Figura 3. (a) e (d) Imagens de MET das nanopartículas de Au; (b) e (e) imagens de MET dos catalisadores Au _w /TiO ₂ ; (c) e (f) histogramas de distribuição do tamanho das NPs de Au presentes nos catalisadores Au _w /TiO ₂ . As imagens (a), (b) e (c) correspondem à síntese realizada a 40 °C, enquanto que as (d), (e) e (f) à síntese realizada a 0 °C.....	44
Figura 4. (a) imagem de MET das nanopartículas de Au sintetizadas a 40°C; (b) imagem de MET do catalisador Au/TiO ₂ ; (c) histograma de distribuição do tamanho das NPs.....	45
Figura 5. (a) Espectro de UV-vis das NPs de Au; (b) padrões de difração de raios X para as amostras dos catalisadores Au _w /TiO ₂ . As cores preta e azul, referem-se aos catalisadores de diâmetro médio iguais a 10 e 2 nm, respectivamente.....	46
Figura 6. (a) Imagem de MET do catalisador Au _c /TiO ₂ ; (b) histograma de distribuição do tamanho das NPs de Au, sintetizadas a 40 °C, presentes no catalisador Au _c /TiO ₂	47
Figura 7. (a) Imagem de MET do catalisador Au/TiO ₂ , com partículas de Au estabilizadas pela hexilamina; (b) histograma de distribuição do tamanho das NPs.....	49
Figura 8. Espectros de adsorção de CO por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier dos catalisadores (a) Au _w @Pd _{0,2} /TiO ₂ e (b) Au _w /TiO ₂	50

Figura 9. (a) Espectro de EDS; (b) imagem de HAADF-STEM do catalisador $\text{Au}_w\text{@Pd}_{0,2}/\text{TiO}_2$; (c) e (d) mapeamento por EDS do Pd (azul) e Au (amarelo); (e) imagem formada pela sobreposição de (c) e (d).....52

Figura 10. Espectros de FTIR dos catalisadores (a) Au_w/TiO_2 e (b) Au/TiO_2 55

Figura 11. Gráfico diretamente relacionado aos dados da tabela 2; mostra a relação dos valores dos TOF dos catalisadores $\text{Au}_w\text{@Pd}_x/\text{TiO}_2$ e Pd_x/TiO_2 em função das diferentes porcentagens de Pd. TOF dado em mol de substrato convertido por mol de catalisador (total de metal Au+Pd e Pd, para os catalisadores bimetálicos e monometálicos, respectivamente) por hora, determinado pelo consumo de H_2 em tempos iniciais (< 20% conversão).....57

Figura 12. Avaliação da estabilidade catalítica do catalisador $\text{Au}_w\text{@Pd}_1/\text{TiO}_2$ na reação de hidrogenação do ciclohexeno. *Condições reacionais:* 6 bar H_2 , 100 °C, razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{Au+Pd}}$) igual a 6000.....59

Figura 13. Reação de hidrogenação de fenilacetileno utilizando o catalisador $\text{Au@Pd}_x/\text{TiO}_2$ 60

Figura 14. Efeito da adição de Pd sobre o catalisador Au/TiO_2 na reação de semi-hidrogenação de fenilacetileno. *Condições reacionais:* 4 bar de H_2 , 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 24 h, razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{Au+Pd}}$) igual a 1000, diferentes porcentagens de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg de Au/TiO_2 63

Figura 15. Acompanhamento cinético da reação de hidrogenação de fenilacetileno utilizando o catalisador $\text{Au@Pd}_1/\text{TiO}_2$. *Condições reacionais:* 4 bar de H_2 , 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 48 h, razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{Au+Pd}}$) igual a 1000, 1% de Pd em relação ao percentual de Au presente em 100 mg de Au/TiO_2 66

Figura 16. Efeito da adição de Pd sobre o catalisador Au/TiO_2 estabilizado por hexilamina, na reação de hidrogenação de fenilacetileno. *Condições reacionais:* 4 bar de H_2 , 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 24 h, razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{Au+Pd}}$) igual a 1000, diferentes porcentagens de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg de Au/TiO_2 68

Figura 17. Conversão <i>versus</i> seletividade a estireno dos catalisadores Au@Pd _{0,01} /TiO ₂ e Au _c @Pd _{0,01} /TiO ₂ . Condições reacionais: 4 bar de H ₂ , 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 24 h, razão molar (mol _{substrato} /mol _{Au+Pd}) igual a 1000, 1% de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg do suporte.....	70
Figura 18. Estrutura química tridimensional (3D) da oleilamina.....	73
Figura 19. Esquema do mecanismo proposto para explicar a perda da seletividade a estireno ao extrapolar o ideal da concentração de OAm no meio reacional.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Testes iniciais das reações de hidrogenação do ciclohexeno.....	53
Tabela 2. Hidrogenação de ciclohexeno por catalisadores $Au_w@Pd_x/TiO_2$ e Pd_x/TiO_2 , onde x é a relação em mol de Pd calculada em função do total de Au presente no suporte.....	56
Tabela 3. Testes em branco e com os catalisadores monometálicos na reação de hidrogenação de fenilacetileno.....	61
Tabela 4. Teste de solventes na reação de hidrogenação de fenilacetileno utilizando o catalisador $Au@Pd_{0,01}/TiO_2$	62
Tabela 5. Relação da seletividade a estireno na reação de hidrogenação do fenilacetileno em função da adição de amina ao catalisador $Au_c@Pd_{0,01}/TiO_2$	72
Tabela 6. Hidrogenação de alquinos utilizando o catalisador $Au@Pd_{0,01}/TiO_2$ que apresentou o melhor desempenho na reação de semi-hidrogenação do fenilacetileno.....	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CATÁLISE	17
1.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	18
1.3 O OURO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA	19
1.3.1 O ouro em hidrogenações catalíticas	22
1.4 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	24
1.5 CATALISADORES BIMETÁLICOS	26
1.5.1 Nanopartículas bimetálicos AuPd em reações de hidrogenação catalítica.....	29
1.5.1.1 <i>Reação de semi-hidrogenação de alquinos utilizando catalisadores AuPd.....</i>	<i>29</i>
2 OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVO GERAL	33
2.1.1 Objetivos Específicos.....	33
3 PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1 MATERIAIS.....	34
3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	34
3.2.1 Síntese e imobilização das nanopartículas de Au	34
3.2.2 Calcinação de amostra do catalisador Au/TiO₂.....	36
3.2.3 Síntese e imobilização das nanopartículas de Pd.....	36
3.2.4 Síntese dos catalisadores bimetálicos Au@Pd_x/TiO₂ e Au_w@Pd_x/TiO₂.....	37
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	38
3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão	38
3.3.2 Espectroscopia de absorção atômica.....	38

3.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho.....	39
3.3.4	Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier	39
3.3.5	Espectroscopia na região do UV-Vis.....	40
3.3.6	Difração de raios X em pó	40
3.3.7	Cromatografia gasosa	40
3.4	ATIVIDADE CATALÍTICA.....	41
3.4.1	Hidrogenação de ciclohexeno	41
3.4.2	Hidrogenação de alquinos	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Au _w /TiO ₂ e Au/TiO ₂	43
4.1.1	Tratamento térmico do catalisador Au/TiO ₂	47
4.1.2	Catalisador Au/TiO ₂ estabilizado pela hexilamina.....	47
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Au _w @Pd _x /TiO ₂	49
4.2.1	Estudo da superfície dos catalisadores.....	49
4.2.2	Estudo da morfologia e composição dos catalisadores	51
4.3	ESTUDOS CATALÍTICOS INICIAIS EM HIDROGENAÇÃO DE ALQUENOS.....	52
4.4	ESTUDO DA SELETIVIDADE NA HIDROGENAÇÃO DE ALQUINOS..	59
4.4.1	Hidrogenação do fenilacetileno	59
4.4.2	Hidrogenação de fenilacetileno utilizando os catalisadores Au _c /TiO ₂ e Au _c @Pd _{0,01} /TiO ₂	69
4.4.3	Escopo reacional	74
5	CONCLUSÃO	78
6	REFERÊNCIAS.....	80
	SÚMULA CURRICULAR	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 CATÁLISE

Desde a antiguidade, reações catalíticas vêm sendo exploradas. Naquele tempo, sem uma maior compreensão acerca dos fenômenos envolvidos, foram desenvolvidos os processos de fermentação do açúcar em etanol e a conversão de etanol em ácido acético, ambas catalisadas por enzimas. Apenas no século XIX que se iniciou o desenvolvimento científico sistemático da catálise.¹ A fim de explicar o que ocorria em várias reações de decomposição e transformação, em 1836, Berzelius introduziu o termo "catálise", ao assumir que além da afinidade, que era conhecida quimicamente como uma força motriz, havia uma nova força operante, a "força catalítica", com propriedades que podem afetar as transformações, exercendo sobre outros corpos uma ação que é muito diferente da afinidade química.²

Em 1895, Ostwald definiu catalisador como uma "substância que acelera uma reação química, sem afetar a posição do equilíbrio", definição que permanece inalterada. De maneira geral, um catalisador aumenta a velocidade de uma reação química ao fornecer um novo caminho com menor energia de ativação para que esta ocorra, sem que seja consumido no processo. Além de acelerar as reações, os catalisadores podem influenciar no controle da seletividade. Isto significa que dependendo do sistema catalítico utilizado podemos obter produtos completamente diferentes. Industrialmente, este controle de reação alvo é muitas vezes mais importante do que a atividade catalítica, permitindo o acesso a inúmeros processos que não seriam economicamente viáveis sem o emprego dos mais diversos tipos de catalisadores.^{3,4}

Os catalisadores são divididos em dois principais grupos, os de natureza homogênea onde o catalisador e o substrato se encontram na mesma fase, sendo geralmente reações em fase líquida, e os de natureza heterogênea, onde o catalisador e o substrato estão em fases diferentes, nestes geralmente os catalisadores são sólidos e a reação ocorre na interface entre as fases envolvidas no processo. Porém, quer seja utilizando um catalisador homogêneo ou heterogêneo, a catálise é basicamente um fenômeno molecular, pois envolve a transformação química de moléculas em outras moléculas. No início do século XXI, embora muitas tentativas tenham sido feitas para apagar completamente a lacuna existente entre esses dois importantes campos da química, elas ainda pertencem a diferentes comunidades científicas: a catálise homogênea está conectada à química organometálica molecular e a catálise heterogênea mais atrelada à ciência de superfície e à química do estado sólido.⁵

1.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA

A maior parte dos processos catalíticos industriais são realizados via catálise heterogênea devido à facilidade de separação da mistura reacional e reutilização do catalisador. Os catalisadores heterogêneos tem a vantagem de serem robustos, porém processos que necessitam de altas temperaturas e pressões, e que possuem baixa seletividade podem ser desvatajosos. Tornar estes catalisadores ativos, seletivos e energeticamente eficientes é fundamental para um futuro sustentável, pois estes estão no centro das indústrias químicas e de energia.⁶ Dentre as reações realizadas por meio da catálise heterogênea, a hidrogenação é a mais amplamente utilizada em quase todos os campos da indústria química, sendo definida pela adição de H_2 a uma molécula em uma reação de redução.⁷ Após o Prêmio Nobel de

Química de 1912, recebido por Sabatier, pelo trabalho de hidrogenação de alquenos utilizando catalisadores de níquel, esta aplicação ganhou destaque e desde então um grande número de catalisadores metálicos passaram a ser explorados, sendo os metais do grupo da platina (Rh, Pt, Pd) e Ni os mais utilizados, em função das baixas barreiras de dissociação para o H_2 em suas superfícies.⁸

Catalisadores constituídos por nanopartículas metálicas tem recebido atenção no campo da catálise heterogênea. Tanto a forma quanto o tamanho das nanopartículas metálicas estão diretamente associados as suas propriedades catalíticas. A maioria das reações ocorre na superfície do catalisador, portanto com a diminuição do tamanho das partículas é esperado um aumento da atividade catalítica em função do aumento da área de superfície metálica. Os átomos que se encontram na superfície das partículas estão expostos a um ambiente químico diferente dos átomos que estão em seu interior. Os da superfície possuem número de coordenação menores, que os tornam termodinamicamente instáveis e altamente energéticos, e assim mais capazes de realizar interações químicas.⁹

1.3 O OURO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Por muitos anos, acreditou-se que o ouro era inativo como catalisador uma vez que na sua forma bulk apresenta uma alta barreira energética para adsorver e dissociar moléculas reagentes típicas como oxigênio e hidrogênio molecular. Apesar disso, vários estudos foram realizados na década de 1970 para avaliar o potencial do ouro na catálise heterogênea. Bond e colaboradores demonstraram o ouro atuando como catalisador em reações de hidrogenação, fornecendo a primeira evidência real para o poder do ouro no estado nanoparticulado.¹⁰⁻¹² Ainda na mesma

década, foram realizados estudos voltados para a desidrogenação oxidativa,¹³ bem como troca de hidrogênio,¹⁴ porém os catalisadores de ouro apresentaram desempenhos bem inferiores quando comparados aos catalisadores de platina e paládio bem estabelecidos e, portanto, não foram investigados como uma alternativa prática.¹⁵ Entretanto, na década de 80, Hutchings¹⁶⁻¹⁸ demonstrou que o cloreto de ouro suportado era o catalisador mais eficaz para a hidrocloração do acetileno. Enquanto Haruta e colaboradores,^{19,20} descobriram que nanopartículas de ouro de diâmetro entre 3–5 nm, quando suportadas, se mostravam altamente ativas para oxidação de CO a CO₂ à temperatura ambiente, bem como a temperaturas muito baixas. As espécies de ouro cataliticamente ativas,²¹ apresentavam dimensões menores que 10 nm. Estudos mais detalhados foram capazes de demonstrar que a atividade catalítica estava intimamente relacionada não só ao tamanho das nanopartículas de ouro presentes nos catalisadores, mas também ao perímetro de contato ouro-suporte catalítico.²²⁻²⁴

Assim, nas últimas duas décadas um grande número de trabalhos envolvendo catálise por nanopartículas de ouro começou a surgir na literatura, envolvendo diversos tipos de reações.^{25,26} A epoxidação de alcenos é realizada industrialmente através de processos que utilizam cloridrina e hidroperóxido,²⁷ havendo uma demanda urgente para a criação de processos mais limpos, evitando a dependência de cloro. Catalisadores de ouro suportados são capazes de promover a epoxidação de alcenos por oxigênio quando na presença de um redutor como o hidrogênio.^{21,27,28}

A oxidação seletiva de álcoois para aldeídos, cetonas e ésteres é um processo especialmente importante para a síntese de intermediários altamente valiosos.²⁹ Nanopartículas de ouro suportadas podem ser catalisadores efetivos para

a oxidação de álcoois, incluindo dióis.³⁰⁻³⁴ A presença de base, que retira o primeiro hidrogênio do álcool é considerada essencial para a atividade de catalisadores de ouro.^{31,35} Estes também têm sido usados na oxidação de açúcares, como glicose para obtenção de ácido glicônico,^{36,37} em reações de oxidação de polióis como o glicerol,^{38,39} na oxidação de amino álcoois a amino ácidos,⁴⁰ na oxidação de aminas a iminas.⁴¹⁻⁴³ Nanopartículas de Au/Al₂O₃ apresentam elevadas conversões e seletividades para reações de oxidação parcial do glicerol.⁴⁴ Outro exemplo é a oxidação seletiva de ligações C-H de carbonos primários.⁴⁵ As nanopartículas de ouro suportadas em peneiras moleculares octaédricas (Au/OMS-2) apresentam rendimentos moderados a altos em reações de aminação desidrogenativa de aldeídos insaturados para enaminonas.⁴⁶ Catalisadores de Au/TiO₂ são muito ativos para reações de hidrogenação de anidrido succínico (SAN) para γ -butirolactona (GBL) um reagente importante para a síntese de pirrolidona e seus derivados, obtendo-se conversões de 99% e seletividade de 80%.⁴⁷ Nanopartículas de ouro suportados em céria nanométrica (Au/CeO₂) são eficientes em reações de acoplamento catalítico de alcino, um aldeído e uma amina por ativação de C–H, envolvendo etapas de desidrogenação para obtenção de álcool, aldeído e de hidretos de ouro, condensação entre amina e aldeído para obter uma imina e hidrogenação da imina resultante pelos hidretos de ouro formadas na superfície do catalisador.⁴⁷

1.3.1 O ouro em hidrogenações catalíticas

O uso de catalisadores de ouro em reações de hidrogenação tem despertado bastante interesse nos últimos anos devido à elevada seletividade apresentada quando múltiplos grupos funcionais estão presentes, proporcionando uma síntese química mais limpa, eficiente energeticamente, além da minimização de resíduos.⁴⁸ O modo de interação do hidrogênio com o ouro é significativo na compreensão de como a molécula de hidrogênio é ativada/dissociada nesses catalisadores. Como já mencionado, o ouro bulk tem uma capacidade limitada de adsorver e dissociar o hidrogênio molecular em comparação com os metais do grupo da platina, fato que veio a restringir o seu uso em reações envolvendo a dissociação do H_2 .^{15,49} Estudos teóricos realizados por Hammer e Norskov (1995), acerca da dissociação de H_2 sobre Au(111), indicaram que dois fatores estão intimamente relacionados à sua nobreza, o alto grau de preenchimento dos estados antiligantes na adsorção e a sobreposição de orbital com o adsorbato. Ambos levam a uma fraca interação adsorbato–metal, além de uma alta barreira energética para dissociação.⁵⁰

De maneira geral, quanto mais perto está a energia do orbital d em relação ao nível de Fermi, mais fortes são as interações entre o metal e a molécula adsorvida. Quando os reagentes adsorvem em superfícies metálicas, eles interagem com a banda d do metal e formam orbitais ligantes e antiligantes. Quando os orbitais ligantes estão posicionados abaixo do nível de Fermi e os antiligantes estão acima e desocupados, ocorre a quimissorção. Porém, se os orbitais antiligantes estiverem abaixo do nível de Fermi, eles estarão preenchidos e não ocorrerá a ligação do adsorbato.⁵¹ Dessa forma, devido ao fato da energia da banda d do ouro estar muito abaixo do nível de Fermi, na sua forma bulk ele não é um bom catalisador, porém,

diminuindo as dimensões do metal a escalas nanométricas,⁵² há um aumento no número de sítios de baixa coordenação presentes nos cantos e bordas, que proporcionam uma maior reatividade.

