

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

MIGUEL RAMÓN INFANTE GUERRA

**Desenvolvimento de um catalisador de ouro e
paládio e o impacto da calcinação na oxidação
seletiva do álcool benzílico**

Dissertação de Mestrado

Versão original da Dissertação

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

14/05/2021

MIGUEL RAMÓN INFANTE GUERRA

**Desenvolvimento de um catalisador de ouro e
paládio e o impacto da calcinação na oxidação
seletiva do álcool benzílico**

*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). Pedro Miguel Vidinha Gomes

São Paulo
2021

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

G934d Guerra, Miguel Ramón
Desenvolvimento de um catalisador de ouro e paládio e o impacto da calcinação na oxidação seletiva do álcool benzílico / Miguel Ramón Guerra. - São Paulo, 2021.
104 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gomes, Pedro Miguel

1. catalisadores bimetálicos. 2. ouro. 3. paládio. 4. oxidação do álcool benzílico. I. T. II. Gomes, Pedro Miguel, orientador.

*A todos os que
me ajudaram*

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que contribuíram de uma maneira ou outra com o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigado por todo o apoio a Maitê Lippel Gothe, Marco Aurélio Suller, Marcos Vinícius Petri e Adolfo Figueredo.

Aos meus companheiros do Grupo de Química Verde e Ambiental, Karla Caetano, Bruno Manduca, Maria Villegas, Jennifer Rozendo, Diego Miranda, Beatriz do Nascimento, Georgia Delmilio, Fernando Pérez, Vinício Zhimizu, Gabriel Silva, Astrid Pérez, Thiago, Monalisa, Douglas, Caio Klocke, Bianca de Barros.

Ao grupo de pesquisa da professora Dr. Liane Marcia Rossi, Nanomateriais e Catálise, donde realizei as análises das amostras, obrigado Nájila Maluf, Daniele Kimie, Igor Holanda, Dagoberto, Camila Grossi, Raissa Rosa, Laís Borges, Adriano Braga, Tomaz Neves, Bruno Arpini.

Agradeço ao grupo de trabalho da professora Dr. Susana Torresi pela ajuda com a sínteses do catalisador.

Aos professores do Grupo de Química Verde e Ambiental Dr. Reinaldo Camino Bazito, Dr. Renato Sanches Freire e Dr. Cassius Vinicius Stevani.

Agradeço ao professor Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes, meu orientador, muito obrigado pelo apoio nestes anos.

A minha família e amigos do Instituto Aleinnys Barredo, Maidileyvis Castro, Liena Valero, Yendri Ramolca e Ahmed Díaz.

Muito obrigado à Universidade de São Paulo, especialmente ao Instituto de Química pela oportunidade de fazer o Mestrado nesta instituição, e também especialmente agradecido ao CNPq pela bolsa concedida N^o projeto 167982/2018-4.

RESUMO

GUERRA, M. R. I. **Desenvolvimento de um catalisador de ouro e paládio e o impacto da calcinação na oxidação seletiva do álcool benzílico**. 2021. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nos dias atuais, a catálise heterogênea baseada em materiais de ouro é uma das áreas mais estudadas e promissoras para efetuar diversos tipos de transformações químicas, com especial relevância para as reações de oxidação. Neste sentido diversas estratégias têm sido utilizadas para potencializar o uso de ouro na catálise. Adição de outro metal ao ouro tem sido uma das melhores estratégias para aprimorar o desempenho e aplicação do ouro na catálise. De toda a ampla gama de catalisadores bimetálicos produzidos, os de ouro-paládio têm mostrado excelentes resultados, nomeadamente nas reações de oxidação. Por outro lado, o álcool benzílico é um substrato muito comum utilizado para estudar oxidações seletivas catalisadas por catalisadores heterogêneos à base de ouro, pois permite realizar diferentes estudos fundamentais para avaliar as propriedades catalíticas de diferentes materiais antes da sua aplicação a sistemas mais complexos.

No presente trabalho se estudou o desenvolvimento de um catalisador bimetálico baseado em nanopartículas de ouro e paládio para proceder à oxidação sustentável do álcool benzílico. Deste modo, foi feita a síntese do catalisador Au-Pd/SiO₂ mediante o método de imobilização da solução coloidal e utilizada a calcinação como procedimento de remoção dos agentes estabilizadores utilizados na síntese do material. Através deste método foi possível obter nanopartículas

bimetálicas com uma relação molar Au-Pd_{1,2} e com tamanhos médios compreendidos entre 17 nm e 21 nm respectivamente, para o catalisador não calcinado, e calcinado a 562 °C. O catalisador calcinado apresentou uma menor área superficial, 232 m²/g e um menor volume de poro 0,58 cm³/g, quando comparado com o catalisador não calcinado (369 m²/g e 0,77 cm³/g). Os estudos de DRX mostraram que a calcinação alterou a estrutura do catalisador, favorecendo a formação da liga Au-Pd e formando o PdO, o qual desapareceu mediante o tratamento com H₂.

Além disso, os nossos resultados demonstraram que o catalisador calcinado a 562 °C e pré-reduzido com H₂ permitia obter uma seletividade de 91 % para benzaldeído. Por outro lado, os estudos de cinética também confirmaram o melhor desempenho do catalisador calcinado e pré-reduzido, evidenciando um rendimento superior nas primeiras 4 horas de reação. Estes estudos permitiram ainda a determinação da ordem de reação (1,09) e da constante cinética da reação (1,69x10⁻² h⁻¹).

O planejamento experimental, realizado para avaliar o impacto das temperaturas de calcinação e de reação na oxidação do álcool benzílico, demonstrou que o aumento na temperatura de reação produz um maior impacto na performance catalítica do Au-Pd/SiO₂. Neste caso, o aumento de temperatura foi responsável pelo aumento da conversão. No entanto, a seletividade para o benzaldeído diminuiu durante esse aumento. Como conclusão, podemos dizer que, embora a temperatura de reação seja o fator mais decisivo no desenvolvimento catalítico de nosso sistema, as mudanças feitas no catalisador Au-Pd/SiO₂ como a calcinação e a pré-redução com H₂, melhoram seu desempenho para oxidação do álcool benzílico em condições livres de solvente.

Palavras-chave: Catalisadores bimetálicos, ouro, paládio, oxidação do álcool benzílico.