Através de estudos utilizando catalisadores Au/Al₂O₃ com partículas de Au de diferentes tamanhos (1–10 nm),^{52,53} foi concluído que a absorção dissociativa do H₂ ocorre apenas nos cantos e bordas do ouro suportado. Os átomos de ouro nos cantos e bordas têm um baixo número de coordenação em comparação com os átomos da face e, portanto, esses átomos são capazes de interagir mais facilmente com adsorbatos.⁵⁴

Diante destes fatos, muitos estudos têm sido relatados nos últimos anos sobre a eficácia de nanopartículas de ouro suportadas para reações de hidrogenação seletivas de moléculas orgânicas multifuncionais, tais como, na redução de compostos carbonílicos α,β -insaturados,^{55,56} nitrocompostos,⁵⁷ alcadienos,⁵⁸ quinolinas,⁵⁹ semi-hidrogenação de alquinos,^{60,61} entre outras. Porém, além de torná-las nanoestruturadas, fatores como a forma das partículas, funcionalização da superfície (que pode ocorrer através da adição de ligantes ou estabilizantes no momento da síntese ou posteriormente), interação metal-suporte, além da adição de um segundo metal, quando utilizados, podem interferir diretamente no desempenho catalítico das nanopartículas, podendo despertar novas reatividades e/ou seletividades.

Neste trabalho, iremos voltar nossa atenção para a influência de dois desses fatores determinantes nas propriedades catalíticas: a funcionalização da superfície e a adição de um segundo metal.

1.4 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Devido ao interesse na obtenção de partículas de ouro cataliticamente ativas, nas últimas duas décadas ocorreram progressos significativos no desenvolvimento da síntese úmida de nanopartículas de Au monodispersas com tamanhos menores que 10 nm.⁶² Nos métodos desenvolvidos, a escolha do solvente, temperatura, agente redutor e ligantes utilizados são determinantes no controle do crescimento e da forma desejada,⁶³⁻⁶⁵ em muitos casos, a variação de alguns desses parâmetros pode resultar em uma grande mudança no tamanho e na qualidade das nanopartículas obtidas.⁶⁶

A alta energia de superfície das nanopartículas⁶⁷ e consequentemente sua tendência à aglomeração dificultam seu preparo em alta concentração. Isto pode ser controlado com o uso de estabilizantes, os quais adsorvem na superfície das nanopartículas, impedindo o crescimento descontrolado. Dependendo do estabilizante utilizado, o processo de estabilização de nanopartículas pode ocorrer através de efeitos estéricos, baseados na repulsão estérica entre moléculas ou íons adsorvidos em partículas vizinhas, sendo o tamanho e a natureza química dessas moléculas determinantes no grau de estabilização; e efeitos eletrostáticos, onde a estabilização se dá pela presença da força eletrostática repulsiva experimentada pelas nanopartículas quando estão rodeadas por cargas elétricas da mesma natureza (figura 1a).⁶⁸ Uma revisão realizada por nosso grupo de pesquisa apresenta os ligantes mais frequentemente utilizados na síntese de NPs coloidais para aplicações catalíticas (figura 1b). Em relação às nanopartículas de ouro, devido à elevada força de ligação do átomo de enxofre ao metal, organotióis são os ligantes mais frequentemente utilizados como estabilizantes nas sínteses dessas nanopartículas de tamanho controlado. A força de ligação do ligante à partícula afeta

em alguns átomos ativos da superfície, que poderiam levar à obtenção de produtos indesejados.⁷³

1.5 CATALISADORES BIMETÁLICOS

Devido às propriedades únicas apresentadas pelos catalisadores bimetálicos, a adição de um segundo metal a nanopartículas de Au tem despertado bastante interesse em várias áreas tecnológicas, incluindo a catálise. Estudos têm demonstrado que através da combinação de dois metais, o desempenho catalítico pode ser melhorado.^{74,75} A incorporação de um segundo metal proporciona mudanças na estrutura atômica e eletrônica das nanopartículas que, muitas vezes, apresentam propriedades catalíticas superiores em comparação aos seus homólogos monometálicos.⁷⁶ A adição de um segundo metal é capaz de romper limitações associadas aos dois metais individuais constituintes. Fenômenos como modificações geométricas, transferência de carga entre os dois metais, maior estabilidade através da inibição da sinterização, efeitos bifuncionais e efeitos sinérgicos, onde nestes últimos, ambos os metais são partes necessárias de um sítio catalítico no mecanismo reacional,^{74,77} melhoram a atividade catalítica e criam um novo caminho de reação levando a uma seletividade distinta.⁷⁸

Existem muitas aplicações em potencial para nanopartículas bimetálicas na área da catálise.⁷⁹⁻⁸¹ Os estudos sobre a atividade de catalisadores bimetálicos foram iniciados pela Exxon Research and Engineering Company, no início dos anos 60; porém o termo “cluster bimetalico” foi primeiramente utilizado por John H. Sinfelt em 1980 a fim de nomear um catalisador contendo partículas metálicas dispersas, suportado em sílica e alumina.⁸²

A combinação de dois metais pode gerar nanopartículas bimetálicas com diferentes estruturas e distribuição dos domínios metálicos (figura 2) que podem ser categorizadas em dois grupos principais: ligas homogêneas e fases segregadas, por exemplo, caroço-casca (mais comumente utilizado o nome em inglês, core-shell). Em estruturas tipo ligas (AB), os metais constituintes se encontram misturados ordenada ou aleatoriamente no material. Entretanto, as partículas do tipo core-shell ($A_{\text{core}}@B_{\text{shell}}$) são compostas por um núcleo de um determinado metal e uma casca de revestimento de outro metal.⁸³ A maneira na qual as nanopartículas bimetálicas são estruturadas é estritamente dependente das forças de ligação entre os metais constituintes, das energias superficiais dos metais na forma bulk, dos tamanhos atômicos, bem como do método e condições de preparação ou tratamentos posteriores.

Figura 2. Principais grupos de estruturas de nanopartículas bimetálicas: (a) ligas; (b) core-shell.

Estruturas tipo ligas são favorecidas quando ligações heteronucleares (A-B) são mais fortes que ligações homonucleares (A-A e B-B), assim como, quando os tamanhos dos átomos dos elementos são similares entre si, porém quando estes possuem tamanhos consideravelmente diferentes um do outro formam estruturas segregadas.⁸⁴ Em relação às energias superficiais dos metais na forma bulk, o metal

com menor energia superficial é mais susceptível a migrar para a superfície, propiciando a formação de estruturas do tipo core-shell.⁸³

Em relação aos métodos químicos para a preparação de nanopartículas bimetálicas, pode-se destacar dois mais gerais: corredução e redução sucessiva, que podem gerar diferentes possibilidades estruturais. A estratégia da corredução utiliza a redução simultânea de dois sais metálicos na presença de agentes estabilizantes, e as nanopartículas sintetizadas tipicamente apresentam uma estrutura do tipo liga, se os dois metais são reduzidos em velocidades similares. A estratégia da redução sucessiva é um método eficiente de preparar estruturas do tipo core-shell, já que o metal que é reduzido primeiro forma o centro e o segundo metal é depositado na superfície das nanopartículas pré-formadas para formar a casca.⁷⁹

Estudos de catalisadores bimetálicos com estrutura core-shell são ainda escassos na literatura, que tem sido mais restritos ao estudo de ligas bimetálicas com diferentes proporções dos dois metais.⁸⁵ As partículas do tipo core-shell apresentam uma série de vantagens em relação às do tipo liga, pelo fato de que a composição do núcleo e da casca pode variar fornecendo possibilidades fascinantes no desenho de novos catalisadores. O controle da distribuição dos domínios metálicos durante a síntese de nanopartículas core-shell, permite fazer a adição de quantidades sucessivas do segundo metal e com isso estabelecer a melhor relação entre os dois constituintes para alcançar determinadas propriedades como, por exemplo, a seletividade na catálise.

1.5.1 Nanopartículas bimetálicas AuPd em reações de hidrogenação catalítica

A adição de um segundo metal mais ativo sobre nanopartículas de ouro fornece uma alternativa para controlar as propriedades químicas, físicas e catalíticas de catalisadores bimetálicos na busca de catalisadores mais ativos, preservando a seletividade que é uma característica intrínseca dos catalisadores de ouro.⁸⁶ Apesar de apresentarem a desejável seletividade em relação às reações de hidrogenação, devido a alta barreira energética para a dissociação de H_2 ,⁵³ o ouro possui atividade muito mais baixa que os metais clássicos geralmente utilizados em hidrogenações (por exemplo, Pt, Ni, Pd). Dentre os metais do grupo da platina, o Pd tem sido o mais frequentemente combinado ao Au para atuar em reações de hidrogenação catalítica,⁸⁷ pela sua relevância nestas reações que é consequência da sua elevada capacidade de adsorver e dissociar o hidrogênio molecular.⁸⁸

Nos últimos anos, diversas investigações têm sido realizadas sobre o uso de catalisadores Au-Pd em reações de hidrogenação seletiva, dentre as quais podemos destacar as hidrogenações de alcadienos,^{49,89} nitrocompostos,^{90,91} ligações C-C insaturadas em compostos aromáticos,⁹² aldeídos α,β -insaturados,⁹³ síntese de H_2O_2 através da redução de O_2 ,⁹⁴ além da semi-hidrogenação de alquinos.^{95,96} Em todos os casos, os catalisadores bimetálicos apresentaram desempenhos catalíticos superiores nas respectivas reações quando comparados aos seus homólogos monometálicos.

1.5.1.1 *Reação de semi-hidrogenação de alquinos utilizando catalisadores AuPd*

A semi-hidrogenação de alquinos é uma ferramenta poderosa para a síntese de alquenos-Z, que nos últimos anos tem recebido uma atenção particular devido a

sua relevância industrial,⁹⁷ tais como na indústria de lubrificantes, compostos bioativos, cosméticos, produção de margarina, flavorizantes e produtos farmacêuticos.^{98,99} Embora haja um número eficiente de sistemas catalíticos homogêneos para este tipo de reação,^{100,101} o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo altamente ativo e seletivo seria altamente desejável do ponto de vista da síntese orgânica e do interesse industrial como uma alternativa ao uso do catalisador de Pd-Lindlar (Pd/CaCO₃ dopado com sais de Pb), geralmente utilizado nestas transformações.¹⁰² Este apresenta várias desvantagens tais como a alta toxicidade das espécies de Pb, baixa seletividade a alcenos, além da desativação catalítica.¹⁰³

Assim, várias investigações têm sido realizadas buscando o desenvolvimento de catalisadores sem chumbo, aplicáveis na hidrogenação seletiva de alquinos, dentre os quais têm se destacado os catalisadores bimetálicos Au-Pd.^{104,105} É sabido que a escolha dos materiais constituintes em um catalisador bimetálico é fortemente dependente das finalidades do uso e aplicação.¹⁰⁶ Ao observar o comportamento desses metais quando utilizados em suas formas monometálicas, especialmente nessa reação, podemos destacar que os catalisadores de ouro apresentam elevada seletividade, porém como já mencionado, conversões muito baixas¹⁰⁷ em função da alta barreira energética para a dissociação de H₂ que estes apresentam.⁵³ Em contrapartida, catalisadores de paládio são altamente ativos,^{108,109} porém, apresentam baixa seletividade levando à hidrogenação total de alquinos a alcanos. Uma das razões para a baixa seletividade do paládio está relacionada à adsorção exotérmica de ambas as ligações C=C e C≡C em sua superfície. Em contraste, apenas as ligações C≡C são adsorvidas e ativadas em nanopartículas de

ouro, assim, moléculas contendo ligações C=C desorvem da superfície do catalisador, e apenas ligações triplas podem ser hidrogenadas.¹¹⁰

Dessa forma, considerando as propriedades de ambos catalisadores monometálicos, a interação entre Au e Pd é considerada benéfica no ponto de vista do controle da atividade e seletividade na semi-hidrogenação de alquinos. Fato que despertou o interesse no uso de catalisadores bimetálicos AuPd, sendo este utilizado predominantemente na forma de ligas nesta reação. Pei e colaboradores (2014),¹¹¹ investigaram o efeito da adição de Pd sobre catalisadores Au/SiO₂ em diferentes razões Au/Pd na hidrogenação de acetileno em excesso de etileno. O catalisador monometálico Au/SiO₂ apresentou uma conversão >20% e seletividade a etileno de aproximadamente 100%. Ao adicionar quantidades traços de Pd ao catalisador monometálico de ouro, formando a liga AuPd_{0,01}/SiO₂, houve um aumento na atividade catalítica atingindo mais de 85% de conversão, porém a seletividade não foi preservada e diminuiu para 56,4%. O catalisador monometálico Pd/SiO₂ com uma carga similar de Pd, apresentou seletividade menor que o bimetálico.

Ao utilizar catalisadores bimetálicos Au@AuPd, Li *et al.* (2018),¹¹² demonstraram que a formação de liga de AuPd na superfície do catalisador pode alterar significativamente a atividade e seletividade do catalisador bimetálico. O nanocatalisador Au@AuPd com uma razão superficial Pd/Au de 1:4 alcançou uma seletividade na semi-hidrogenação de 2-metil-3-buten-2-ol igual a 98,9% com uma conversão de 98,2%.

Estudos preliminares em nosso grupo de pesquisa investigaram a atuação de catalisadores bimetálicos core-shell Au@Pd preparados pela adição de quantidades sucessivas de paládio sobre nanopartículas pré-formadas de ouro, porém, na

oxidação de álcoois.¹¹³ Os estudos realizados apontaram para a necessidade de aproximadamente 10% de paládio em relação à quantidade de ouro para atingir máxima atividade, o que corresponde à formação de cerca de uma camada atômica de paládio sobre ouro. Diante do comportamento apresentado pelos catalisadores Au@Pd nas reações de oxidação e da predominância de estudos utilizando nanopartículas AuPd na forma de ligas na literatura, despertou-se o interesse no entendimento do efeito de composição e, talvez até mais importante, do efeito da distribuição dos domínios metálicos na atividade catalítica de catalisadores Au@Pd ao atuarem em reações de hidrogenação, em especial, na semi-hidrogenação de alquinos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é compreender o efeito da adição de paládio sobre nanopartículas de ouro, atuando como catalisadores em reações de hidrogenação, considerando a influência de ligantes de superfície na atividade e seletividade apresentada pelos catalisadores bimetálicos Au@Pd.

2.1.1 Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolver catalisadores de ouro com partículas de tamanho controlado suportadas em TiO_2 ;
- ✓ Obter catalisadores bimetálicos do tipo core-shell através da adição de paládio sobre nanopartículas de ouro pré-formadas;
- ✓ Comparar os desempenhos dos catalisadores monometálicos e bimetálicos na reação de hidrogenação de ciclohexeno;
- ✓ Investigar o efeito da adição de diferentes porcentagens de paládio sobre catalisadores de ouro na semi-hidrogenação de alquinos;
- ✓ Entender o efeito de ligantes na superfície das nanopartículas na seletividade dos catalisadores bimetálicos;
- ✓ Otimizar os sistemas catalíticos a fim de obter catalisadores mais ativos e seletivos ao produto desejado.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Todos os reagentes foram obtidos com alto grau de pureza e utilizados sem purificação. Dentre os materiais fornecidos pela Sigma-Aldrich estão o ácido tetracloroáurico (solução aquosa 30% m/m), acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), tolueno, tetralina, terc-butilaminoborano (TBAB), óxido de titânio (anatase 99,7% – CAS: 1317-70-0), ciclohexeno, fenilacetileno e os demais alquinos testados. Os solventes empregados no preparo das análises e nas sínteses dos catalisadores foram comprados na Labsynth, com exceção do tolueno, mencionado anteriormente. Todos os gases necessários para o funcionamento dos equipamentos analíticos (argônio, ar sintético, acetileno, N_2 , CO) e empregado nas reações (H_2), foram adquiridos na forma ultra pura da empresa Gama Gases. Para um maior controle da distribuição do tamanho das partículas, deve ser utilizada nas sínteses das nanopartículas a oleilamina (80-90%) – ACROS Organics.