ABSTRACT

GUERRA, M. R. I. **Development of gold-palladium catalyst and the impact of calcination on the selective oxidation of benzyl alcohol.** 2021. 104 p. Master Thesis-Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nowadays, heterogeneous catalysis based on gold-containing materials is one of the most studied and promising areas for different types of chemical transformations, with special relevance for oxidation reactions. In this sense, several strategies have been used to enhance the use of gold in catalyst. The addition of another metal to gold has been one of the best strategies to improve the performance and application of gold in catalysis. Of the wide range of bimetallic catalysts produced, gold-palladium catalyst has shown excellent results, particularly in oxidation reactions. On the other hand, benzyl alcohol is a very common substrate used to study selective oxidations catalyzed by heterogeneous gold-based catalysts, as it allows carried out fundamental studies to evaluate the catalytic properties of different materials before its application to more complex systems.

In the present work, we studied the development of a bimetallic catalyst based on gold and palladium nanoparticles to proceed with the sustainable oxidation of benzyl alcohol. In this way, the synthesis of the Au-Pd/SiO₂ catalyst was carried out using the sol-immobilization method of the colloidal solution and calcination was used as a procedure for removing the stabilizing agents used in the synthesis of the material. Through this method it was possible to obtain bimetallic nanoparticles with a Au-Pd_{1,2} molar ratio and average sizes between 17 nm and 21 nm respectively, for

the non-calcined catalyst and calcined at 562 °C. The calcined catalyst had a smaller surface area, 232 m²/g and a smaller pore volume 0,58 cm³/g, when compared to the non-calcined catalyst (369 m²/g and 0,77 cm³/g). XRD studies showed that calcination altered the structure of the catalyst, favoring the formation of the Au-Pd alloy and forming the PdO, which disappeared through H₂ treatment.

In addition, our results demonstrated that the catalyst calcined at 562 °C and pre-reduced with H₂ allowed to obtain a selectivity of 91 % for benzaldehyde. On the other hand, the kinetics studies also confirmed the better performance of the calcined and pre-reduced catalyst, showing a superior performance in the first 4 hours of reaction. These studies also allowed the determination of the reaction order (1,09) and the reaction kinetic constant (1,69x10⁻² h⁻¹).

The experimental design, carried out to evaluate the impact of the calcination and reaction temperatures on the oxidation of benzyl alcohol, demonstrated that the increase in the reaction temperature produces a greater impact on the catalytic performance of Au-Pd/SiO₂. In this case, the increase in the temperature was responsible for the increase in conversion. However, selectivity for benzaldehyde decreased during this increase. In conclusion, we can say, although the reaction temperature is the most decisive factor in the catalytic development of our system, the changes made to the Au-Pd/SiO₂ catalyst, such as calcination and pre-reduction with H₂, improve its performance for the oxidation of benzyl alcohol under solvent-free conditions.

Keywords: Bimetallic catalysts, gold, palladium, benzyl alcohol oxidation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Espectros UV-Visíveis de nanopartículas de ouro sintetizadas.....21
- Figura 2.** Principais formas e tamanhos das nanopartículas de ouro.....21
- Figura 3.** Imagens esquemáticas (A – J) de diferentes estruturas de nanopartículas core-shell: (A) core-shell; (B) core-multishell; (C) core-shell poliédrica; (D) core poroso-shell; (E) core oco-shell; (F) core oco -multishell; (G) core móvel-shell;(H) multicore-shell; (I) core-shell irregulares; e, (J) varas core-shell.....26
- Figura 4.** Principais reações de oxidação do álcool benzílico.....40
- Figura 5.** Representação do planejamento de composto central. Quadrado tracejado com círculos sólidos representa o planejamento fatorial simples 2^2 , círculo aberto no centro da figura representa o ponto central e o losango tracejado com quadrados sólidos representa o fatorial em estrela.....53
- Figura 6.** Imagens MET e histogramas de distribuição do tamanho das nanopartículas do catalisador Au-Pd/SiO₂. Image A catalisador não calcinado e B catalisador calcinado a 562 °C.....60
- Figura 7.** Padrões de DRX do catalisador Au-Pd/SiO₂ A) Não calcinado, B) Reduzido com H₂ a 100 °C, C) Calcinado em ar a 562 °C e D) Calcinado em ar a 562 °C e tratado com H₂ a 100 °C. Os picos de referência da liga Au-Pd são marcados com ● e as espécies de PdO são marcadas com *62
- Figura 8.** Atividade catalítica e seletividade do Au-Pd/SiO₂ submetido a diferentes condições de tratamento. A) Não calcinado e reduzido com H₂ a 100 °C, B) Não calcinado, C) Calcinado a 562 °C e D) Calcinado a 562 °C e reduzido com H₂ a 100 °C. Condições de reação: temperatura de reação 120 °C, pressão 2 bar de O₂, relação molar de 5000: 1 de substrato para metais ativos.....65

Figura 9. A) Conversão do álcool benzílico e B) Rendimento do benzaldeído sobre o catalisador Au-Pd/SiO₂ não calcinado e calcinado a 562 °C. Condições de reação: pressão 2 bar de O₂, 50 mg de catalisador, relação molar de 5000: 1 de substrato para metais ativos. Pré-tratamento com H₂ a 100 °C.....68

Figura 10. Seletividade da oxidação do álcool benzílico catalisada por Au-Pd/SiO₂. A) Não calcinado e B) Calcinado a 562 °C. Condições de reação: pressão 2 bar de O₂, 50 mg de catalisador, relação molar de 5000: 1 de substrato para metais ativos. Pré-tratamento com H₂ a 100 °C.....70

Figura 11. Gráfico de Pareto dos efeitos da temperatura de reação e calcinação na conversão de álcool benzílico. (L) parâmetro lineal, (Q) parâmetro cuadrático, 1Lby2L efeito combinado de ambas as variáveis.....76

Figura 12. Gráfico de Pareto dos efeitos da temperatura de reação e calcinação na seletividade ao benzaldeído. (L) parâmetro lineal, (Q) parâmetro cuadrático, 1Lby2L efeito combinado de ambas as variáveis.....77

Figura 13. Superfície de resposta da conversão do álcool benzílico em função da temperatura de reação e calcinação.....83

Figura 14. Superfície de resposta da seletividade ao benzaldeído em função da temperatura de reação e calcinação.....83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento experimental composto central.....	54
Tabela 2. Análise superficial do catalisador Au-Pd/SiO ₂	57
Tabela 3. Dados cinéticos da reação de oxidação do álcool benzílico.....	72
Tabela 4. Análise de variância da conversão de álcool benzílico.....	78
Tabela 5. Análise de variância da seletividade ao benzaldeído.....	79

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 NANOPARTÍCULAS E MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	15
1.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	16
1.3 USO DO OURO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	18
1.4 CATALISADORES BIMETÁLICOS DE OURO E PALÁDIO.....	21
1.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS.....	27
1.5.1 Redução química.....	28
1.5.2 Precipitação química.....	29
1.5.3 Método de microemulsão.....	30
1.5.4 Método hidrotérmico contínuo.....	31
1.5.5 Método de imobilização da solução coloidal.....	32
1.6 MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUPORTES NA CATÁLISE.....	33
1.7 OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO.....	36
1.8 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE AGENTES ESTABILIZADORES.....	41
1.8.1 Calcinação.....	42
2 OBJETIVOS.....	44
2.1 OBJETIVO GERAL.....	44
2.1.1 Objetivos específicos.....	44
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	46
3.1 MATERIAIS.....	46
3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR DE OURO E PALÁDIO.....	46
3.2.1 Calcinação do catalisador.....	47
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	48
3.3.1 Espectroscopia de absorção atômica.....	48
3.3.2 Cromatografia gasosa.....	48
3.3.3 Difração de Raios X (DRX).....	49
3.3.4 Área superficial e volume de poro.....	49
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	50
3.4 REAÇÕES CATALÍTICAS.....	50
3.4.1 Oxidação do álcool benzílico.....	51
3.5 ESTUDOS CINÉTICOS.....	51

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	55
4.2 REAÇÕES CATALÍTICAS.....	63
4.3 ESTUDOS CINÉTICOS.....	66
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	73
5 CONCLUSÃO.....	85
6 REFERÊNCIAS.....	88
SÚMULA CURRICULAR.....	104

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOPARTÍCULAS E MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

O termo nanotecnologia, vem tendo muita força nos últimos anos, a nanotecnologia como tal, emergiu como uma alternativa de ponta e alcança diversos campos interdisciplinares como a física, biologia, química, medicina e ciência dos materiais [1]–[4]. De acordo com a IUPAC uma nanopartícula é definida como uma partícula de qualquer formato com dimensões na faixa de 1 a 100 nm [5], no entanto, não há razão específica para usar 100 nm como o tamanho que separa nanopartículas de não nanopartículas [6]. Assim, o princípio orientador da diferenciação de nanopartículas está essencialmente relacionado com a diferença entre as propriedades físicas exibidas por um material na sua forma macroscópica comparativamente à sua forma nanométrica (abaixo dos 100 nm) [7].

A primeira menção do termo nanotecnologia, está geralmente associado à conhecida palestra do Richard Feynman, professor do Instituto De Tecnologia da Califórnia, fez em 1959 na sessão da American Physical Society. Nesta palestra intitulada “There's Plenty of Room at the Bottom” pela primeira vez foi considerada a possibilidade de criar produtos de dimensões nanométricas com o uso de átomos como ponto de partida para a construção de estruturas mais complexas. Hoje em dia, essa palestra é referida como a origem do paradigma nanotecnológico [8].

O desenvolvimento e fabricação de nanomateriais é uma área em franco crescimento com importantes aplicações desde da medicina à engenharia civil passando obviamente pela catálise [9]–[11]. Na medicina, o uso de materiais antibacterianos naturais, como metais e óxidos metálicos, com dimensões nanométricas, permitem interações mais eficientes com microrganismos devido ao aumento da razão entre área superficial e volume [12] [13]. Por outro lado, o concreto pode ser igualmente melhorado através do uso da nanoengenharia que permite não só controlar o comportamento do material, mas também adicionar novas propriedades, as quais podem ser ajustadas para promover interações específicas. Por exemplo, a introdução de nanosílica no concreto permitiu melhorar tanto a sua mobilidade como sua resistência, criando assim um concreto de alto desempenho e auto-adensável [14].

1.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Muitos materiais, aditivos alimentícios e produtos farmacêuticos essenciais para a sociedade são produzidos por meio da catálise heterogênea [15] [16]. Na revisão bibliográfica realizada por Cattaneo *et al.* (2010) [17], focada em catalisadores de ouro para realizar a oxidação seletiva de derivados de biomassa, eles se concentram em três moléculas derivadas de biomassa nomeadamente, glicose, hidroximetilfurfural e glicerol. Estas moléculas são importantes precursores para a obtenção de produtos de interesse industrial como o etanol, ácido láctico, ácido succínico, ácido glucônico, 1,6-hexanodiol e dihidroxiacetona, demonstrando assim o papel extremamente relevante dos catalisadores de ouro.

Por outro lado, Tan *et al.* (2019) [18], conseguiram oxidar vários álcoois alifáticos e aromáticos como o álcool benzílico, 2-butanol, ciclohexanol e

difenilmetanol em meio aquosos, usando um catalisador de Au-Pd. Todos estes álcoois foram transformados em produtos de maior valor como os seus aldeídos e cetonas correspondentes.

Visando a melhoria dos processos de oxidação acima mencionados, diversas estratégias catalíticas têm sido propostas [19]–[22]. Por exemplo Shaker (2018) [23], demonstrou a oxidação do álcool benzílico utilizando os complexos de níquel (II), cobre (II) e oxovanádio (II)-di-hidroindolona (MH₂ID) para levar a cabo reações de oxidação homogêneas. No entanto, o uso de catálise homogênea apresenta algumas desvantagens principalmente no que diz respeito à sua reutilização pois a sua separação do meio reacional é um processo bastante complexo. Além disso, outros desafios como a corrosão severa levam ao incremento dos custos de produção e manutenção [24]. Deste modo, o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos é uma melhor proposta para a melhoria dos processos catalíticos que envolvem oxidação de álcoois [25]–[28].

Uma das vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos baseados em nanopartículas resulta do aumento da área superficial do catalisador, fato que melhora significativamente a sua eficiência catalítica. No entanto, quando o processo catalítico é realizado a altas temperaturas pode ocorrer a sinterização das partículas, reduzindo drasticamente a sua área superficial e com isso a conversão global do processo. A dispersão e estabilização de nanopartículas em materiais inorgânicos porosos pode limitar grandemente o fenômeno de sinterização, melhorando substancialmente não só seu desempenho catalítico mas também reduzindo a quantidade de nanopartículas necessárias para realizar a transformação, diminuindo assim os custos de operação. Conte *et al.* (2009) [29], fizeram um estudo comparativo sobre a oxidação de álcoois secundários entre catalisadores de ouro

não suportado e suportados em óxido de céria (Au/CeO₂) concluindo que o suporte, ativa o oxigênio e atua como um extrator de hidrogênio da superfície do ouro aumentando a sua atividade catalítica.