3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

3.2.1 Síntese e imobilização das nanopartículas de Au

Para a síntese das nanopartículas de Au foi utilizado um método baseado na literatura⁶⁶ e na experiência em nosso grupo de pesquisa. Nanopartículas de tamanhos médios de aproximadamente 2 nm e 10 nm foram obtidas de preparações realizadas a 40 °C e 0 °C, respectivamente. Em cada preparação, misturou-se 10 mL de tetralina a 287,4 mg do precursor metálico (HAuCl_4 30%), esperou-se agitar a mistura por um minuto sob fluxo de N_2 e em seguida foi adicionado 10 mL de

oleilamina (OAm). A solução foi colocada para agitar em um banho de silicone por 10 minutos sob a temperatura apropriada para cada síntese dos diferentes tamanhos das nanopartículas e fluxo de N_2 . Em seguida, uma solução redutora contendo 0,5 mmol de terc-butilaminoborano (TBAB), 1 mL de tetralina e 1 mL de OAm, foi injetada na solução. Após 1 h de reação e formação das nanopartículas uma pequena parte da solução foi retirada, lavada 4 vezes com acetona e redispersas em hexano, sendo destinada às técnicas de caracterização. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, foram adicionados 100 mL de acetona às nanopartículas pré-formadas e 1 g de TiO_2 , utilizado como o suporte das nanopartículas, deixando sob agitação por uma noite. Após suportadas as nanopartículas foram lavadas 4 vezes com acetona e secas a vácuo por 2 h, estas foram denominadas Au/ TiO_2 .

Catalisadores análogos, porém com uma etapa de purificação das nanopartículas antes da impregnação no suporte, foram sintetizados e denominados Au_w/TiO_2 . Neste caso, ainda utilizando o mesmo método de síntese, após a etapa em que a mistura atingiu a temperatura ambiente, as nanopartículas foram lavadas com acetona para retirada do excesso da OAm, utilizada como surfactante na síntese. O procedimento de dispersão em acetona e centrifugação (8000 rpm, 8 min) foi repetido 4 vezes. Em seguida, adicionou-se 100 mL de acetona às nanopartículas e 1 g de TiO_2 , sendo a mistura deixada em agitação por uma noite. As nanopartículas depois de suportadas foram lavadas mais 2 vezes com acetona e secas a vácuo.

3.2.2 Calcinação de amostra do catalisador Au/TiO₂

O catalisador Au/TiO₂ foi calcinado em atmosfera de N₂ à temperatura de 380 °C por 8 h. Foram adicionados em um cadinho 500 mg do catalisador Au/TiO₂ e transferidos para uma mufla (EDG 3P-S-EDG Equipamentos) programada com uma rampa de 8 °C min⁻¹, até alcançar 380 °C e manter esta temperatura por 8 h. Após o tratamento térmico e resfriamento da mufla até 100 °C, a amostra nomeada Au_c/TiO₂, foi devidamente transferida para um recipiente próprio.

3.2.3 Síntese e imobilização das nanopartículas de Pd

Foram sintetizados catalisadores monometálicos de Pd/TiO₂ com porcentagens do metal variando de 2 a 100 mol% em relação ao total de ouro presente nos catalisadores monometálicos Au_w/TiO₂, para estudos de comparação. Para isto, foram adicionadas quantidades calculadas de uma solução de Pd(OAc)₂ em tolueno ($1,68 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) referentes a cada porcentagem de Pd em um reator Fischer-Porter contendo 25 mg de TiO₂, sendo posteriormente pressurizados a 6 bar de H₂, submetidos a 100 °C sob agitação durante 30 minutos. Todas as sínteses desses catalisadores Pd/TiO₂ foram realizadas no mesmo reator e imediatamente antes das reações catalíticas nas quais eles foram empregados.

Também foi sintetizado um catalisador Pd/TiO₂ análogo ao catalisador monometálico Au/TiO₂ estabilizado por oleilamina (OAm), baseado na literatura.¹¹⁴ Nesta síntese, pesou-se 57 mg do precursor metálico (Pd(OAc)₂), que sob fluxo de nitrogênio foi misturado a 15 mL de OAm. A solução formada foi aquecida por 10 minutos a 60 °C resultando em uma solução quase incolor. Em seguida, foi injetada

uma solução contendo 300 mg de TBAB dissolvidos em 4 mL de OAm, e a solução passou a apresentar uma coloração cinza. A temperatura foi aumentada para 90 °C e mantida durante 60 minutos. Posteriormente, após a mistura resfriar até a temperatura ambiente foram adicionados 100 mL de acetona e 1 g de TiO₂ às nanopartículas pré-formadas e o sistema foi deixado sob agitação por uma noite. Depois de suportadas, as nanopartículas foram lavadas 4 vezes com acetona e secas a vácuo.

3.2.4 Síntese dos catalisadores bimetálicos Au@Pd_x/TiO₂ e Au_w@Pd_x/TiO₂

Os catalisadores bimetálicos de ouro e paládio foram preparados conforme a metodologia descrita por Silva *et al.* (2014)¹¹³ através da adição de diferentes quantidades de Pd sobre os catalisadores monometálicos (Au_w/TiO₂ e Au/TiO₂). Adicionou-se quantidades calculadas de uma solução de Pd(OAc)₂ em tolueno ($1,68 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) para cada proporção de Pd desejada em um reator Fischer-Porter, contendo 25 mg dos catalisadores Au/TiO₂ ou Au_w/TiO₂, previamente sintetizados. O reator foi purgado cinco vezes com H₂ e então pressurizado a 6 bar, permanecendo durante 30 minutos sob agitação e à temperatura de 100 °C. Os catalisadores foram nomeados Au_w@Pd_x/TiO₂ e Au@Pd_x/TiO₂, onde x é a relação em mol de paládio em função do total de ouro presente no catalisador. Assim, os catalisadores Au@Pd_{0,01}/TiO₂ e Au@Pd_{0,1}/TiO₂, por exemplo, apresentam 1 e 10 mol% de Pd em relação à quantidade de Au presente no suporte, respectivamente.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS) foram realizadas no Instituto de Química (IQ-USP) em um microscópio MET JEOL JEM 2100 operando a 200 kV. As amostras para microscopia, suportadas ou não, foram preparadas colocando uma gota contendo uma suspensão dos catalisadores em álcool isopropílico sobre uma grade de cobre de 200 mesh revestida com Formvar e carbono (Ted Pella).

As análises de microscopia em modo HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscope) foram realizadas em colaboração com o Dr. Érico Teixeira-Neto (LNNano, Campinas, SP). Imagens em HAADF se baseiam na aquisição de elétrons espalhados em ângulos bem maiores, que estão associados às interações de elétrons perto do núcleo dos átomos dentro do material, sendo capazes de fornecer informações químicas e estruturais com resolução atômica.¹¹⁵

Para determinar o tamanho das partículas, foram contadas em torno de 300 partículas com o auxílio do programa Image Pro Plus 5.1 e os dados submetidos a tratamento para obtenção dos histogramas de distribuição de tamanho no programa Origin 8.0.

3.3.2 Espectroscopia de absorção atômica

As porcentagens de metal nos catalisadores foram determinadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). As análises foram

realizadas em um espectrômetro de absorção atômica da marca Shimadzu AA-6300. A técnica de FAAS foi utilizada na quantificação de Au e Pd no suporte catalítico. Para a construção das curvas de calibração foram utilizados padrões para absorção atômica obtidos da Sigma-Aldrich. As curvas de calibração foram construídas separadamente para cada metal, variando de 0 a 20 ppm. Para a abertura das amostras foram utilizados 15 mg dos catalisadores, adicionados 8 mL de água régia sob 135 °C de aquecimento por 2 horas. Após resfriamento, as soluções finais foram diluídas para 25 mL, centrifugadas e assim direcionadas às análises.

3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos a fim de determinar a presença ou não da matriz orgânica na superfície do catalisador. Estes compreenderam a região de 4000 a 600 cm^{-1} , sendo coletados usando um espectrômetro Agilent Technologies do modelo Cary 630 FTIR.

3.3.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier

Para medidas de adsorção de CO, realizadas por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier (DRIFT), as amostras foram colocadas em um cadinho de cerâmica acondicionado em uma câmara de aquecimento para infravermelho por reflectancia difusa (DiffusIR, Pike Technologies)) com janela de KBr, acoplada a um espectrofotômetro de FTIR. As amostras foram reduzidas *in situ*, sendo aquecidas até 280 °C com uma rampa de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de H_2 , a temperatura foi mantida por 1 h. Ao serem resfriadas

e atingir a temperatura de 30 °C, foram realizadas as medidas de adsorção e dessorção de CO. O espectrofotômetro utilizado foi da marca Shimadzu modelo IRPrestige-21, na faixa de 3200 a 1500 cm^{-1} , com 64 scans e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.3.5 Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em solução de hexano, em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 mm. O espectrofotômetro utilizado foi da marca Shimadzu, modelo UV-1700.

3.3.6 Difração de raios X em pó

As análises de difração de raios X em pó (DRX) para os catalisadores sintetizados foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ – USP). Foram utilizadas amostras em pó, sendo empregado um difratômetro Rigaku Miniflex com radiação Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) o ângulo 2θ na faixa de 10 a 80° com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 10 s por passo.

3.3.7 Cromatografia gasosa

A análise dos produtos reacionais foi feita em um equipamento da marca Shimadzu, modelo GC-2010, com detector por ionização de chama (CG-FID). A coluna capilar utilizada para analisar os produtos da hidrogenação dos alquinos foi a RTx-Wax (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm). O padrão interno utilizado para os cálculos

das conversões e seletividades através da comparação das áreas dos picos calibrados foi a bifenila.

As condições operacionais para a análise e melhor separação dos produtos foram realizadas utilizando os seguintes parâmetros: temperatura de aquecimento inicial de 40 ° C, temperatura final de 200 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.4 ATIVIDADE CATALÍTICA

A atividade catalítica dos catalisadores foi testada através de reações de hidrogenação, sendo utilizada como modelo para as reações o ciclohexeno e o fenilacetileno. As reações foram realizadas em sistema catalítico em batelada e conduzidas em reatores de vidro tipo Fischer-Porter conectados a um reservatório de gás H₂. A temperatura foi mantida com um banho de óleo em uma chapa de aquecimento conectada a um controlador digital (ETS-D5 IKA). Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (GC-FID) para a determinação das conversões. As conversões e seletividade foram determinadas em condições otimizadas.

3.4.1 Hidrogenação de ciclohexeno

As reações de hidrogenação do ciclohexeno foram realizadas a uma razão molar ($\text{mol}_{\text{ciclohexeno}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$) igual a 6000, sendo adicionados aos reatores volumes de ciclohexeno ajustados de acordo com a quantidade em mol de Au, Pd ou Au+Pd presente em 25 mg do catalisador empregado na reação. O reator foi carregado com 6 bar de hidrogênio, colocado em um banho de silicone a 100°C sob agitação magnética. O progresso das reações foi acompanhado pelo consumo de

hidrogênio dentro do reservatório. Os valores calculados para as *turnover frequency* (TOF), que corresponde ao número de espécies formadas por unidade de tempo, diretamente relacionado ao número total de átomos ou sítios ativos presentes no catalisador, foram obtidos através das curvas de consumo de H₂ nos períodos iniciais pela inclinação da reta traçada em tempos inferiores a 20% de conversão, excluindo os tempos de ativação. Para as reações realizadas com os catalisadores bimetálicos, foram adicionadas quantidades de Pd equivalentes a porcentagens que variaram de 2 a 100% de Pd em relação ao total de Au presente na porção de Au_w/TiO₂ ou Au/TiO₂ empregada.

3.4.2 Hidrogenação de alquinos

Para as reações de hidrogenação de alquinos, após vários testes de otimização das condições, foi escolhida uma razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$) igual a 1000, e adicionados volumes dos substratos que variaram de acordo com a quantidade em mol de Au, Pd ou Au+Pd presente em 25 mg do catalisador. O solvente utilizado na reação foi o tolueno (1 mL), o reator foi pressurizado com 4 bar de H₂, colocado em um banho de silicone a 100°C sob agitação magnética por 24 h. Para as reações realizadas utilizando os catalisadores Au@Pd_x/TiO₂, os valores de x variaram de 0,0025 a 0,04.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Au_w/TiO_2 e Au/TiO_2

A metodologia utilizada para a síntese das nanopartículas de Au^{66} permitiu a obtenção de partículas com morfologia esférica e com tamanho controlado e uniforme. A utilização de oleilamina como estabilizante permitiu a obtenção de um coloide e evitou a aglomeração do material antes da etapa de imobilização no suporte (figura 3a e 3c). As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de Au suportadas (figura 3b e 3e) foram utilizadas na medida do tamanho das partículas, que apresentaram diâmetros médios de $2,5 \pm 0,3$ nm e $10,7 \pm 0,8$ nm (figura 3c e 3f), referentes às partículas de Au presentes nos catalisadores Au_w/TiO_2 sintetizados a 40°C e 0°C , respectivamente, nos quais a imobilização das NPs metálicas no suporte foi realizada após a retirada do excesso do estabilizante (OAm).

O controle do tamanho das partículas depende da temperatura em que o agente redutor (TBAB) é injetado, no momento da sua injeção ocorre a nucleação, observada pela mudança de coloração que se dá de forma imediata na síntese à temperatura de 40°C e um pouco mais lenta à 0°C , isto acontece devido à diminuição da solubilidade do precursor HAuCl_4 na mistura tetralina/OAm a temperaturas menores. Visto que a nucleação consome o precursor metálico, uma menor solubilidade leva a processos lentos de nucleação e crescimento e, consequentemente, uma distribuição de tamanho ligeiramente maior das nanopartículas de Au.

É importante ressaltar que o controle do tamanho foi preservado, sem a aglomeração das nanopartículas de ouro após a imobilização no suporte TiO_2 .

Apesar de uma leve perda de nanopartículas de Au na lavagem da suspensão coloidal para posterior impregnação no suporte, os catalisadores analisados por espectrometria de absorção atômica apresentaram porcentagens mássicas de ouro de 1,91% e 1,68% para as partículas de 2,5 nm e 10,7 nm, respectivamente. Vale ressaltar, que a maior porcentagem de metal no catalisador que apresenta partículas de Au menores é resultado de uma maior interação das partículas metálicas com o suporte, o que favorece a impregnação.

Figura 3. (a) e (d) Imagens de MET das nanopartículas de Au; (b) e (e) imagens de MET dos catalisadores Au_w/TiO₂; (c) e (f) histogramas de distribuição do tamanho das NPs de Au presentes nos catalisadores Au_w/TiO₂. As imagens (a), (b) e (c) correspondem à síntese realizada a 40 °C, enquanto que as (d), (e) e (f) à síntese realizada a 0 °C.

Outro catalisador com nanopartículas de Au sintetizadas à temperatura de 40 °C, nomeado Au/TiO₂, foi preparado com lavagens realizadas após a imobilização das nanopartículas no suporte, e dessa forma, ainda com a presença de OAm. Também resultou em partículas de tamanho controlado e uniforme, e quando suportadas se dispuseram bem distribuídas sobre o suporte. Através de imagens obtidas por MET (figura 4b), foi possível calcular o tamanho médio das partículas,

sendo obtido $2,7 \pm 0,3$ nm (figura 4c), que dentro da margem de erro, é equivalente ao tamanho médio calculado do catalisador Au_w/TiO_2 , sintetizado na mesma temperatura. O catalisador Au/TiO_2 , apresentou uma porcentagem mássica de Au medida por espectrometria de absorção atômica igual a 2,17%.

Figura 4. (a) imagem de MET das nanopartículas de Au sintetizadas a 40°C; (b) imagem de MET do catalisador Au/TiO_2 ; (c) histograma de distribuição do tamanho das NPs.

A formação das nanopartículas também foi confirmada pelo aparecimento das bandas de ressonância plasmônica, entre 520 – 530 nm, observadas nos espectros de UV-Vis (figura 5a), sendo que a absorção é mais intensa para as NPs de maior tamanho. Segundo Daniel e Astruc (2004)¹¹⁶, podem ocorrer um aumento na intensidade dos picos e desvio para o vermelho à medida que as NPs se tornam maiores, como resultado do aumento da densidade de elétrons.

Os padrões de difração de raios X (DRX) obtidos após a imobilização das NPs em TiO_2 estão apresentados na figura 5b. Só foi possível observar os picos de difração referentes ao ouro no catalisador Au_w/TiO_2 com partículas de diâmetro médio igual a 10,7 nm. Neste caso, o material mostrou padrões típicos de difração do Au na estrutura cúbica de face centrada (cfc), em $2\theta = 38.21^\circ$, 44.61° , 64.71° e 77.51° , sendo estes atribuídos aos planos Au(111), (200), (220) e (311), respectivamente.¹¹⁷ Os demais picos são referentes ao TiO_2 na forma anatase, no catalisador com tamanho médio de partículas de 2,5 nm, apenas os picos de difração do suporte (TiO_2 anatase) estão presentes.¹¹⁸ Ainda na figura 5b, podemos observar para a síntese a 0°C (linha preta), um aumento na intensidade do pico referente aos planos Au(111) e $\text{TiO}_2(004)$ coincidentes em $2\theta = 38,21^\circ$.

Figura 5. (a) Espectro de UV-vis das NPs de Au; (b) padrões de difração de raios X para as amostras dos catalisadores Au_w/TiO_2 . As cores preta e azul, referem-se aos catalisadores de diâmetro médio iguais a 10,7 e 2,5 nm, respectivamente.

4.1.1 Tratamento térmico do catalisador Au/TiO₂

Parte do catalisador Au/TiO₂, após ser tratado termicamente foi nomeado Au_c/TiO₂. Este foi submetido a análise de MET, observou-se a sinterização das partículas de Au que antes da calcinação, como já mencionado anteriormente (figura 4c), apresentava um o diâmetro médio de $2,7 \pm 0,3$ nm, passando a medir $5,6 \pm 0,7$ nm após o tratamento térmico (figura 6b). Vale salientar que durante tratamentos térmicos é comum ocorrer a sinterização ou a reestruturação das partículas metálicas.⁴⁹ A sinterização das partículas também pode ser explicada pelo fato de que quando livres de surfactantes, os metais nobres nanométricos (por exemplo: Au, Pt e Pd) apresentam altas energias superficiais, ou seja, são termodinamicamente instáveis e tendem a aglomerar em um suporte por amadurecimento Ostwald ou coalescência de partículas.^{119,120}

Figura 6. (a) Imagem de MET do catalisador Au_c/TiO₂; (b) histograma de distribuição do tamanho das NPs de Au, sintetizadas a 40 °C, presentes no catalisador Au_c/TiO₂.

4.1.2 Catalisador Au/TiO₂ estabilizado pela hexilamina

Com o objetivo de estudar o efeito dos estabilizantes, um novo catalisador foi preparado seguindo a metodologia de Peng *et al.* (2008)⁶⁶ modificada através da

substituição da oleilamina, utilizada como estabilizante, pela hexilamina. Ao realizar a análise de MET do catalisador Au/TiO₂ sintetizado com hexilamina (figura 7a) foi possível observar a formação de nanopartículas de Au de diâmetro médio igual a $4,3 \pm 0,4$ nm (figura 7b), sendo estas maiores e não tão uniformes quando comparadas às presentes nos catalisadores sintetizados seguindo a metodologia proposta, sem adaptação. Através de medidas de espectrometria de absorção atômica, foi calculada a porcentagem mássica de Au presente no catalisador, sendo esta igual a 2,4%.

Em particular, embora a OAm e hexilamina apresentem afinidades semelhantes para metais por meio do grupo amino presente em ambas, a morfologia resultante e cristalinidade das nanopartículas produzidas podem ser significativamente diferentes em função do tamanho da cadeia carbônica e da presença da dupla ligação na molécula da OAm. A estrutura local peculiar deste ligante confere uma maior estabilidade às nanopartículas formadas, atuando diretamente nos processos de nucleação e crescimento.^{121,122} Estes resultados sugerem que ao substituir a OAm pela hexilamina, a etapa de crescimento ocorreu de forma bastante rápida mas não homogênea na superfície das sementes de Au nanoparticulado, o que pode ser explicado pela ausência de uma camada protetora compacta quando a OAm é substituída pela hexilamina.

Figura 7. (a) Imagem de MET do catalisador Au/TiO₂, com partículas de Au estabilizadas pela hexilamina; (b) histograma de distribuição do tamanho das NPs.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Au_w@Pd_x/TiO₂

4.2.1 Estudo da superfície dos catalisadores

Medidas de adsorção de CO por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier (DRIFT–CO) têm sido amplamente empregadas para o estudo da superfície de catalisadores. Além da forma em que a molécula de CO pode ser quimissorvida na superfície dos catalisadores, foi possível obter algumas informações acerca da natureza dos seus sítios ativos. A figura 8 apresenta os espectros DRIFT na região de 2150 a 1800 cm⁻¹ das amostras (a) Au_w@Pd_{0,2}/TiO₂, que apresentou a melhor atividade catalítica na reação de hidrogenação do ciclohexeno, e o monometálico (b) Au_w/TiO₂. A faixa de energia selecionada contém os modos de estiramento do CO adsorvido em Au e Pd.¹²³

A presença de uma banda em 2064 cm⁻¹ no espectro do catalisador Au_w/TiO₂ (Figura 8b), que pode ser atribuída ao CO adsorvido de forma linear sobre o Au⁰ é característica do catalisador monometálico.¹²⁴ A mudança na natureza dos sítios metálicos na superfície do catalisador com a adição de Pd ao catalisador Au_w/TiO₂ é

evidenciada no espectro da Figura 8a através do aparecimento de uma banda larga entre os números de onda 2000 e 1800 cm^{-1} , com maior intensidade registrada em 1923 cm^{-1} . A faixa de energia que compreende esta banda, corrobora com estudos reportados na literatura de catalisadores bimetálicos a base de Au e Pd, sendo esta atribuída à adsorção de CO em ponte no Pd^0 ou AuPd .¹²⁵⁻¹²⁸ Vale salientar, que o aumento da ordem de ligação M–CO, leva ao enfraquecimento da ligação C–O, o que consequentemente reflete na diminuição do número de onda no espectro. Podemos também observar, ainda no espectro da Figura 8a, a permanência da banda em 2064 cm^{-1} referente ao CO adsorvido sobre o Au^0 , porém, esta diminui significativamente sua intensidade, o que pode ser entendido como resultado da deposição de Pd sobre sítios de cantos e bordas do Au^0 na superfície do catalisador.¹²⁴

Figura 8. Espectros de adsorção de CO por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier dos catalisadores (a) $\text{Au}_w@Pd_{0.2}/TiO_2$ e (b) Au_w/TiO_2 .

4.2.2 Estudo da morfologia e composição dos catalisadores

A partir dos resultados obtidos através da técnica de HAADF-STEM utilizando o catalisador $\text{Au}_w\text{@Pd}_{0,2}/\text{TiO}_2$ com partículas de Au de diâmetro médio igual a $10,7 \pm 0,8$ nm, foi possível observar mais detalhes acerca da estrutura do nanocatalisador bimetálico que apresentou o melhor desempenho na atividade catalítica na reação de hidrogenação do ciclohexeno. A figura 9 apresenta a distribuição elementar de Pd nas nanopartículas de Au, examinadas por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) combinada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Através do espectro de EDS (figura 9a), a presença de Au e Pd pode mais uma vez ser confirmada pelas energias características dos raios X emitidos, as quais estão de acordo com a literatura,¹²⁹ sendo estas 9,712 e 11,439 keV para o Au ($L\alpha$ e $L\beta$, respectivamente) e 2,838 keV para o Pd ($L\alpha$).

Vale ressaltar, que a faixa de distribuição de Pd é ligeiramente maior que a de Au, indicando claramente a formação de uma estrutura fina de casca (Pd) revestindo um núcleo (Au) na amostra, fato que comprova a formação de uma estrutura do tipo core-shell Au@Pd (figura 9e), corroborando com os resultados obtidos nas medidas de adsorção de CO (DRIFT-CO) e descritas em estudos anteriores.¹¹³

Figura 9. (a) Espectro de EDS; (b) imagem de HAADF-STEM do catalisador $\text{Au}_w\text{@Pd}_{0,2}/\text{TiO}_2$; (c) e (d) mapeamento por EDS do Pd (azul) e Au (amarelo); (e) imagem formada pela sobreposição de (c) e (d).

4.3 ESTUDOS CATALÍTICOS INICIAIS EM HIDROGENAÇÃO DE ALQUENOS

Os catalisadores Au_w/TiO_2 e Au/TiO_2 foram inicialmente utilizados na hidrogenação do ciclohexeno, empregado como substrato modelo para os testes de atividade na hidrogenação de alquenos. Ambos os catalisadores monometálicos de ouro se mostraram inativos (Tabela 1, entradas 2 e 3), não sendo registrado nenhum consumo de gás hidrogênio. Ao serem utilizados os catalisadores bimetálicos

$\text{Au}_w\text{@Pd}_{0,02}/\text{TiO}_2$ e $\text{Au@Pd}_{0,02}/\text{TiO}_2$, observou-se que com a adição de uma pequena quantidade de Pd (2%) em ambos, apenas o catalisador $\text{Au}_w\text{@Pd}_{0,02}/\text{TiO}_2$ se mostrou ativo na hidrogenação do ciclohexeno, apresentando uma conversão superior a 95% e um TOF igual a 3159 h^{-1} (Tabela 1, entrada 5), porém o catalisador $\text{Au@Pd}_{0,02}/\text{TiO}_2$, não apresentou atividade catalítica (Tabela 1, entrada 6); este último não apresentou atividade, detectada pelo consumo de gás H_2 , com a adição de quantidades inferiores a 20% de Pd.

Tabela 1. Testes iniciais das reações de hidrogenação do ciclohexeno.

Entrada	Catalisador	$\mu\text{mol Pd}^a$	$\mu\text{mol Au}^a$	Conversão (%) ^b	TOF (h^{-1})
1	TiO_2	-	-	0	-
2	Au_w/TiO_2	-	2,4	0	-
3	Au/TiO_2	-	2,9	0	-
4	Pd/TiO_2	0,048	-	0	-
5	$\text{Au}_w\text{@Pd}_{0,02}/\text{TiO}_2$	0,048	2,4	> 90	3159
6	$\text{Au@Pd}_{0,02}/\text{TiO}_2$	0,058	2,9	0	-

Condições reacionais: 6 bar de H_2 , 100 °C, razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$) igual a 6000.

^aPresente em 25 mg do catalisador; ^b Determinado por GC, usando bifenila como padrão interno.

Levando em consideração que a diferença entre os catalisadores Au_w/TiO_2 e Au/TiO_2 estaria na presença de uma camada orgânica superficial, foram realizadas análises de FTIR e CHN, a fim de avaliar a presença de material orgânico na superfície do catalisador Au/TiO_2 . Podemos observar alguns picos característicos de estiramentos simétricos e assimétricos C–H provenientes do $C\text{-}sp_3$ aparecendo entre 2750 e 3000 cm^{-1} , um modo de estiramento referente ao C–N em 1400 cm^{-1} , além

da banda atribuída à deformação angular do N–H em 1590 cm^{-1} (figura 10b), que são característicos da oleilamina, presentes no catalisador Au/TiO₂. Porém, este último apresenta um comportamento distinto em relação à oleilamina livre,¹³⁰ fato que pode ser atribuído à adsorção da oleilamina na superfície das nanopartículas por meio da coordenação, levando à restrição de movimentos do ligante.¹³¹ O espectro FTIR do catalisador Au_w/TiO₂ é muito mais limpo nessa mesma região, corroborando que a remoção do ligante antes da imobilização das nanopartículas é eficiente.

A presença da OAm no catalisador Au/TiO₂ é também corroborada pela análise elementar (CHN), a qual demonstrou que 7,77% do catalisador Au/TiO₂ é constituído por carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), e desse total, 79,68%, 14,28%, e 6,04% correspondem ao C, H e N, respectivamente, valores estatisticamente dentro da margem de erro dos valores teóricos calculados para a mesma estrutura orgânica (OAm). Estes resultados, juntamente com os resultados das reações de hidrogenação até aqui investigadas, sugerem que a presença de uma camada orgânica na superfície das nanopartículas pode dificultar/impedir a adsorção do substrato ou a deposição do paládio na superfície do catalisador, limitando a atividade catalítica.^{132,133}

Figura 10. Espectros de FTIR dos catalisadores (a) Au_w/TiO_2 e (b) Au/TiO_2 .

Assim, foram aprofundados os estudos nas reações de hidrogenação do ciclohexeno com os catalisadores $\text{Au}_w@\text{Pd}_x/\text{TiO}_2$, comparando-os aos catalisadores Pd_x/TiO_2 . As quantidades em micromoles de Pd no suporte (TiO_2) em ambos catalisadores monometálicos e bimetálicos foram mantidas iguais com o intuito de melhor avaliar o efeito da adição de um segundo metal na atividade catalítica.

Com base nos resultados apresentados na tabela 2, é possível observar que o catalisador $\text{Au}_w@\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$, que apresenta razão 1:1 (Au:Pd), apresentou uma atividade catalítica inferior à apresentada pelo catalisador monometálico Pd_1/TiO_2 com a mesma quantidade de Pd (Tabela 2, entrada 1). Porém, diminuindo a quantidade do metal mais ativo no catalisador bimetálico, observamos um efeito sinérgico e aumento da atividade catalítica até alcançar um máximo de atividade com 20% de Pd, sendo obtido um TOF igual a 25010 h^{-1} , muito superior ao do

homólogo monometálico $\text{Pd}_{0,2}/\text{TiO}_2$, que demonstrou um TOF igual a 3611 h^{-1} (figura 11). Vale ressaltar que para o catalisador Pd_x/TiO_2 apresentar uma atividade catalítica semelhante à apresentada pelo catalisador $\text{Au}_w@\text{Pd}_{0,2}/\text{TiO}_2$, o monometálico tem que possuir 5 vezes mais paládio que o bimetálico (Tabela 2, entradas 1 e 6). Além disso, os catalisadores Pd_x/TiO_2 com porcentagens mínimas de Pd, diferentemente dos seus respectivos bimetálicos ($\text{Au}_w@\text{Pd}_x/\text{TiO}_2$), não apresentaram atividade catalítica detectada pelo consumo de H_2 .

A partir desses resultados, podemos sugerir que quando utilizamos catalisadores com quantidades relativamente menores de Pd, a presença de sítios de Au e Pd na superfície é significativamente importante para tornar ativos os catalisadores, ressaltando assim, o efeito sinérgico onde os átomos de ambos os metais são partes necessárias de um sítio catalítico e juntos desempenham um papel único no mecanismo reacional.⁷⁴

Tabela 2. Hidrogenação de ciclohexeno por catalisadores $\text{Au}_w@\text{Pd}_x/\text{TiO}_2$ e Pd_x/TiO_2 , onde x é a relação em mol de Pd calculada em função do total de Au presente no suporte.

Entrada	Pd (%)	$\mu\text{mol Au}^a$	$\mu\text{mol Pd}^a$	TOF (h^{-1})	TOF (h^{-1})
				Pd_x/TiO_2	$\text{Au}_w@\text{Pd}_x/\text{TiO}_2$
1	100	2,4	2,4	25080	14590
2	80	2,4	1,92	23404	15196
3	60	2,4	1,44	21907	15792
4	40	2,4	0,96	19725	19856
5	30	2,4	0,72	6450	24026
6	20	2,4	0,48	3611	25010
7	10	2,4	0,24	0	12491
8	8	2,4	0,192	0	8140
9	4	2,4	0,096	0	4538
10	2	2,4	0,048	0	3159

Condições reacionais: Razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{Au+Pd}}$) igual a 6000, 6 bar de H_2 e 100°C .

^aPresente em 25 mg do catalisador.

Figura 11. Gráfico diretamente relacionado aos dados da tabela 2; mostra a relação dos valores dos TOF dos catalisadores $\text{Au}_w\text{@Pd}_x/\text{TiO}_2$ e Pd_x/TiO_2 em função das diferentes porcentagens de Pd. TOF dado em mol de substrato convertido por mol de catalisador (total de metal Au+Pd e Pd, para os catalisadores bimetálicos e monometálicos, respectivamente) por hora, determinado pelo consumo de H_2 em tempos iniciais (< 20% conversão).

O catalisador $\text{Au}_w\text{@Pd}_1/\text{TiO}_2$, que apresenta quantidades iguais de ambos os metais (ver tabela 2, entrada 1), foi então utilizado nos testes de reciclagem. Observações bastante pertinentes puderam ser extraídas das reações de reuso, as análises dos sobrenadantes referentes aos dois primeiros ciclos, realizadas por FAAS, indicaram a ausência de Pd em solução. Nestes, os valores do TOF obtidos foram bem próximos, sendo 14590 h^{-1} e 14800 h^{-1} para o primeiro e segundo ciclo, respectivamente. Porém, em ciclos posteriores foi possível observar um aumento na atividade catalítica, o que inicialmente nos levou a acreditar em uma possível falha dos dados experimentais (figura 12), entretanto, ao realizar análises de FAAS do

catalisador bimetálico após o quinto ciclo catalítico, observou-se que a porcentagem mássica de Pd adicionada sobre o Au diminuiu, possivelmente em função do processo de lixiviamento decorrente das sucessivas lavagens realizadas de um ciclo a outro, demonstrando 1,9% de Au e 0,91% de Pd, o que corresponde a aproximadamente 48% de Pd sobre o total de Au. Levando em consideração os dados da tabela 2, entrada 4, que apresenta o catalisador $\text{Au}_w\text{Pd}_{0,4}/\text{TiO}_2$, o valor do TOF (19856 h^{-1}) é relativamente próximo ao obtido no quinto ciclo catalítico ($\text{TOF} = 18752 \text{ h}^{-1}$).