1.3 USO DO OURO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Tal como outros metais, o ouro, é inerte na forma macroscópica [30]–[33] impedindo por isso sua utilização em catálise. No entanto, estudos posteriores revelaram que na forma de nanopartículas, o ouro possui propriedades excepcionais [34]–[36]. Todo o posterior desenvolvimento dos catalisadores de ouro veio da mão do estudo pioneiro feito por Haruta *et al.* (1987) [37], no qual descobriram a peculiaridade dos catalisadores de ouro na oxidação de CO. Este estudo levou os catalisadores de ouro a alcançar um lugar especial no campo da catálise. Mais tarde diferentes descobertas revelaram que a capacidade catalítica do ouro está relacionada com a dimensão das suas partículas, isto é, as partículas de menor tamanho possuem maior capacidade de absorção dos substratos e com isso uma maior possibilidade de efetuar o processo catalítico [38]. Por exemplo, Mavrikakis *et al.* (2000) [39], demonstraram que um dos parâmetros mais importantes que determina a reatividade das nanopartículas de Au é a densidade de camada. Este parâmetro, é definido como a fração de átomos na partícula que tem sete ou menos átomos vizinhos em seu redor, sendo que esta fração aumenta à medida que o tamanho da partícula diminui possibilitando assim o aumento da reatividade catalítica destas partículas de menor dimensão. Ao contrário, à medida que o

tamanho das partículas aumenta a concentração desta fração diminui, contribuindo para uma menor atividade catalítica.

Outro estudo que reforça esta ideia foi realizado por Haruta (2004) [40]. Este autor, observa um forte aumento da atividade catalítica da oxidação de CO à medida que o tamanho das partículas de Au diminuía em um catalisador de Au/TiO₂. Ele explica este resultado a partir da existência de sites de adsorção de CO nas bordas e cantos do catalisador já que a zona de reação é a periferia em torno das partículas de Au, a qual aumenta com a diminuição do tamanho do catalisador.

Devido ao comportamento rigoroso e a dependência do tamanho das nanopartículas metálicas [41], a superfície das nanopartículas de ouro exibe um fenômeno peculiar denominado de ressonância plasmônica de superfície, resultando numa forte extinção do comprimento de onda da luz irradiada. Este comportamento único está relacionado somente às características óticas das nanopartículas o qual não está presente no material na sua forma macroscópica. Este fenômeno é formado pela oscilação coletiva de elétrons de condução livres dentro do metal após a interação com um campo eletromagnético [31].

Como é possível ver na (figura 1), a banda de ressonância plasmônica de superfície, referente às nanopartículas de ouro, está localizada especificamente nos 530 nm.

Os trabalhos feitos por Rossi *et al.* (1998, 2000) [42] [43], demonstraram que as nanopartículas de ouro suportadas poderiam ser usadas para oxidar álcoois na presença de uma base, abrindo assim um novo caminho para aplicação de nanomateriais baseados em ouro neste importante campo de pesquisa [44] [45]. Originalmente era considerado essencial o uso de uma base para permitir a

abstração de hidrogênio do substrato. No entanto, reações modelos como a oxidação aeróbica e a esterificação oxidativa do álcool benzílico, as quais são normalmente catalisadas por nanopartículas de Au suportadas, apresentaram boas conversões ao benzaldeído e ésteres na ausência de uma base. Por outro lado, a utilização de um meio fortemente alcalino, pode ser considerado uma restrição ao uso de catalisadores de Au, uma vez que podem ocorrer reações colaterais como equilíbrio ceto-enol, reação de Cannizaro, descarboxilação oxidativa, as quais diminuem a seletividade do catalisador, ou ainda promover danos no catalisador [46]. Para evitar tais inconvenientes tem-se promovido a combinação das nanopartículas de Au com um segundo metal como por exemplo Pd ou Pt, o que evita a necessidade de utilizar uma base [25].

Nos dias atuais, a catálise baseada em materiais que contêm ouro (figura 2), é uma das áreas catalíticas mais estudadas [47]–[49] para um amplo espectro de reações, que vão desde a oxidação do CO [50], à oxidação seletiva de álcoois [51] [52] e carboidratos, como a glicose. Outras reações que podem ser feitas usando catalisadores de ouro são por exemplo, a ativação da ligação C-H [53], epoxidação de alcenos [54] e síntese direta de peróxido de hidrogênio [55],

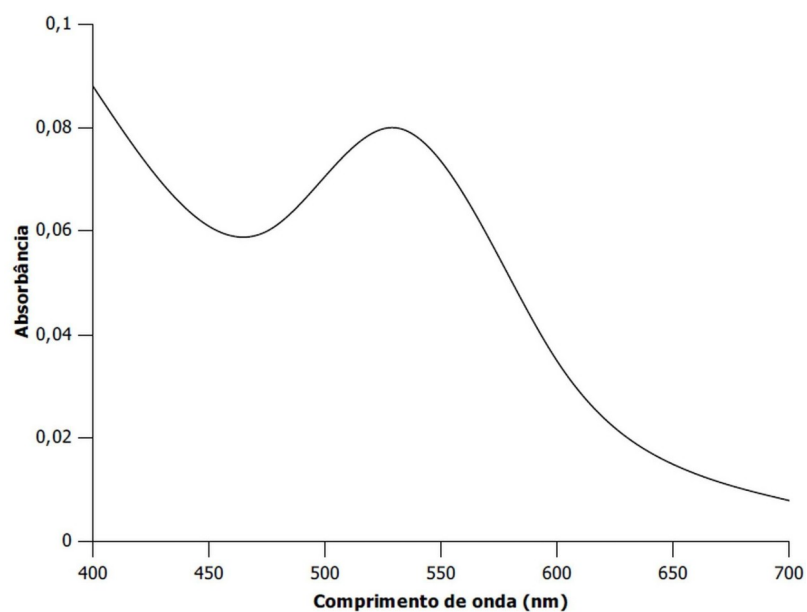


Figura 1. Espectros UV-Visíveis de nanopartículas de ouro sintetizadas.