Apesar da necessidade de estudos mais detalhados do catalisador $\text{Au}_w@\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$ após os diferentes ciclos catalíticos realizados, vale salientar que esses resultados estão intimamente de acordo com os apresentados anteriormente (figura 11), demonstrando um efeito sinérgico, resultado da combinação em determinadas proporções de ambos os metais, impulsionando a atividade catalítica do bimetálico mesmo com a diminuição percentual do metal mais ativo. Outros fatores envolvendo crescimento de tamanho de partículas, limpeza e reestruturação da superfície, que também podem afetar a atividade catalítica, não podem ser descartados nesse momento.

Figura 12. Avaliação da estabilidade catalítica do catalisador Au_w@Pd₁/TiO₂ na reação de hidrogenação do ciclohexeno. *Condições reacionais:* 6 bar H₂, 100°C, razão molar (mol_{substrato}/mol_{Au+Pd}) igual a 6000.

4.4 ESTUDO DA SELETIVIDADE NA HIDROGENAÇÃO DE ALQUINOS

4.4.1 Hidrogenação do fenilacetileno

Levando em consideração a falta de atividade dos catalisadores Au@Pd_x/TiO₂ com pequenas porcentagens de Pd em relação ao total de Au presente no suporte nas reações de hidrogenação de ciclohexeno, estes foram testados em reações de hidrogenação de fenilacetileno (figura 13), utilizado como substrato modelo para estudo da seletividade na reação de semi-hidrogenação de alquinos a alquenos. O motivo do uso desta molécula como modelo se deve a aplicação do estireno na indústria de polímeros, sendo ele um importante monômero para a síntese do poliestireno.¹³⁴

Figura 13. Reação de hidrogenação de fenilacetileno utilizando o catalisador Au@Pd_x/TiO₂.

Inicialmente foram realizados inúmeros testes a fim de selecionar as melhores condições reacionais, sendo variados parâmetros como temperatura, pressão, porcentagem de Pd, além da razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$). Porém, todas as reações apresentaram baixa seletividade a estireno (1b).

Na tabela 3, estão apresentados os resultados dos testes em branco e com os catalisadores monometálicos. Experimentos realizados sem nenhum catalisador (Tabela 3, entrada 1) ou apenas utilizando o suporte TiO₂, a fim de avaliar sua possível atividade (Tabela 3, entrada 2) resultaram em nenhuma ou < 2% de conversão. Foi possível observar que o nanocatalisador de ouro (Au/TiO₂), sem a adição de Pd levou a uma conversão < 5%, e o único produto detectado por CG foi o estireno (1b) (Tabela 3, entrada 3). Já o catalisador de paládio (Pd/TiO₂) levou a 100% de conversão, mas não foi seletivo, sendo produzido etilbenzeno (1c) como o único produto (Tabela 3, entrada 4).

Tabela 3. Testes em branco e com os catalisadores monometálicos na reação de hidrogenação de fenilacetileno.

Entrada	Catalisador	Solvente	Conversão (%)	Seletividade ^{1b} (%)
1	-	Tolueno	-	-
2	TiO ₂	Tolueno	< 2	100
3	Au/TiO ₂	Tolueno	< 5	100
4	Pd/TiO ₂	Tolueno	100	0

Condições reacionais: 4 bar de H₂, 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 24 h, 25 mg de catalisador, razão molar (mol_{substrato}/mol_{catalisador}) igual a 1000.

Ao adicionar quantidades muito pequenas de paládio ao catalisador de ouro, houve uma melhora significativa na conversão e seletividade a estireno (1b) (Tabela 4, entrada 1), aliando as melhores propriedades de cada um dos catalisadores monometálicos. Ao avaliar o efeito do solvente (Tabela 4), foi observado que empregando o etanol, a reação chegou a alcançar uma conversão de aproximadamente 88% de fenilacetileno e 100% de seletividade para a formação de estireno (Tabela 4, entrada 4). Porém, os resultados das reações realizadas utilizando o etanol como solvente eram irreprodutíveis, isto ocorria devido a formação imediata de partículas de Pd metálico após o preparo da solução ($1.68 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de Pd(OAc)₂ em etanol, fato que interfere diretamente no processo de síntese dos catalisadores bimetálicos Au@Pd_x/TiO₂. Como podemos observar, dentre os demais solventes utilizados, os únicos capazes de atingir 100% de conversão foram tolueno (Tabela 4, entrada 1) e isopropanol (Tabela 4, entrada 2), porém este último apresentou uma seletividade a estireno < 55%, enquanto que ao utilizar o tolueno como solvente foi obtida uma seletividade > 90%, além de uma maior estabilidade

da solução de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Portanto, tolueno foi escolhido como solvente para os demais estudos.

Tabela 4. Teste de solventes na reação de hidrogenação de fenilacetileno utilizando o catalisador $\text{Au}@Pd_{0,01}/\text{TiO}_2$.

Entrada	Solvente	Conversão (%)	Seletividade ^{1b} (%)
1	Tolueno	100	> 90
2	Isopropanol	100	> 55
3	Hexano	16	100
4	Etanol	88	100

Condições reacionais: 4 bar de H_2 , 100 °C, 1 mL de solvente, duração de 24 h, razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{Au+Pd}}$) igual a 1000, 1% de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg de Au/TiO_2 .

Em seguida, foram realizados testes catalíticos com catalisadores $\text{Au}@Pd_x/\text{TiO}_2$ com porcentagens de Pd variando de 0,25 a 4% em relação ao total de Au presente no catalisador Au/TiO_2 . Observou-se um aumento na atividade catalítica à medida que a porcentagem de Pd aumentou, estando esta possivelmente relacionada a uma melhor quimissorção de H_2 sobre sítios de Pd, resultando em melhores performances na hidrogenação. Porém, catalisador se manteve seletivo ao estireno (1b) até a adição de 1% de Pd, ao serem adicionadas porcentagens maiores do segundo metal, foi possível observar uma leve perda da seletividade que se tornou expressiva na adição de porcentagens $\geq 3\%$ de Pd. Isto ocorre em função do maior número de sítios de Pd na superfície do catalisador, o que provoca um aumento na taxa de hidrogenação do alqueno e consequente perda da seletividade que é inerente ao ouro (Figura 14).

Figura 14. Efeito da adição de Pd sobre o catalisador Au/TiO₂ na reação de semi-hidrogenação de fenilacetileno. *Condições reacionais:* 4 bar de H₂, 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 24 h, razão molar (mol_{substrato}/mol_{Au+Pd}) igual a 1000, diferentes porcentagens de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg de Au/TiO₂.

Levando em consideração estudos detalhados acerca de reações de hidrogenação de alquinos utilizando catalisadores AuPd, cálculos da Teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) realizados por Segura *et al.*(2007),¹¹⁰ mostraram que o acetileno e o etileno ligam-se relativamente forte ao Pd (111) ($\Delta E = -1,86$ e $-0,86$ eV, respectivamente), portanto, o alqueno é adsorvido fortemente aos sítios de Pd, e tem uma barreira suficientemente baixa para sofrer hidrogenação a etano. Em contrapartida, utilizando um cluster de Au₁₉, os autores demonstraram que o acetileno tinha uma energia de ligação considerável ($-0,67$ eV), enquanto o etileno se liga muito fracamente ($-0,01$ eV). Assim, a barreira de dessorção do alqueno no Au é menor que a barreira que leva à sua posterior hidrogenação a alceno.¹¹⁰ No entanto, o Au é relativamente pobre na ativação de hidrogênio,⁵⁰ exigindo condições especiais para atuar nessas reações.

De fato, é difícil elucidar os papéis do Au e Pd na atividade catalítica quando há a presença de muitos sítios de ambos os metais nas superfícies dos catalisadores. Neste sentido, a preparação de catalisadores bimetálicos AuPd com sítios isolados de Au ou Pd na superfície, tem permitido estudos mecanísticos mais conclusivos.¹³⁵⁻¹³⁸ Liu e colaboradores (2017),¹³⁹ estudaram a hidrogenação seletiva de 1-hexino a hexeno a partir de catalisadores AuPd preparados pela adição de uma quantidade mínima de Pd na superfície de nanopartículas de Au pré-formadas. O estudo revelou que os átomos individuais de Pd melhoraram a atividade de hidrogenação do Au em quase 10 vezes, mas não diminuíram a alta seletividade para produtos de hidrogenação parcial. Isso ocorre por que os átomos de Pd isolados na superfície do Au facilitam a dissociação do hidrogênio molecular, disponibilizando assim, hidrogênios atômicos ligados fracamente na superfície do ouro,^{140,141} que por sua vez, como já mencionado, adsorve fracamente os alquenos, permitindo sua dessorção sem que estes sejam hidrogenados.

Além da ausência de sítios contínuos de Pd na superfície dos catalisadores ser peça chave no entendimento da alta seletividade a alquenos, modificações na estrutura eletrônica dos metais também devem ser levadas em consideração em sistemas onde há ligações Pd–Au. Os elétrons *s* e *p*, movem-se em direção ao Au, enquanto que os elétrons *d* se movem em direção ao Pd.^{126,142} Para metais de transição como Au e Pd, o caráter *d* é muito mais importante que o *s* e *p* na definição de suas propriedades quimissorventes e catalíticas. No caso do Pd, a obtenção desses elétrons desloca o centro da banda *d* para longe do nível de Fermi, o que leva a uma interação mais fraca entre os átomos de Pd da superfície do catalisador e os adsorbatos, resultando assim em maiores seletividades.¹⁴³

Nos estudos iniciais (item 4.3), o catalisador Au/TiO₂, que apresenta uma camada orgânica proveniente da OAm, não era capaz de hidrogenar o ciclohexeno após a adição de até 20% de Pd. Entretanto, nas reações com fenilacetileno este catalisador perde seletividade com uma proporção consideravelmente menor de Pd, o que é coerente se levarmos em consideração a razão molar empregada em função do substrato utilizado nos sistemas agora descritos. Resultados semelhantes apresentados por Hugon *et al.*⁵⁸ relataram a perda da seletividade a alqueno ao realizar a hidrogenação de 1,3-butadieno em excesso de propeno, sendo observada a produção de alcanos mais visivelmente quando a conversão de 100% de butadieno era alcançada.

A reação de hidrogenação de fenilacetileno (figura 13), nas condições que apresentou a maior conversão e seletividade a estireno, foi repetida em maior escala a fim de realizar o acompanhamento cinético, apresentado na figura 15. A conversão total foi obtida após 24 h de reação, sendo o produto majoritário o estireno com mais de 91% de rendimento, e aproximadamente 9% de etilbenzeno, o qual foi formado lentamente desde os tempos iniciais, à medida que a porcentagem de fenilacetileno foi decrescendo e a formação de estireno se tornou expressiva. Levando em consideração o tempo em que ocorreu a conversão total do substrato (1a), a mesma foi repetida nas mesmas condições e após as 24 h necessárias para a total conversão de 1a aos respectivos produtos possíveis (1b e 1c), a retirada das alíquotas foi reiniciada por mais 24 h buscando avaliar a seletividade a 1b, que foi mantida mesmo durante elevados tempos reacionais. Os resultados indicam que o catalisador Au@Pd_{0,01}/TiO₂, nas condições otimizadas, opera de forma altamente seletiva na semi-hidrogenação de fenilacetileno, tornando-o mais eficiente que o catalisador de Pd-Lindlar (Pd/CaCO₃ + Pb(OCOCH₃)₂ + quinolina), comumente

utilizado nas indústrias nesses tipos de reações, o qual após 6 h de reação resultou na hidrogenação total do fenilacetileno (1a) a etilbenzeno (1c).¹⁴⁴

O valor do TOF para a formação de estireno foi de 5.982 h^{-1} , calculado nos períodos iniciais da hidrogenação, em tempos inferiores a 20% de conversão, considerando todos os átomos metálicos como sítios ativos. Na literatura,¹⁴⁵ encontramos um valor de TOF, para a mesma reação, quase 2 vezes maior que o obtido em nossos estudos, entretanto, as condições de pressão e temperatura aqui empregadas foram consideravelmente mais brandas, além da expressiva diferença na razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$) empregada nos nossos estudos, sendo esta cerca de 15 vezes maior que a utilizada na literatura.

Figura 15. Acompanhamento cinético da reação de hidrogenação de fenilacetileno utilizando o catalisador $\text{Au}@\text{Pd}_{0,01}/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: 4 bar de H_2 , 100°C , 1 mL de tolueno, duração de 48 h, razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{Au+Pd}}$) igual a 1000, 1% de Pd em relação ao percentual de Au presente em 100 mg de Au/TiO_2 .

Levando em consideração a presença de uma camada orgânica na superfície do catalisador Au/TiO₂, proveniente da OAm utilizada como estabilizante, foram realizadas reações de hidrogenação de fenilacetileno utilizando catalisadores Au@Pd_x/TiO₂ que tiveram suas partículas de Au estabilizadas pela hexilamina (sessão 4.1.2), a fim de tentar entender como estes ligantes de superfície estariam interferindo na atividade e seletividade desses catalisadores junto à adição do segundo metal.

Utilizando as mesmas condições aplicadas na série de reações discutidas anteriormente (figura 14), foi possível observar que apesar dos catalisadores Au/TiO₂, sintetizados com diferentes estabilizantes, apresentarem nanopartículas de Au de diâmetros médios significativamente diferentes, sendo $2,7 \pm 0,3$ nm e $4,3 \pm 0,4$ nm para as NPs estabilizadas por OAm e hexilamina, respectivamente, independente da amina utilizada, os catalisadores Au@Pd_x/TiO₂ apresentaram resultados reacionais bastante semelhantes. Como observado na figura 16, ao serem adicionadas quantidades crescentes de Pd ao catalisador Au/TiO₂ na presença de hexilamina, houve um aumento na atividade catalítica, sendo as seletividades a estireno mantidas > 90% até porcentagens de Pd inferiores a 2%, havendo uma perda total da seletividade e consequente conversão a alcano (1c) ao alcançar porcentagens superiores a 3% de Pd. Além disso, o catalisador Au@Pd_{0,01}/TiO₂ (1% de Pd) apresentou a maior seletividade a 1b (> 95%), corroborando com os resultados obtidos para os catalisadores Au@Pd_x/TiO₂ estabilizados pela OAm.

Figura 16. Efeito da adição de Pd sobre o catalisador Au/TiO₂ estabilizado por hexilamina, na reação de hidrogenação de fenilacetileno. *Condições reacionais:* 4 bar de H₂, 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 24 h, razão molar (mol_{substrato}/mol_{Au+Pd}) igual a 1000, diferentes porcentagens de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg de Au/TiO₂.

Estudos realizados por Kwon e colaboradores (2012)¹³³ acerca da investigação do papel de aminas primárias utilizadas como ligantes na superfície de nanopartículas de Pt e CoPt₃ sobre suas seletividades e atividades em reações de hidrogenação de alquinos, demonstraram através de cálculos teóricos (DFT) e experimentalmente, que aminas primárias com diferentes comprimentos de cadeias carbônicas, apresentam aproximadamente a mesma energia de adsorção em Pt e, consequentemente, efeito similar sobre a seletividade. Dessa forma, havendo uma cobertura de alquilaminas considerável na superfície das nanopartículas, há a diminuição da energia de adsorção de C=C e eventual competição entre o alqueno e as aminas nos locais de adsorção. Dependendo da quantidade de alquilaminas

primárias na superfície dos catalisadores, estas vencem e impedem a posterior hidrogenação de alquenos a alcanos.

4.4.2 Hidrogenação de fenilacetileno utilizando os catalisadores Au_c/TiO_2 e $\text{Au}_c@\text{Pd}_{0,01}/\text{TiO}_2$

O catalisador Au/TiO_2 foi calcinado para a remoção do estabilizante OAm e então utilizado nas condições otimizadas para a reação de hidrogenação do fenilacetileno. O catalisador Au_c/TiO_2 não apresentou atividade catalítica, sendo este o resultado esperado, pois apesar da eficaz remoção da camada orgânica presente na superfície, devemos considerar a dificuldade apresentada pelas nanopartículas de Au em dissociar H_2 ,⁵⁰ limitando a sua atuação neste tipo de reação. Ao ser adicionado 1% de Pd, o catalisador bimetálico nomeado $\text{Au}_c@\text{Pd}_{0,01}/\text{TiO}_2$, apresentou uma excelente atividade catalítica com 100% de conversão; porém, uma expressiva perda da seletividade ao produto desejado (1b) quando comparado aos resultados do seu uso antes do tratamento térmico. A seletividade apresentada foi cerca de sete vezes menor, passando de 90% para 14%, o que nos leva a confirmar que no sistema e condições catalíticas utilizadas, há necessidade da presença de ligantes na superfície do catalisador para a manutenção da seletividade a 1b (figura 17). Relatos anteriores mostraram a importância do uso de ligantes para controlar a seletividade de nanocatalisadores em reações de hidrogenação.^{133,146-148} Em nosso grupo de pesquisa, o impacto de ligantes reguladores do desempenho de catalisadores foi recentemente investigado, entretanto, utilizando nanocatalisadores Pd/SiO₂. O estudo demonstrou a supressão total da hidrogenação de alquenos a

alcanos após a adição de excesso de amina na superfície, conseguindo dessa forma, tornar seletivos catalisadores a base de Pd.¹⁴⁹

Figura 17. Conversão *versus* seletividade a estireno dos catalisadores Au@Pd_{0,01}/TiO₂ e Au_c@Pd_{0,01}/TiO₂. *Condições reacionais:* 4 bar de H₂, 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 24 h, razão molar (mol_{substrato}/mol_{Au+Pd}) igual a 1000, 1% de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg do suporte.

Ao catalisador Au_c@Pd_{0,01}/TiO₂, foram então adicionadas quantidades crescentes de oleilamina e hexilamina, amins empregadas como surfactantes nas sínteses dos catalisadores monometálicos de Au e responsáveis por atuarem significativamente na seletividade a alquenos. A partir dos dados da tabela 5, podemos observar que na razão molar 1:1 (Au+Pd : amina), para ambas as amins utilizadas, a seletividade permaneceu igual ao do mesmo catalisador Au_c@Pd_{0,01}/TiO₂ calcinado, com dados apresentados na figura 17. À medida que a quantidade de amina adicionada aumentou, constatamos um aumento na seletividade ao produto 1b, até alcançar um máximo ao serem utilizadas proporções de 1:100 (tabela 5, entrada 5).

Vale ressaltar que, independente do tamanho da cadeia carbônica, a adição externa de hexilamina (C_6) e oleilamina (C_{18}) resultou em um comportamento semelhante ao apresentado nos estudos de KWON *et al.* (2012)¹³³ mencionados anteriormente, acerca de catalisadores a base de Pt e Co, nos quais efeitos similares na seletividade são resultado do fato de que aminas primárias com diferentes comprimentos de cadeias carbônicas, apresentaram energias de adsorção semelhantes em Pt, metal que apresenta bastante similaridade com o Pd, em termos de propriedades catalíticas.

Houve também semelhança desses resultados aos apresentados nas figuras 14 e 16, onde foram utilizados os catalisadores $Au@Pd_x/TiO_2$ (não calcinados e com ligantes proveniente das sínteses em suas superfícies). Apesar da variável em questão ser a amina adicionada e não o segundo metal ativador, podemos frisar que até atingir o máximo de seletividade, para quantidades iguais de ambas as aminas adicionadas (C_{18} e C_6), as seletividades ao produto desejado são muito próximas, o que nos leva a acreditar que é necessária a presença de quantidades de ligantes na superfície, assim como do metal ativador para que combinados adequadamente ao Au, seja possível a obtenção de um balanço ideal entre conversão e seletividade na reação de hidrogenação do fenilacetileno investigada.

Adicionando o ligante externamente, ao utilizar a oleilamina, o máximo de seletividade alcançado pelo catalisador $Au_c@Pd_{0,01}/TiO_2$ foi de 73% (tabela 5, entrada 5), que é significativamente menor que a apresentada pelo catalisador $Au@Pd_{0,01}/TiO_2$ (seletividade > 90%), com OAm na superfície proveniente da síntese. O maior valor de seletividade apresentado pelo mesmo catalisador adicionando hexilamina externamente foi de 95%, porém, ao aplicar razões molares superiores a 1:100, não ocorreram alterações significativas nas seletividades

apresentadas pelo catalisador $\text{Au}_c@\text{Pd}_{0,01}/\text{TiO}_2$ com adição externa de hexilamina, entretanto, com a adição de oleilamina a manutenção da seletividade foi afetada (tabela 5, entradas 6 e 7).

Tabela 5. Relação da seletividade a estireno na reação de hidrogenação do fenilacetileno em função da adição de amina ao catalisador $\text{Au}_c@\text{Pd}_{0,01}/\text{TiO}_2$.

Entrada	Razão molar (AuPd : amina)	Seletividade 1b ¹ (%)	Seletividade 1b ² (%)
1	1:1	13	14
2	1:12,5	27	30
3	1:25	48	54
4	1:50	65	60
5	1:100	73	95
6	1:200	65	92
7	1:400	54	92

Condições reacionais: 4 bar de H_2 , 100 °C, 1 mL de tolueno, duração de 24 h, razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{Au+Pd}}$) igual a 1000, 1% de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg de Au_c/TiO_2 . ¹ Oleilamina; ² hexilamina; ^{1b} estireno.

Para tentar entender a perda considerável da seletividade apresentada pelo catalisador $\text{Au}_c@\text{Pd}_{0,01}/\text{TiO}_2$ com a adição de excesso de OAm, levamos em consideração a estrutura química desta amina (figura 18), que apresenta uma dupla ligação (C=C) que torna peculiar o seu arranjo na superfície das nanopartículas.¹⁵⁰ Adicionado a este fato, consideramos a formação de um aglomerado de moléculas de OAm saturando o meio também como ponto chave na diminuição da seletividade.

Figura 18. Estrutura química tridimensional (3D) da oleilamina.

Sabemos que a ligação $C\equiv C$ adsorve preferencialmente à superfície das NPs Au e Pd frente às ligações $C=C$ e aminas, havendo uma preferência do alquino (1a) em ocupar os sítios catalíticos. Assim, após ocorrer a conversão total do alquino adsorvido a alqueno, de acordo com todos os resultados aqui já apresentados e embasados na literatura,¹³³ acredita-se que o alqueno formado dá lugar à OAm, ocorrendo a sua dessorção para o meio reacional e manutenção da seletividade.

Na figura 19, apresentamos um esquema de um possível mecanismo proposto para explicar o comportamento da reação de hidrogenação de fenilacetileno quando esta possui alta concentração de OAm. Supomos que ao extrapolar o ideal de sua concentração no meio, a interferência direta na seletividade a estireno se dá em função da dificuldade encontrada por parte dos alquenos em deixar a superfície do catalisador por efeitos estéricos decorrentes ao modo que estas aminas se dispõem na superfície e no meio reacional.

Figura 19. Esquema do mecanismo proposto para explicar a perda da seletividade a estireno ao extrapolar o ideal da concentração de OAm no meio reacional.

4.4.3 Escopo reacional

O catalisador $\text{Au@Pd}_{0,01}/\text{TiO}_2$, o qual exibiu o melhor desempenho na reação de semi-hidrogenação do fenilacetileno, foi investigado nas condições otimizadas,

utilizando outros alquinos, em sua grande maioria terminais, com exceção do difenilacetileno e 2-pentino. Os substratos testados e seus respectivos resultados estão descritos na tabela 6. O sistema catalítico se mostrou eficaz no controle da seletividade, todos os alquinos terminais foram convertidos majoritariamente em seus alquenos correspondentes, sem ocorrer isomerização em alquenos internos, estes apresentaram rendimentos superiores a 75%.

A formação dos respectivos alcanos foi detectada na hidrogenação de alguns alquinos utilizados (tabela 6, entradas 1, 5 e 6). Levando em consideração os resultados obtidos no acompanhamento cinético realizado para a hidrogenação do fenilacetileno (figura 15), podemos afirmar que a formação do alcano ocorre desde os tempos iniciais a partir da hidrogenação dos alquenos já formados, entretanto, a grande quantidade deste não é reduzida. Vale ressaltar, ainda em torno da seletividade, que uma perda superior a 24% é observada ao utilizar alquinos que apresentam o grupo funcional éter (rico em elétrons) e a cetona (também redutível) em carbonos próximos à insaturação (tabela 6, entradas 5 e 6).

Como esperado, os alquinos internos testados (tabela 6, entradas 7 e 8) apresentaram como produto majoritário o alqueno *cis* (produto cinético), isto ocorre, pois ao entrar em contato com o substrato adsorvido, o H₂ também adsorvido na superfície do catalisador é dissociado e adicionado ao alquino de forma periplanar. Apesar das excelentes seletividades, estes alquinos apresentaram baixas conversões ao serem testados nas condições otimizadas aplicadas. A fim de obter conversões superiores, os mesmos foram utilizados em uma razão molar ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$) igual a metade da empregada nas demais reações, havendo assim, o aumento das conversões e manutenção da seletividade ao utilizar o 7a (tabela 6, entrada 7). Porém, estes resultados ainda sugerem a realização de uma

nova otimização das condições ao serem utilizados alquinos internos como substratos. Resultados importantes do nosso grupo de pesquisa, também apontam a necessidade da otimização das condições reacionais para obter maiores conversões e manutenção das seletividades aos seus respectivos alquenos ao utilizar alquinos dessa natureza.^{60,149}

Tabela 6. Hidrogenação de alquinos utilizando o catalisador Au@Pd_{0,01}/TiO₂ que apresentou o melhor desempenho na reação de semi-hidrogenação do fenilacetileno.

Entrada	Reagente	Produto Majoritário	Conv. ^a (%)	Seletividade ^a (%)
1	 1a		100	> 90
2	 2a		84	100
3	 3a		53	100
4	 4a		70	100
5	 5a		65	83
6	 6a		98	> 75

Continua

Tabela 6. Hidrogenação de alquinos utilizando o catalisador Au@Pd_{0,01}/TiO₂ que apresentou o melhor desempenho na reação de semi-hidrogenação do fenilacetileno.

				Seletividade	Z:E
				(%)	
7	 7a		60	100	90:10
	7a ^b		100	85	92:8
8	 8a		10	100	100:0
	8a ^b		40	100	94:6

Condições reacionais: 4 bar de H₂, 100 °C, 1 mL de solvente, duração de 24 h, razão molar (mol_{substrato}/mol_{Au+Pd}) igual a 1000, 1% de Pd em relação ao percentual de Au presente em 25 mg de Au/TiO₂. ^a Obtidas através da análise de CG utilizando a bifenila como padrão interno; ^b mol_{substrato}/mol_{Au+Pd} igual a 500.

5 CONCLUSÃO

Em conclusão, o método utilizado para a síntese das nanopartículas de Au permitiu a obtenção de partículas esféricas com tamanho controlado e uniforme. O uso de OAm como estabilizante na síntese evitou a aglomeração do material antes e após a imobilização no suporte. O catalisador Au/TiO₂ ao ser tratado termicamente para a retirada do excesso de OAm da superfície, teve suas nanopartículas sinterizadas em função da elevada energia de superfície apresentada quando estas estão livres de surfactantes. Ao utilizar a hexilamina como estabilizante, foram obtidas partículas maiores e não tão uniformes quando comparadas às sintetizadas utilizando OAm em função do tamanho da cadeia carbônica e da presença da dupla ligação que esta última molécula possui, que confere uma camada protetora compacta às NPs.

Projetamos diferentes nanocatalisadores bimetálicos do tipo core-shell Au@Pd suportados em TiO₂, que muitas vezes, apresentaram desempenhos catalíticos superiores ao seus homólogos monometálicos nas respectivas reações nas quais foram empregados. Os catalisadores bimetálicos Au_w@Pd_x/TiO₂, com superfície livre de estabilizantes, foram altamente ativos na hidrogenação do ciclohexeno mesmo com a adição de pequenas quantidades do segundo metal, alcançando um máximo de atividade com 20% de Pd. A diminuição da atividade com a adição de quantidades maiores de Pd (superiores a 40%), nos sugere a necessidade da presença de sítios de ouro e paládio disponíveis na superfície resultando em efeitos sinérgicos que impulsionam a atividade desses catalisadores. Ao empregar o catalisador bimetálico com ligantes na superfície, Au@Pd_x/TiO₂, a adição de apenas 1% de Pd em relação ao total de Au presente no catalisador (Au@Pd_{0,01}/TiO₂), proporcionou a mais elevada atividade e seletividade a estireno

na reação de hidrogenação do fenilacetileno tanto empregando a OAm quanto a hexilamina como estabilizantes. Este fato está possivelmente atrelado a uma similaridade nas energias de adsorção das alquilaminas nos sítios de Au e Pd da superfície, resultando em um efeito similar sobre a seletividade. Vale destacar que a quantidade mínima de paládio ideal (1% de Pd) para manter a seletividade demonstra a importância de sítios isolados de Pd, responsáveis pela dissociação do H_2 , e da predominância de sítios de ouro que possuem baixa capacidade de adsorção de $C=C$, levando à quimiosseletividade aprimorada deste catalisador.

Ao adicionar externamente os ligantes à superfície do catalisador $Au_c@Pd_{0,01}/TiO_2$, destacamos a íntima relação do aumento da concentração das alquilaminas adicionadas ao aumento da seletividade a estireno. Porém, ao adicionar concentrações muito elevadas de OAm, a seletividade é diminuída, isto pode ser explicado pela possível dificuldade encontrada por parte dos alquenos em deixar a superfície do catalisador por efeitos estéricos decorrentes do modo que as moléculas de OAm se dispõem, quando em grande quantidade, na superfície e no meio reacional. Ao expandir o uso do catalisador $Au@Pd_{0,01}/TiO_2$ a outros alquinos, foi possível obter elevadas seletividades a alquenos e consideráveis atividades nas semi-hidrogenações, demonstrando ser um catalisador útil e estável para a aplicação na hidrogenação seletiva de alquinos a alquenos. Dessa forma, podemos concluir que a composição de superfície dos catalisadores quando combinadas em um balanço ideal das concentrações dos metais constituintes, assim como a presença de ligantes adsorvidos em locais ativos da superfície, foram fundamentais no desenvolvimento de catalisadores bimetálicos com excelentes desempenhos catalíticos nas reações de hidrogenação investigadas.

6 REFERÊNCIAS

1. LINDSTROM, B.; PETTERSSON, L. J.; A brief history of catalysis. *Cattech*, 2003, 7, 130– 138.
2. BERZELIUS, J. J. *Annls. Chim. Phys.*, 1836, 61, 146.
3. ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. *Catalysis Today*, 2011, 163, 3 – 9.
4. HAGEN, J. Industrial Catalysis: A Practical Approach; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006.
5. COPÉRET, C.; CHABANAS, M.; SAINT-ARROMAN, R. P.; BASSET, J. M. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Bridging the Gap through Surface Organometallic Chemistry. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2003, 42, 156 – 181.
6. FRIEND, C. M.; XU, B. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50, 517– 521.
7. BOND, G. C. The use of kinetics in evaluating mechanisms in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 2009, 50, 532–567.
8. VILÉ, G.; ALBANI, D.; ALMORA-BARRIOS, N.; LÓPEZ, N.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Advances in the design of nanostructured catalysts for selective hydrogenation. *ChemCatChem.*, 2016, 8, 21–33.
9. NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Changing Catalytic Activity during Colloidal Platinum Nanocatalysis Due to Shape Changes: Electron-Transfer Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 7194–7195.
10. BOND, G. C.; SERMON, P. A.; WEBB, G.; BUCHANAN, D. A.; WELLS, P.B. Hydrogenation over supported gold catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973, 444–445.
11. BOND, G. C.; SERMON, P. A. Gold catalysts for olefin hydrogenation. *Gold Bulletin*, 1973, 6, 102–105.
12. SERMON, P. A.; BOND, G. C.; WELLS, P.B. Hydrogenation of alkenes over supported gold. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1979, 75, 385–394.
13. BOND, G. C. The catalytic properties of gold. *Gold Bulletin*, 1972, 5, 11–13.
14. BRADSHAW, D. I.; MOYES, R. B.; WELLS, P. B. Fast catalysis of a hydrogen exchange reaction at low temperatures by gold. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 137–138.
15. MC-EWAN, L.; JULIUS, M.; ROBERTS, S.; FLETCHER, J. C. Q. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions. *Gold Bulletin*, 2010, 43, 298–306.

16. NKOSI, B.; COVILLE, N. J.; HUTCHINGS, G. J. Reactivation of a supported gold catalyst for acetylene hydrochlorination. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 71–72.
17. NKOSI, B.; COVILLE, N. J.; HUTCHINGS, G. J.; ADAMS, M. D.; FRIEDL, J.; WAGNER, F. E. Hydrochlorination of acetylene using gold catalysts: A study of catalyst deactivation. *Journal of Catalysis*, 1991, 128, 366–377.
18. NKOSI, B.; ADAMS, M. D.; COVILLE, N. J.; HUTCHINGS, G. J. Hydrochlorination of acetylene using carbon-supported gold catalysts: A study of catalyst reactivation. *Journal of Catalysis*, 1991, 128, 378–386.
19. HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; IIJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 1989, 115, 301–309.
20. HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chemistry Letters*, 1987, 4, 405–408.
21. HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today*, 1997, 36, 153–166.
22. HARUTA, M. Spiers Memorial Lecture Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. *Faraday Discuss*, 2011, 11–32.
23. MATSUSHITA, H.; MIZUKAMI, S.; SUGIHARA, F.; NAKANISHI, Y.; YOSHIOKA, Y.; KIKUCHI, K. Multifunctional Core-Shell Silica Nanoparticles for Highly Sensitive ¹⁹F Magnetic Resonance Imaging. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2014, 53, 1008–1011.
24. THOMPSON, D. T. An overview of gold-catalysed oxidation processes. *Top. Catal.*, 2006, 38, 231–240.
25. MAURIN-PASTUREL, G.; LONG, J.; GUARI, Y.; GODIARD, F.; WILLINGER, M. G.; GUERIN, C.; LARIONOVA, J. Nanosized Heterostructures of Au@Prussian Blue Analogues: Towards Multifunctionality at the Nanoscale. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2014, 53, 3872–3876.
26. WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. *Industrial organic chemistry*. 3 ed. VCH, Weinheim, 1997.
27. ZHAN, G.; DU, M.; HUANG, J.; LI, Q. Green synthesis of Au/TS-1 catalysts via two novel modes and their surprising performance for propylene epoxidation. *Catal. Commun.*, 2011, 12, 830–833.