Fonte: Adaptado de Sengani *et al.* (2017). [31]

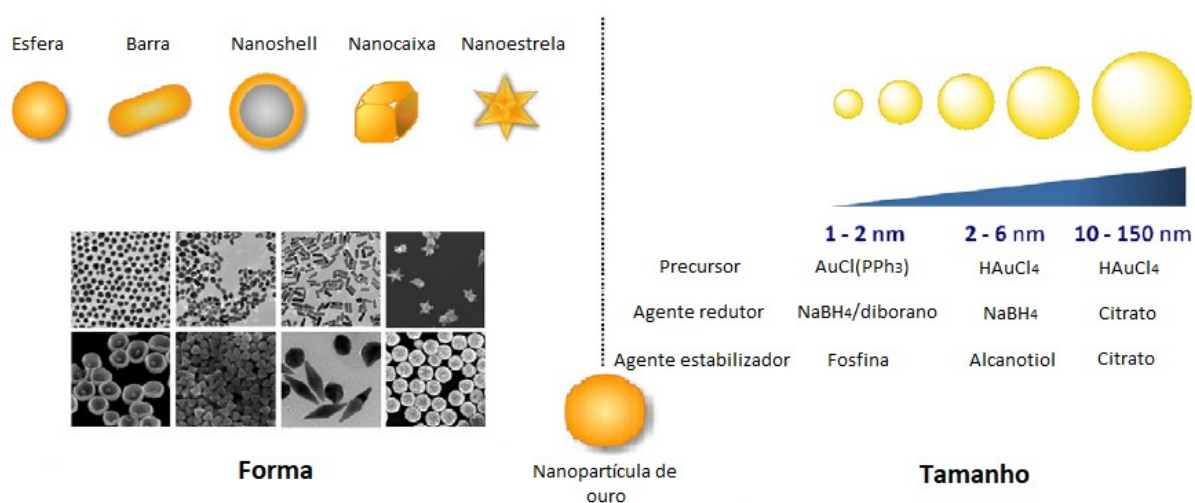


Figura 2. Principais formas e tamanhos das nanopartículas de ouro.

Fonte: Adaptado de Her *et al.* (2017). [36]

1.4 CATALISADORES BIMETÁLICOS DE OURO E PALÁDIO

A adição de outro metal, como por exemplo Cu, Cr, Mn, Ru, Pd, Pt, Ag [25] [56]–[61], é uma das estratégias usadas para melhorar a eficiência dos catalisadores monometálicos. Esta adição permite criar efeitos sinérgicos eletrônicos e/ou geométricos no material final que podem ser benéficos para diferentes processos catalíticos [62]. Além disso, a inclusão de outro metal permite não só melhorar a seletividade e conversão da reação [63] mas também em certos casos diminuir a temperatura e a quantidade de catalisador utilizado [64]. Nowicka *et al.* (2019) [63], estudaram a oxidação do álcool benzílico utilizando o catalisador Pd-Zn/TiO₂. Neste caso os autores variaram as quantidades de Pd e Zn demonstrando que o catalisador com maior quantidade de Pd era mais ativo para a oxidação do álcool benzílico, porém a sua seletividade para o benzaldeído aumentou com o aumento da quantidade de Zn. Outro fator importante é que a complexidade estrutural dos catalisadores bimetálicos é alta, visto que eles podem sofrer alterações na sua estrutura durante o processo de pré-tratamento ou até mesmo durante a reação, assumindo diferentes distribuições de domínios metálicos e estados químicos [65]. Balcha *et al.* (2011) [64], estudaram os efeitos das alterações na estrutura superficial de um catalisador de Au-Pd na oxidação aeróbia do álcool crofílico. Estes autores mostraram que as nanopartículas core-shell de Au-Pd (Pd como shell e o core de Au) reduzidas sequencialmente, possuíam uma maior seletividade para o crotonaldeído do que as nanopartículas de Au-Pd obtidas por co-redução dos metais.

De toda a ampla gama de catalisadores bimetálicos, os que são formados a partir de ouro e paládio são aqueles que apresentam o melhor desempenho em reações de oxidação [66]–[68]. Por outro lado, o paládio é igualmente utilizado

devido à sua baixa toxicidade e ao seu baixo impacto ambiental o que permite sintetizar materiais extremamente efetivos e amigos do ambiente. Um dos principais estudos feitos acerca da adição do paládio ao ouro, foi realizado por Enache *et al.* (2006) [69]. Este estudo demonstrou que a adição de Pd ao Au para formar um catalisador bimetálico de Au-Pd permitiu aumentar a conversão de 15 para 83 % em relação ao catalisador monometálico de Au mantendo a sua seletividade acima dos 90 %. Estes resultados mostram claramente o benefício de usar sistemas catalíticos bimetálicos. Por outro lado, Tareq *et al.* (2018) [66], realizaram um estudo comparativo de catalisadores de Au e Pd suportados em TiO₂ e carbono demonstrando que a liga Au-Pd aumentava a conversão em 2,5 % para o catalisador Au/TiO₂ e 8,2 % para o catalisador Au-Pd/TiO₂ mantendo a seletividade alta em ambos os casos. Além disso, estudos mais recentes têm utilizado diversas composições de ouro e paládio para obter catalisadores mais eficientes para efetuar a oxidação de álcoois com O₂ [70] [71]. Um ponto bastante interessante é que estes estudos demonstraram ainda que a adição de paládio permite não só aumentar a atividade catalítica mantendo a seletividade da reação, mas igualmente melhorar a estabilidade e a consequente reutilização dos catalisadores.

A atividade catalítica destes materiais nanoparticulados depende do tamanho, forma, morfologia, valência e das suas propriedades físico-químicas [15]. Diferentes nanopartículas de Au-Pd com diferentes morfologias e estruturas já foram preparadas, incluindo Au-Pd octaédrico [72], Au-Pd nanobastões [73], Au-Pd nanocubos [74], esféricas [75] em forma de flores [76]. Outro exemplo interessante foi descrito por Ma e Liang [61]. Estes autores desenvolveram nanopartículas de Au-Pd em forma de estrela com diferentes razões de Au-Pd demonstrando que, a

relação entre o ácido ascórbico utilizado como redutor e o ácido cloroáurico utilizado como precursor de ouro influenciava não só as suas características geométricas e morfológicas das partículas, mas igualmente as suas propriedades catalíticas.