28. CHOUDHARY, V. R.; DUMBRE, D. K. Supported Nano-Gold Catalysts for Epoxidation of Styrene and Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde. *Top. Catal.*, 2009, 52, 1677–1687.
29. HUGHES, M. D.; XU, Y.-J.; JENKINS, P.; MCMORN, P.; LANDON, P.; ENACHE, D. I.; CARLEY, A. F.; ATTARD, G. A.; HUTCHINGS, G. J.; KING, F.; STITT, E. H.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C. J. Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions. *Nature*, 2005, 437, 1132–1135.
30. PRATI, L.; ROSSI, M. Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols. *J. Catal.*, 1998, 176, 552–560.
31. OLIVEIRA, R. L.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M. High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. *Green Chem.*, 2010, 12, 144–149.
32. 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 Chem.*, 2009, 11, 1366.
33. NIELSEN, I. S.; TAARNING, E.; EGEHLAD, K.; MADSEN, R.; CHRISTENSEN, C. H. Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst. *Catal. Letters*, 2007, 116, 35–40.
34. ENACHE, D. I.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. Solvent-free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes using Supported Gold Catalysts. *Catal. Letters*, 2005, 103, 43–52.
35. TSUNOYAMA, H.; SAKURAI, H.; NEGISHI, Y.; TSUKUDA, T. Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9374–9375.
36. COMOTTI, M.; PINA, C. D.; ROSSI, M. Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, 251, 89–92.
37. COMOTTI, M.; PINA, C. D.; MATARRESE, R.; ROSSI, M.; SIANI, A. Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 2005, 291, 204–209.
38. CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; HUTCHINGS, G. J. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. *Chem. Commun.*, 2002, 696–697.
39. SOBCZAK, I.; JAGODZINSKA, K.; ZIOLEK, M. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides – A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts. *Catal. Today*, 2010, 158, 121–129.

40. BIELLA, S.; CASTIGLIONI, G.; FUMAGALLI, C.; PRATI, L.; ROSSI, M. Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation. *Catal. Today*, 2002, 72, 43–49.
41. ASCHWANDEN, L.; PANELLA, B.; ROSSBACH, P.; KELLER, B.; BAIKER, A. Magnetically Separable Gold Catalyst for the Aerobic Oxidation of Amines. *ChemCatChem*, 2009, 1, 111–115.
42. ASCHWANDEN, L.; MALLAT, T.; MACIEJEWSKI, M.; KRUMEICH, F.; BAIKER, A. Development of a New Generation of Gold Catalysts for Amine Oxidation. *ChemCatChem*, 2010, 2, 666–673.
43. ASCHWANDEN, L.; MALLAT, T.; KRUMEICH, F.; BAIKER, A. A simple preparation of an efficient heterogeneous gold catalyst for aerobic amine oxidation. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, 309, 57–62.
44. SKRZYŃSKA, E.; FTOUNI, J.; MAMEDE, A-S.; ADDAD, A.; TRENTESAUX, M.; GIRARDON, J-S.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F. Glycerol oxidation over gold supported catalysts – ‘Two faces’ of sulphur based anchoring agent. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2014, 382, 71–78.
45. KESAVAN, L.; TIRUVALAM, R.; AB RAHIM, M. H.; BIN SAIMAN, M. I.; ENACHE, D. I.; JENKINS, R. L. *et al.* Solvent-Free Oxidation of Primary Carbon-Hydrogen Bonds in Toluene Using Au-Pd Alloy Nanoparticles. *Science*, 2011, 331, 195–199.
46. JIN, X.; YAMAGUCHI, K.; MIZUNO, N. Gold-Catalyzed Heterogeneous Aerobic Dehydrogenative Amination of α,β -Unsaturated Aldehydes to Enaminals. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2014, 53, 455–458.
47. CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; SABATER, M. J. Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions. *ACS Catal.*, 2014, 4, 870–891.
48. CARDENAS-LIZANA, F.; KEANE, M. A. The development of gold catalysts for use in hydrogenation reactions. *Journal of Materials Science*, 2013, 48, 543-564.
49. EL KOLLI, N.; DELANNOY, L.; LOUIS, C. Bimetallic Au-Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties. *J. Catal.*, 2012, 297, 79–92.
50. HAMMER, B.; NORSKØV, J. K. Why Gold is the Noblest of All the Metals. *Nature*, 1995, 376, 238–240.
51. KARTUSCH C, VAN-BOKHOVEN J. A. Hydrogenation over gold catalysts: The interaction of gold with hydrogen. *Gold Bulletin*, 2009, 42, 343–348.

52. BUS, E.; VAN BOKHOVEN, J. A. Hydrogen chemisorption on supported platinum, gold, and platinum–gold-alloy catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 2894–2902.
53. BUS, E.; MILLER, J. T.; BOKHOVEN, J. A. V. Hydrogen Chemisorption on Al₂O₃-Supported Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 14581–14587.
54. BORONAT, M.; CONCEPCIÓN, P.; CORMA, A. Unravelling the Nature of Gold Surface Sites by Combining IR Spectroscopy and DFT Calculations. Implications in Catalysis. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 16772–16784.
55. MILONE, C.; CRISAFULLI, C.; INVOGLIA, R.; SCHIPILLITI, L.; GALGANO, S. A comparative study on the selective hydrogenation of α,β unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal. Today*, 2007, 122, 341–351.
56. ZHU, Y.; QIAN, H.; DRAKE, B. A.; JIN, R. Atomically Precise Au₂₅(SR)₁₈ Nanoparticles as Catalysts for the Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones and Aldehydes. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2010, 49, 1295–1298.
57. MORAES, L.C.; LACROIX, B.; FIGUEIREDO, R.C.; LARA, P.; ROJO, J.; CONEJERO, S. Stabilisation of gold nanoparticles by N-heterocyclic thiones. *Dalt Trans.*, 2017, 46, 8367–8371.
58. HUGON, A.; DELANNOY, L.; LOUIS, C. Supported gold catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes. *Gold Bulletin*, 2008, 41, 127–138.
59. YAN M, JIN T, CHEN Q, HO HE, FUJITA T, CHEN L-Y, BAO, M.; CHEN, M-W, ASAO, N.; YAMAMOTO, Y. Unsupported Nanoporous Gold Catalyst for Highly Selective Hydrogenation of Quinolines. *Org Lett.*, 2013, 15, 1484–1487.
60. FIORIO, J. L.; LOPEZ, N.; ROSSI, L. M. Gold-ligand catalyzed selective hydrogenation of alkynes into cis-alkenes via H₂ heterolytic activation by frustrated Lewis pairs. *ACS Catal.*, 2017, 7, 2973–2980.
61. LI, G.; JIN, R. Gold Nanocluster-Catalyzed Semihydrogenation: A Unique Activation Pathway for Terminal Alkynes. *J Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 11347–54.
62. WU, B-H.; YANG, H-Y.; HUANG, H-Q.; CHEN, G-X.; ZHENG, N-F. Solvent effect on the synthesis of monodisperse amine-capped Au nanoparticles. *Chinese Chemical Letters*, 2013, 24, 457–462.

63. HUSSAIN, I.; GRAHAM, S.; WANG, Z. X. *et al.*, Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1–4 nm range using polymeric stabilizers. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16398–16399.
64. HOU, X. M.; ZHANG, X. L.; CHEN, S.T.; *et al.*, Size-controlled synthesis of Au nanoparticles and nanowires and their application as SERS substrates. *Colloids Surf. A*, 2011, 384, 345–351.
65. SONG, J.; KIM, D.; LEE, D. Size control in the synthesis of 1–6 nm gold nanoparticles via solvent-controlled nucleation. *Langmuir*, 2011, 27, 13854–13860.
66. PENG, S.; LEE, L.; WANG, C.; YIN, H.; DAI, S.; SUN, S. A Facile Synthesis of Monodisperse Au Nanoparticles and Their Catalysis of CO Oxidation. *Nano Res.*, 2008, 1, 229–234.
67. FELDHEIM, D. L.; FOSS, C. A. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications. Colby A. Foss. *Marcel Dekker, Inc.*: New York, 2002. 338 p.
68. STANKUS, D. P.; LOHSE, S. E.; HUTCHISON, J. E.; NASON, J. A. Interactions between Natural Organic Matter and Gold Nanoparticles Stabilized with Different Organic Capping Agents. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 3238–3244.
69. YU, W. W.; WANG, Y. A.; PENG, X. Formation and Stability of Size-, Shape-, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals: Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals. *Chem. Mater.*, 2003, 15, 4300–4308.
70. ROSSI, L. M.; FIORIO, J. F.; GARCIA, M. A. S.; FERRAZ, C. P. The role and fate of capping ligands in colloidally prepared metal nanoparticle catalysts. *Dalton Trans.*, 2018, 47, 5889–5915.
71. LING, D.; HACKETT, M. J.; HYEON, T. Surface ligands in synthesis, modification, assembly and biomedical applications of nanoparticles. *Nanotoday*, 2014, 9, 457–477.
72. BAKER, L. R.; KENNEDY, G.; KRIER, J. M.; SPRONSEN, M. V.; ONORATO, R. M.; SOMORJAI, G. A. The Role of an Organic Cap in Nanoparticle Catalysis: Reversible Restructuring of Carbonaceous Material Controls Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles for Ethylene Hydrogenation and Methanol Oxidation. *Catal. Lett.*, 2012, 142, 1286–1294.
73. CHEN, K.; WU, H.; HUA, Q.; CHANG, S.; HUANG, W. Enhancing catalytic selectivity of supported metal nanoparticles with capping ligands. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 2273–2277.
74. TAO, F. F. Synthesis, catalysis, surface chemistry and structure of bimetallic nanocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 7977–7979.

75. BIN SAIMAN, M. I.; BRETT, G. L.; TIRUVALAM, R.; FORDE, M. M.; SHARPLES, K.; THETFORD, A. *et al.* Involvement of Surface-Bound Radicals in the Oxidation of Toluene Using Supported Au-Pd Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, 51, 5981–5985.
76. HENNING, A. M.; WATT, J.; MIEDZIAK, P. J.; CHEONG, S.; SANTONASTASO, M.; SONG, M.; TAKEDA, Y. *et al.* Gold-Palladium Core-Shell Nanocrystals with Size and Shape Control Optimized for Catalytic Performance. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, 52, 1477–1480.
77. ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 8075-8098.
78. ALSHAMMARI, A.; KALEVARU, V. N.; MARTIN, A. Bimetallic Catalysts Containing Gold and Palladium for Environmentally Important Reactions. *Catalysts*, 2016, 6, 97.
79. TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.*, 1998, 22, 1179–1201.
80. MAHARA, Y.; ISHIKAWA, H.; OHYAMA, J.; SAWABE, K. Enhanced CO Oxidation Activity of Ni@Ag Core–Shell Nanoparticles. *Chem. Lett.*, 2014, 43, 910–912.
81. YANG, Y.; LIU, J.; FU, Z. W.; QIN, D. Galvanic Replacement-Free Deposition of Au on Ag for Core–Shell Nanocubes with Enhanced Chemical Stability and SERS Activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 8153–8156.
82. SINFELT, J. H. Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications. An Exxon Monograph, 1983.
83. ZALESKA-MEDYNSKA, A.; MARCHELEK, M.; DIAK, M.; GRABOWSKA, E. Noble-metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, 229, 80–107.
84. MAJOR, K. J.; DE, C.; OBARE, S. O. Recent Advances in the Synthesis of Plasmonic Bimetallic Nanoparticles. *Plasmonics*, 2009, 4, 61–78.
85. FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 2008, 108, 845–910.
86. MITSUDOME, T.; KANEDA, K.; SALIBA, N.; PARKER, D. H.; KOEL, B.E.; HAMMER, B. *et al.* Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations. *Green Chem.*, 2013, 15, 2636.
87. WARD, T.; DELANNOY, L.; HAHN, R.; KENDELL, S.; PURSELL, C. J.; LOUIS, C.; CHANDLER, B. D. Effects of Pd on Catalysis by Au: CO Adsorption, CO Oxidation,

- and Cyclohexene Hydrogenation by Supported Au and Pd–Au Catalysts. *ACS Catal.*, 2013, 3, 2644–2653.
88. SÁ, J.; ARTEAGA, G.D.; DALEY, R.A.; BERNARDI, J.; ANDERSON, J.A. Factors Influencing Hydride Formation in a Pd/TiO₂ Catalyst. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 17090–17095.
  89. CHEN, H.; HUANG, J.; HUANG, D.; SUN, D.; SHAO, M.; LI, Q. Novel AuPd nanostructures for hydrogenation of 1,3-butadiene. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 4846–4854.
  90. Wang, X.; Perret, N.; Delannoy, L.; Louis, C.; Keane, M. A. Selective gas phase hydrogenation of nitroarenes over Mo₂C-supported Au–Pd. *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 693.
  91. FAGERIA, P.; UPPALA, S.; NAZIR, R.; GANGOPADHYAY, S.; CHANG, C-H.; BASU, M.; PANDE, S. Synthesis of Monometallic (Au and Pd) and Bimetallic (AuPd) Nanoparticles Using Carbon Nitride (C₃N₄) Quantum Dots via the Photochemical Route for Nitrophenol Reduction. *Langmuir*, 2016, 32, 10054–10064.
  92. THOMAS, J. SCHWARTZ, T. J.; LYMAN, S. D.; MOTAGAMWALA, A. H.; MELLMER, M. A.; DUMESIC, J. A. Selective Hydrogenation of Unsaturated Carbon–Carbon Bonds in Aromatic-Containing Platform Molecules. *ACS Catal.*, 2016, 6, 2047–2054.
  93. YANG, X.; CHEN, D.; LIAO, S.; SONG, H.; LI, Y.; FU, Z.; SU, Y. High-performance Pd–Au bimetallic catalyst with mesoporous silica nanoparticles as support and its catalysis of cinnamaldehyde hydrogenation. *J. Catal.*, 2012, 291, 36–43.
  94. JIRKOVSKÝ, J. S.; PANAS, I.; AHLBERG, E.; HALASA, M.; ROMANI, S.; SCHIFFRIN, D. J. Single Atom Hot-Spots at Au–Pd Nanoalloys for Electrocatalytic H₂O₂ Production. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 19432–19441.
  95. PONGTHAWORNSAKUN, B.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRAKASH, S.; EHRET, E.; AIRES, F. J. C. S.; PANPRANOT, J. Effect of reduction temperature on the characteristics and catalytic properties of TiO₂ supported AuPd alloy particles prepared by one-step flame spray pyrolysis in the selective hydrogenation of 1-heptyne. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 506, 278–287.
  96. SARKANY, A.; GESZTI, O.; SAFRAN, G. Preparation of Pd-shell-Au-core/SiO₂ catalyst and catalytic activity for acetylene hydrogenation. *Appl. Catal., A*, 2008, 350: 157–163.

97. CARENCO, S.; LEYVA-PÉREZ, A.; P. CONCEPCIÓN, P.; BOISSIÈRE, C.; MÉZAILLES, N.; SANCHEZ, C.; CORMA, A. Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes. *Nano Today*, 2012, 7, 21–28.
98. MITSUDOME, T.; KANEDA, K. Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations. *Green Chem.*, 2013, 15, 2636.
99. AL-HERZ, M.; SIMMONS, M. J. H.; WOOD, J. Selective Hydrogenation of 1-Heptyne in a Mini Trickle Bed Reactor. *Ind. Eng. & Chem. Res.* 2012, 51, 8815–8825.
100. BRACEY, C. L., ELLIS, P. R.; HUTCHINGS, G. J. Application of copper–gold alloys in catalysis: current status and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 2231–2243.
101. SCHMID, G., LEHNERT, A., MALM, J.-O. & BOVIN, J.-O. Ligand-Stabilized Bimetallic Colloids Identified by HRTEM and EDX. *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1991, 30, 874–876.
102. LINDLAR, H.; DUBUIS, R. *Org. Synth. Coll.*, 1973, 5, 880– 882.
103. WANG, Z.; YANG, L.; ZHANG, R.; LI, Z.; CHENG, Z.; ZHOU, Z. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd–Cu/Al₂O₃ and Pd–Zn/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today*, 2016, 264, 37–43.
104. CHOUDHARY, T. V.; SIVADINARAYANA, C.; DATYE, A. K.; KUMAR, D.; GOODMAN, D. W. Acetylene Hydrogenation on Au-Based Catalysts. *Catal. Letters*, 2003, 86, 1–8.
105. KITTISAKMONTREE, P.; PONGTHAWORNSAKUN, B.; YOSHIDA, H.; FUJITA, S. I.; ARAI, M.; PANPRANOT, J. The liquid-phase hydrogenation of 1-heptyne over Pd–Au/TiO₂ catalysts prepared by the combination of incipient wetness impregnation and deposition–precipitation. *Journal of Catalysis*, 2013, 297, 155–164.
106. CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2373–2433.
107. NIKOLAEV, S. A.; SMIRNOV, V. V. Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites. *Catal. Today*, 2009, 147, 336–341.
108. MA, X.-Y.; CHAI, Y.-Y.; EVANS, D. G.; LI, D.-Q.; FENG, J.-T. Preparation and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of Supported Pd Catalyst by the in Situ Precipitation–Reduction Method. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 8693–8701.

109. MEKASUWANDUMRONG, O.; PHOTHAKWANPRACHA, S.; JONGSOMJIT, B.; SHOTIPRUK, A.; PANPRANOT. J. Liquid-phase selective hydrogenation of 1-heptyne over Pd/TiO₂ catalyst synthesized by one-step flame spray pyrolysis. *Catal. Lett.*, 2010, 136, 164–170.
110. SEGURA, Y.; LÓPEZ, N.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne + alkene mixtures: Triple- versus double-bond activation. *Journal of Catalysis*, 2007, 247, 383.
111. PEI, G. X.; LIU, X. Y.; WANG, A.; LI, L.; HUANG, Y.; ZHANG, T.; LEE, J. W.; JANG, B. W. L.; MOU, C-Y. Promotional effect of Pd single atoms on Au nanoparticles supported on silica for the selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *New J. Chem.*, 2014, 38, 2043-2051.
112. LI, Y.; LIU, Q.; JIN, J.; YE, W.; HU, C.; HU, S.; QI, Z.; LONG, R.; SONG, L.; ZHU, J.; XIONG, Y. Controlling Au–Pd Surface on Au Nanocubes for Selective Catalytic Alkyne Semihydrogenation. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2018, 35, 1700377.
113. SILVA, T. A. G.; TEIXEIRA-NETO, E.; LOPEZ, N.; ROSSI, L. M. Volcano-like Behavior of Au-Pd Core-shell Nanoparticles in the Selective Oxidation of Alcohols. *Scientific Reports*, 2014, 4, 5766.
114. MAZUMDER, V.; SUN, S. Oleylamine-Mediated Synthesis of Pd Nanoparticles for Catalytic Formic Acid Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 4588–4589.
115. BENLEKBIR, S. STEM-HAADF nanotomography: application to nanomaterials. 174 f. Thesis (PhD). L'institut national des sciences appliquées de Lyon, University of Lyon, Lyon, 2009.
116. 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.
117. Ficha Cristalográfica, ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. Código: 44362.
118. Ficha Cristalográfica, ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. Código: 9852.
119. CAO, A.; LU, R.; VESER, G. Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12, 13499-13510.
120. HANSEN, T. W.; DELARIVA, A. T.; CHALLA, S. R.; DATYE, A. K. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? *Accounts Chemical Research*, 2013, 46, 1720–1730.
121. ORTIZ, N.; SKRABALAK, S. E. Manipulating Local Ligand Environments for the Controlled Nucleation of Metal Nanoparticles and their Assembly into Nanodendrites. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, 51, 11757-11761.

122. MOURDIKOUDIS, S.; LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chemistry of Materials*, 2013, 25, 1465–1476.
123. CARTER, J.H.; ALTHAHBAN, S.; NOWICKA, E.; FREAKLEY, S. J.; MORGAN, D.J.; SHAH, P.M.; GOLUNSKI, S.; KIELY, C.J.; HUTCHINGS, G.J. Synergy and Anti-Synergy between Palladium and Gold in Nanoparticles Dispersed on a Reducible Support. *ACS Catal.*, 2016, 6, 6623–6633.
124. AKOLEKAR D. B., BHARGAVA S. K. Investigations on gold nanoparticles in mesoporous and microspores materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 236, 77-86.
125. GAO, F.; WANG, Y. L.; GOODMAN, D. W. CO Oxidation over AuPd(100) from Ultrahigh Vacuum to Near-Atmospheric Pressures: The Critical Role of Contiguous Pd Atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 5734–5735.
126. YI, C. W.; LUO, K.; WEI, T.; GOODMAN, D. W. The Composition and Structure of Pd-Au Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 18535–18540.
127. Wei, T.; Wang, J.; Goodman, D. W. Characterization and Chemical Properties of Pd-Au Alloy Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 8781–8788.
128. REDINA, E. A.; KIRICHENKO, O. A.; GREISH, A. A.; KUCHEROV, A. V.; TKACHENKO, O. P.; KAPUSTIN, G. I.; MISHIN, I. V.; KUSTOV, L. M. Preparation of bimetallic gold catalysts by redox reaction on oxide-supported metals for green chemistry applications. *Catalysis Today* 2015, 246, 216–231.
129. BEARDEN, J.A. X-Ray Wavelengths. *Review of Modern Physics*, 1967, 86-99.
130. WU, H.; CHEN, W. Synthesis and reaction temperature-tailored self-assembly of copper sulfide nanoplates. *Nanoscale*, 2011, 3, 5096.
131. SEYHAN, M.; KUCHARCZYK, W.; YARAR, U. E.; RICKARD, K.; RENDE, D.; BAYSAL, N.; BUCAK, S.; OZISIK, R. Interfacial surfactant competition and its impact on poly(ethylene oxide)/Au and poly(ethylene oxide)/Ag nanocomposite properties. *Nanotechnol Sci Appl.*, 2017, 10, 69–77.
132. WU, B.; HUANG, H.; YANG, J.; ZHENG, N.; FU, G. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes catalyzed by amine-capped platinum-cobalt nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2012, 51, 3440–3443.
133. KWON, S. G.; KRYLOVA, G.; SUMER, A.; SCHWARTZ, M. M.; BUNEL, E. E.; MARSHALL, C. L.; CHATTOPADHYAY, S.; LEE, B.; JELLINEK, J.; SHEVCHENKO, E. V. Capping Ligands as Selectivity Switchers in Hydrogenation Reactions. *Nano Lett.*, 2012, 12, 5382–5388.

134. CRESPO-QUESADA, M.; CÁRDENAS-LIZANA, F.; DESSIMOZ, A.-L.; KIWI-MINSKER, L. Modern Trends in Catalyst and Process Design for Alkyne Hydrogenations. *ACS Catal.*, 2012, 2, 1773–1786.
135. ZHANG H, WATANABE T, OKUMURA M, HARUTA M, TOSHIMA N. Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster. *Nat. Mater.*, 2011, 11, 49–52.
136. GAO, F.; GOODMAN, D.W. Pd–Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 8009-8020.
137. HUTCHINGS, G. J. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis. *Chem. Commun.*, 2008, 1148–1164.
138. ZHANG, L.; XIE, Z.; GONG, J. Shape-controlled synthesis of Au–Pd bimetallic nanocrystals for catalytic applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 3916–3934.
139. LIU, J.; SHAN, J.; LUCCI, F. R.; CAO, S.; SYKES, E. C. H.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Palladium–gold single atom alloy catalysts for liquid phase selective hydrogenation of 1-hexyne. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7, 4276-4284.
140. LUCCI, F. R.; DARBY, M. T.; MATTERA, M. F. G.; IVIMEY, C. J.; THERRIEN, A. J.; MICHAELIDES, A.; STAMATAKIS, M.; SYKES, E. C. H. Controlling Hydrogen Activation, Spillover, and Desorption with Pd–Au Single Atom Alloys. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7, 480-485.
141. YU, W.-Y.; MULLEN, G. M.; MULLINS, C. B. Interactions of Hydrogen and Carbon Monoxide on Pd–Au Bimetallic Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 2129–2137.
142. SÁRKÁNY, A.; GESZTI, O.; SÁFRÁN, G. Preparation of Pd_{shell}–Au_{core}/SiO₂ catalyst and catalytic activity for acetylene hydrogenation. *Applied Catalysis A*, 2008, 350, 157-163.
143. LIU, P.; NORSKOV, J. K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 3814-3818.
144. FIORIO, J. L.; GONÇALVES, R. V.; TEIXEIRA-NETO, E.; ORTUÑO, M. A.; LÓPEZ, N.; ROSSI, L. M. Accessing Frustrated Lewis Pair Chemistry through Robust Gold@N-Doped Carbon for Selective Hydrogenation of Alkynes. *ACS Catalysis*, 2018, 8, 3516–3524.
145. ZHANG, S.; XIA, Z.; CHEN, X.; GAO, W.; QU, Y. Selective Semihydrogenation of Phenylacetylene to Styrene Catalyzed by Alloyed Palladium/Gold Catalysts Anchored on Cerium Oxide. *ChemNanoMat.*, 2018, 4, 472–476.

146. ALBANI, D.; VILÉ, G.; MITCHELL, S.; WITTE, P. T.; ALMORA-BARRIOS, N.; VEREL, R.; LÓPEZ, N.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Ligand Ordering Determines the Catalytic Response of Hybrid Palladium Nanoparticles in Hydrogenation *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 1621–1631.
147. WU, B.; HUANG, H.; YANG, J.; ZHENG, N.; FU, G. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Amine-Capped Platinum-Cobalt Nanocrystals *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, 3440–3443.
148. VU, K. B.; BUKHRYAKOV, K. V.; ANJUM, D. H.; RODIONOV, V. O. Surface-Bound Ligands Modulate Chemoselectivity and Activity of a Bimetallic Nanoparticle Catalyst. *ACS Catal.*, 2015, 5, 2529–2533.
149. SILVA, F. P.; FIORIO, J. L.; ROSSI, L. M. Tuning the Catalytic Activity and Selectivity of Pd Nanoparticles Using Ligand-Modified Supports and Surfaces. *ACS Omega*, 2017, 2, 6014–6022.
150. BORGES, J.; RIBEIRO, J. A.; PEREIRA, E. M.; CARREIRA, C. A.; PEREIRA, C. M.; SILVA, F. Preparation and characterization of DNA films using oleylamine modified Au surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 358, 626-634.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Karla Laís Caetano da Silva

Naturalidade: Nazaré da Mata/PE

Data de Nascimento: 19/08/1994

Email: karlalaisquimica@gmail.com

EDUCAÇÃO

03/2012 – 07/2016: Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) – Graduação em Licenciatura Plena em Química.

OCUPAÇÃO

08/2016 – Atual: Aluna de Mestrado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo (USP). Bolsista CNPq (12/2016 – 11/2018).

01/2015 – 07/2016: Bolsista do Programa de Extensão Universitária – UFRPE.

08/2014 – 07/2015: Bolsista de Monitoria – Departamento de Química – Área: Química Inorgânica – UFRPE.

08/2013 – 07/2014: Bolsista do Programa de Iniciação Científica – Laboratório de Produtos Naturais Bioativos – FACEPE – UFRPE.

03/2013 – 10/2013: Bolsista de Monitoria – Departamento de Química – Área: Química Inorgânica – UFRPE.

01/2013 – 07/2013: Voluntária do Programa de Iniciação Científica – Laboratório de Produtos Naturais Bioativos – UFRPE.

PRÊMIOS

2016 – Láurea Acadêmica: Licenciatura Plena em Química (UFRPE 2016.1).

FORMAÇÃO COMPLETAR

2015 – Química Quântica: A estrutura Eletrônica das moléculas– (Carga horária: 4h) – UFRPE.

2015 – Química Aplicada à Medicina: Modelos Metabonômicos no diagnóstico de Câncer e Hepatite – (Carga horária: 4h) – UFRPE.

2013 – Hidroponia – (Carga horária: 4h) – UFRPE.

2013 – A Utilização de Plantas Medicinais e Fitoterápicos no Cotidiano – (Carga horária: 4h) – UFRPE.

2012 – Análise Química de Drogas – (Carga horária: 4h) – UFRPE.

2012 – Radioatividade e Meio Ambiente numa Visão Interdisciplinar – (Carga horária: 4h) – UFRPE.

APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS

- **SILVA, K. L. C.**; ROSSI, L. M. *Efeito da Adição de Paládio Sobre Nanopartículas de Ouro em Reações de Hidrogenação de Ciclohexeno*. 2ª Escola Brasileira de Síncrotron: Fundamentos e Aplicações. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas – Brasil (2018).
- **SILVA, K. L. C.** *Composição Química e Avaliação do Potencial Acaricida de Óleos Essenciais das Folhas de Espécies do Gênero Bauhinia (Fabaceae) Frente ao Ácaro Rajado (Tetranychus urticae Koch)*. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – Brasil (2016).
- **SILVA, K. L. C.**; FREITAS FILHO, J. R. *Análise de Uma Sequência Didática Sobre o Conteúdo de Funções Orgânicas Aplicada no Âmbito da Extensão Universitária*. XVIII Encontro Nacional de Ensino de Química. Florianópolis – Brasil (2016).
- **SILVA, K. L. C.**; SILVA, R. C. B.; FREITAS FILHO, J. R. *Produção de Sabão*

Ecológico Vinculado ao Estudo de Funções Orgânicas e Reações de Saponificação. XVIII Encontro Nacional de Ensino de Química. Florianópolis – Brasil (2016).

- FRANCA, T. K.; LIMA, M. I. A.; MORAIS, M. C. S.; **SILVA, K. L. C.**; CAMARA, C. A. G.; MEDEIROS, P. L.; SILVA, E. C. *Avaliação dos Efeitos Citotóxicos e Genotóxicos do Extrato Hexânico do Óleo Fixo de Sementes de Morinda citrifolia Utilizando o Sistema Teste Allium cepa.* Encontro Anual de Biofísica. Recife – Brasil (2016).
- **SILVA, K. L. C.**; FREITAS FILHO, J. R. *Laboratório Itinerante de Química (LIQ): Uma Proposta de Extensão Universitária Para o Ensino de Química Através de Atividades Experimentais.* XV Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – Brasil (2015).
- **SILVA, K. L. C.**; FREITAS FILHO, J. R. *O Estudo de Funções Orgânicas Através do Escurecimento de Frutas: Observando a Química no Cotidiano.* XV Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – Brasil (2015).
- **SILVA, K. L. C.**; ALVES, C. T. S.; FREITAS FILHO, J. R. *O Impacto da Experimentação no Ensino de Química: Aprendizagem Significativa no Estudo de Gases.* 3º Encontro de Química e Formação Docente. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – Brasil (2015).
- SILVA, M. V. D. B.; **SILVA, K. L. C.**; FREITAS FILHO, J. R. *Proposta de Uma Sequência Didática com Enfoque Ciência -Tecnologia- Sociedade (CTS) Sobre o Conteúdo de Eletroquímica.* 3º Encontro de Química e Formação Docente. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – Brasil (2015).
- ALVES, C. T. S.; **SILVA, K. L. C.**; SIMOES NETO, J. E. *Concepções Alternativas*

dos Estudantes e a Abordagem do Livro Didático Sobre o Conteúdo de Ligações Químicas. 3º Encontro de Química e Formação Docente. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – Brasil (2015).

- **SILVA, K. L. C.**; CAMARA, C. A. G. *Obtenção de Produtos Formulados a Base de Óleos Essenciais para o Controle de Tetranychus urticae*. 18ª Jornada de Iniciação Científica/PIBIC. Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco. Recife – Brasil (2014).
- **SILVA, K. L. C.**; CAMARA, C. A. G. *Composição Química e Avaliação do Potencial Acaricida do Óleo Essencial das Folhas da Espécie Bauhinia rufa Steud frente ao Ácaro Rajado (Tetranychus urticae Koch)*. 54º Congresso Brasileiro de Química. Natal – Brasil (2014).
- **SILVA, K. L. C.**; CAMARA, C. A. G. *Composição Química e Toxicidade do Óleo Essencial das Folhas da Espécie Bauhinia dumosa var. viscidula (Harms) Vaz & Marquete Sobre o Ácaro Rajado (Tetranychus urticae Koch)*. 54º Congresso Brasileiro de Química. Natal – Brasil (2014).
- **SILVA, K. L. C.**; LIMA G. D. S.; CAMARA, C. A. G.; SANTOS, M. L. D.; FAGG C. W. *Chemical Composition and Toxicity of the Vapors of Essential Oil Campomanesia adamantium O. Berg on the Twospotted Spider Mite (Tetranychus urticae Koch)*. 4th Brazilian Conference on Natural Products. Natal – Brasil (2013).
- **SILVA, K. L. C.**; LIMA G. D. S.; CAMARA, C. A. G.; SANTOS, M. L. D.; FAGG C. W. *Composição Química e Avaliação do Potencial Acaricida do Óleo Essencial das Folhas da Campomanesia adamantium O. Berg Sobre o Ácaro Rajado (Tetranychus urticae Koch)*. XIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – Brasil (2013).