Apesar do efeito da relação Au-Pd ter sido investigado por diferentes autores [19] [27] [38] [49] [52] [62] [71] [77] não existe ainda um consenso sobre a relação ótima entre estes metais. Na revisão bibliográfica realizada por Chan-Thaw *et al.* (2018) [15], mostrou vários estudos acerca deste fenômeno. Por exemplo, o estudo realizado por Wang *et al.* (2008) [78], referente à oxidação seletiva do glicerol a ácido glicérico, demonstrou que a quantidade molar ideal entre Au e Pd na liga, era de 9Au-1Pd. Neste estudo, a maior atividade do catalisador rico em Au foi atribuída à formação de uma liga uniforme Au-Pd, enquanto no caso do catalisador rico em Pd o desempenho catalítico diminuiu motivado não só pela segregação das nanopartículas de Pd, mas igualmente pela falta de homogeneidade estrutural resultante dessa segregação, o que enfraqueceu o efeito sinérgico da combinação entre os dois metais.

Por outro lado, Savara *et al.* (2016) [79], mostrou que a relação Au-Pd influenciava igualmente a seletividade da reação, mostrando que esta podia ser modelada pela variação na quantidade de ouro. Sem dúvida um dos trabalhos mais completos que analisa o comportamento catalítico de distintas composições Au-Pd foi realizado por Silva *et al.* (2014) [80], demonstrando que os melhores resultados de atividade catalítica eram obtidos com a razão molar de 10Au-1Pd. Estes autores demonstraram através de um estudo bastante detalhado que esta razão correspondia exatamente à quantidade mínima de Pd necessária para cobrir a core de Au com uma monocamada. No entanto, a razão molar Au-Pd teve uma influência

pouca significativa na seletividade da reação. Este fato demonstra que a seletividade da reação depende igualmente de outros fatores que não a razão Au-Pd. Aliás, este fato foi descrito anteriormente nesta seção.

A composição das partículas Au-Pd não é o único fator a ter em conta, para a melhoria da performance catalítica destas partículas. Por exemplo, a sua morfologia (e.g. -ligas ou estruturas core-shell) desempenham igualmente um papel extremamente relevante na sua atividade e seletividade. Este tipo de morfologias, podem ser obtidas através da variação do seu processo de síntese. No caso das ligas, estas poderão ser obtidas por redução simultânea dos metais na presença de moléculas estabilizantes como o PVA (álcool polivinílico) ou PVP (polivinilpirrolidona). Enquanto no caso das estruturas core-shell os metais são reduzidos sequencialmente, onde o core é o primeiro metal a ser reduzido e o shell o segundo [81]. Um bom exemplo de resultados catalíticos comparativos obtidos sobre estas estruturas, foi realizado por Song *et al.* (2012) [81]. Neste estudo, o catalisador mais ativo foi sintetizado com um core de Au e uma shell de Pd. Aliás, este catalisador apresentou uma melhor atividade catalítica que os metais individuais ou até mesmo as suas ligas.

Estas estruturas nanométricas tornaram-se uma importante área de pesquisa devido às suas aplicações potenciais em vários campos do conhecimento como a biomédica, farmacêutica, agrícola, ambiental, ciência dos materiais, química, física, eletrônica e tecnologia [82] [83]. As core-shell podem adotar diferentes tamanhos e espessuras do core e do shell, com diferentes morfologias superficiais. Elas podem ser esféricas, centradas, irregulares ou tubulares (figura 3) e seu tamanho e forma, fazem com que suas propriedades variem de um material para outro [84]. Por outro

lado, sempre que a superfície das nanopartículas é modificada por grupos funcionais, moléculas ou ainda através do revestimento com uma fina camada de outro material, elas exibem propriedades aprimoradas em comparação com as partículas não revestidas [85].

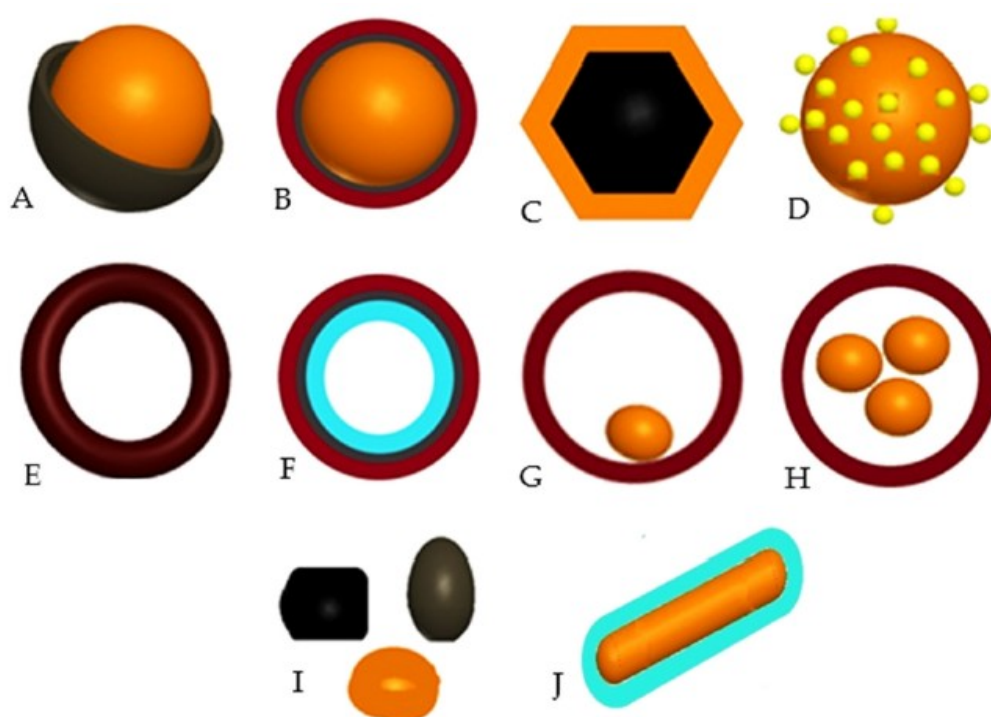


Figura 3.Imagens esquemáticas (A – J) de diferentes estruturas de nanopartículas core-shell: (A) core-shell; (B) core-multishell; (C) core-shell poliédrica; (D) core poroso-shell; (E) core oco-shell; (F) core oco -multishell; (G) core móvel-shell;(H) multicore-shell; (I) core-shell irregulares; e, (J) varas core-shell.

Fonte: Adaptado de Khatami *et al.* (2018). [86]

Um bom exemplo disso foi o trabalho de Silva *et al.* (2019) [65]. Estes autores mostraram que a atividade catalítica de nanopartículas de Au-Pd@Fe₃O₄@SiO₂ foi melhorada através da sua calcinação em ar (2h, 500 °C). Este processo, conduziu à reestruturação da liga Au-Pd e segregando PdO na superfície. Além disso, o caráter

da liga foi parcialmente recuperado depois da redução deste material em atmosfera de H_2 , mas a superfície rica em Pd foi menos efetiva na oxidação do álcool benzílico.

Também, Marelli *et al.* (2019) [87], investigaram o efeito estrutural de nanopartículas core-shell de Au-CuO suportadas em carbono para a oxidação seletiva de álcool benzílico. Para tal usaram diferentes relações entre Au e Cu obtendo partículas de tamanhos semelhantes. Este estudo demonstrou que através dos catalisadores Au_4Cu_1-C e $Au_{13}Cu_1-C$ foi possível obter uma conversão superior a 97 % após 6 horas de reação. Nestes casos a shell de CuO, não cobria completamente toda a superfície do core de Au. No entanto, no caso do catalisador $Au_1Cu_{17}-C$ a shell de CuO recobria completamente o core de Au e a reação foi fortemente inibida. Deste modo, os autores concluíram que a presença de ouro superficial era uma condição imprescindível para obter efeitos sinérgicos nos sistemas core-shell bimetálicos.

1.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

Existe uma grande variedade de métodos para preparar nanopartículas, os quais podem servir para obter materiais com diferentes variações de tamanho, composição e forma, propriedades cruciais para a obtenção de materiais catalíticos eficientes. A maioria dos métodos de preparação de catalisadores bimetálicos baseiam-se nos mesmos princípios dos monometálicos. Para a síntese de catalisadores bimetálicos suportados, existem duas metodologias gerais a seguir. A primeira, chamada de impregnação-redução, onde ocorre a deposição dos

precursores metálicos na superfície de um suporte, seguida de redução térmica ou química para produzir nanopartículas metálicas suportadas. Na segunda, realiza-se uma pré-síntese das nanopartículas metálicas em fase líquida (também chamada sol ou coloides) por redução química de um precursor metálico na presença de agentes estabilizadores, seguida de deposição em um suporte (também chamado método de imobilização da solução coloidal) [60] [63] [88]. Alguns dos métodos utilizados para esta finalidade serão abordados em seguida.

1.5.1 Redução química

Este método produz nanopartículas metálicas no estado zero de valência e resulta da combinação de dois processos: a redução do metal e a interação das espécies metálicas com espécies poliméricas estabilizantes. Neste caso podem ser utilizados diferentes agentes redutores como borohidreto de sódio, hidrogênio e ácido ascórbico [89]–[91]. A redução química é um método bastante comum utilizado tanto para a síntese de nanopartículas de ouro [92] como para a síntese de nanopartículas bimetálicas. Neste caso a redução sucessiva é o método mais direto para sintetizar as nanopartículas bimetálicas estruturadas sejam ligas ou estruturas do tipo core-shell. Este método envolve a deposição de um segundo metal sobre as nanopartículas monometálicas que foram previamente sintetizadas ficando assim rodeadas pelos átomos do segundo metal. Luty-Blocho *et al.* (2017) [91], obtiveram nanopartículas de Au através da redução com ácido ascórbico de íons complexos de Au (III) 0,1 M de concentração, e descreveram os mecanismos cinéticos do processo

de redução, concluindo que a concentração de reativos, íons cloro e o pH da solução tem influência na cinética e o crescimento das nanopartículas. Além disso, estes autores mostram que o mecanismo de formação destas nanopartículas, ocorria em três etapas: a primeira consistia na redução dos íons de Au (III) para Au (I), a segunda, na formação dos núcleos, no qual os íons Au (I) são reduzidos a Au (0), e a terceira, o crescimento das nanopartículas de Au.

1.5.2 Precipitação química

A precipitação química é outro processo importante para síntese de nanopartículas e envolve a formação de sólido a partir de uma solução contendo o precursor metálico. O produto de solubilidade do composto precipitado é o parâmetro mais importante a ser considerado. Nesta técnica, o produto se forma na fase líquida imediatamente após a conclusão da reação. Quando a concentração do produto excede o valor do produto de solubilidade desse composto ocorre a formação das partículas. O mecanismo de formação de nanopartículas por precipitação é uma combinação de três etapas, (i) nucleação, (ii) crescimento e (iii) aglomeração [84]. Por ser um processo simples é uma técnica bastante atraente para efetuar a produção em larga escala de nanopartículas sem impurezas [93]. Deng *et al.* (2019) [94], obtiveram o suporte superparamagnético amino-modificado, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PS-NH}_2$, por precipitação química de nanopartículas de Fe_3O_4 , o qual foi posteriormente utilizado como suporte para das nanopartículas de Au-Pd permitindo uma excelente separabilidade do meio reacional, devido às propriedades

magnéticas e obtendo uma alta atividade catalítica na redução do p-nitrofenol (99 % de conversão). Como resultado este catalisador pôde ser reutilizado 30 vezes sem perda da atividade catalítica.

1.5.3 Método de microemulsão

A síntese de nanopartículas usando o método de microemulsão ganhou um enorme interesse pois permite facilmente controlar o tamanho e a distribuição das partículas assim como realizar um revestimento uniforme da sua superfície [84]. A microemulsão é definida como uma solução composta por pelo menos três componentes, ou seja, um componente polar, um componente não polar e um surfactante. O surfactante forma micelas reversas e o co-surfactante moléculas que ajudam no processo de micelização, reduzindo as forças repulsivas entre os grupos carregados dos extremos do surfactante. Como resultado, a fase aquosa fica dentro da fase apolar como uma nanogota e a formação das nanopartículas ocorre dentro desta. Nestes sistemas de microemulsão, o tamanho das nanopartículas e sua morfologia fica condicionado pelo tamanho da gota. A síntese por microemulsão é usada principalmente para a obtenção de nanopartículas inorgânicas para as quais o meio de reação prossegue dentro da fase aquosa. Como principais desvantagens deste método podemos dizer que uma microemulsão é um sistema complexo, que dificulta a separação e purificação das partículas a partir dele, e existindo igualmente dificuldades em produzir grandes quantidades de nanopartículas por este método [84]. Nanopartículas bimetálicas de Au-Pd foram sintetizadas em micelas reversas

por Lee *et al.* (2015) [95], as quais mostraram uma boa estabilidade para oxidação do álcool benzílico em condições amenas. Por outra lado, Mangaiyarkarasi *et al.* (2020) [96], prepararam nanopartículas de Pd utilizando líquidos iônicos cristalinos, como resultado obtiveram nanopartículas de tamanho médio de 20 nm, as quais foram utilizadas eficientemente como catalisadores, na reação entre o iodobenzeno e diferentes alcenos (reação de Heck).

1.5.4 Método hidrotérmico contínuo

O método hidrotérmico é considerado uma tecnologia verde, já que utiliza água e não os solventes orgânicos para a produção de nanopartículas. Neste método uma mistura de um sal metálico em água é aquecida sob pressão em um reator, com o objetivo de causar a precipitação e cristalização desse material inorgânico. Um fato importante é que, a solução do sal metálico deve ser adicionada ao processo à temperatura ambiente; caso contrário, pode sofrer pré-aquecimento antes de encontrar a água superaquecida, o que pode resultar em acúmulo indesejável nas tubulações ou ter impactos negativos no crescimento das nanopartículas. As reações típicas incluem temperaturas altas, normalmente na faixa de 200- 400 °C e pressões de até os 300 bar. Este método permite a diluição de componentes que normalmente não são solúveis em condições normais. Além disso, produz cristais de alta qualidade e oferece a possibilidade de controlar as propriedades físicas e químicas das nanopartículas resultantes. As principais desvantagens deste método são, o alto custo do equipamento e a quantidade de

energia necessários para realizar o processo de sínteses [97]. Clark *et al.* (2017) [98], investigaram a influência da temperatura e pressão, no tamanho do cristal, e área superficial, do hidróxido de camada dupla $\text{Ca}_2\text{Al-NO}_3$ LDH. Eles concluíram que, a temperatura fixa de 200 °C e incrementando a pressão de 50 a 100 bar resultou em um incremento do tamanho do cristal, seguido de um decréscimo na faixa de 100- 200 bar. Também os cristais sintetizados entre 75 e 150 °C, na faixa de 50- 150 bar incrementaram seu tamanho, o qual se reduzia a pressões mais altas.

1.5.5 Método de imobilização da solução coloidal.

O método de imobilização da solução coloidal é formado pelas expressões: imobilização e solução coloidal. Neste caso o coloide é uma suspensão estável de partículas de tamanho médio compreendido entre 1 e 100 nm. Estas soluções coloidais podem ser classificadas de diversas maneiras dependendo do tipo de partícula coloidal e do meio em que se encontra dispersa. No caso da síntese de nanopartículas levam o nome de sol, porque este é formado quando um sólido é disperso no meio líquido. Várias nanopartículas bimetálicas são sintetizadas a través do método de imobilização da solução coloidal, como Au-Ag, Au-Pd e Au-Pt. Este método é bastante útil porque é um método simples, econômico e eficaz para produzir nanopartículas de boa qualidade [84]. Também é muito utilizada, pois é uma técnica que pode ser levada a cabo a baixas temperaturas e possibilita o controle da composição química do produto. Uma vez obtidas as nanopartículas, elas são imobilizadas no suporte.

O método de imobilização da solução coloidal, é extremamente eficiente na obtenção de nanopartículas bimetálicas suportadas, já que permite manter um melhor controle sobre as propriedades das nanopartículas como são: (tamanho, morfologia e composição sintética) para, que uma vez obtidas, possam ser transferidas para o suporte em uma etapa posterior. Este controle é muito difícil de manter usando o método de impregnação- redução, no qual o suporte e o precursor metálico são misturados primeiramente, sendo o precursor reduzido depois para obter as nanopartículas [99].

Tareq *et al.* (2018) [100], já fizeram a comparação entre o método de imobilização da solução coloidal e o método de impregnação- redução para a obtenção de catalisadores de Au-Pd suportados em carbono, os quais foram utilizados na oxidação seletiva de álcool benzílico ao benzaldeído. Os resultados demonstraram que através do método de imobilização da solução coloidal era possível de obter catalisadores mais eficientes, não só ao nível da conversão, 15,2 % contra 9,5 %, mas igualmente ao nível da seletividade ao benzaldeído 89 % contra 85,4 %. Além disso, este método também permitiu obter partículas com uma maior área quando comparado com o impregnação-redução 961,7 m²/g comparado com 849,1 m²/g.

1.6 MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUPORTES NA CATÁLISE

É sabido que as propriedades do suporte podem influenciar a interação com as partículas metálicas e potencialmente modificar tanto sua estrutura eletrônica

com as suas propriedades estruturais. Eles têm a capacidade de controlar o crescimento de partículas e reduzir a agregação das mesmas durante a reação. Uma das características mais significativas da catálise do ouro está relacionada com a dependência entre atividade e o tamanho e morfologia das nanopartículas, portanto, o suporte desempenha um papel crucial na atividade do catalisador. Várias são as funções de um suporte na nanocatálise, por exemplo: o suporte facilita a síntese das nanopartículas e previne a sua aglomeração. Além disso, fornece uma estrutura para ancorar o catalisador, facto que facilita a separação e a reciclagem do catalisador, e por fim influencia o microambiente dos reagentes podendo aumentar o fator de conversão [33].

Alguns suportes utilizados em catálise heterogênea são óxidos e hidróxidos de vários metais [101] [102] [103], não só por suas propriedades básicas, mas igualmente pela sua interação favorável com os diversos tipos de nanopartículas [63] [104] [105]. Deste modo, a utilização de uma base como suporte favorece a atividade do catalisador pois facilita a abstração dos átomos H presentes nos substratos [106].

O estudo feito por Galvanin *et al.* (2017) [104], mostram que a síntese de nanopartículas de Au-Pd suportadas em TiO₂ poderiam ser usadas na oxidação do álcool benzílico na ausência de solventes. Estes autores, propõem igualmente um modelo cinético para a descrição quantitativa deste sistema. Por exemplo, através da variação da temperatura de reação, pressão e massa do catalisador, eles concluíram, que um incremento na temperatura favorece a conversão do álcool benzílico. Porém, este incremento da temperatura diminui a seletividade ao

benzaldeído e promove a formação de tolueno. A variação da pressão entre 1- 3 bar não mostrou produzir alterações significativas na conversão.

Por outro lado, Khawaji, Chadwick (2018) [88], estudaram o impacto da morfologia (nanopartículas e nanotubos) de diferentes óxidos (TiO_2 e CeO_2) na performance catalítica de nanopartículas de Au-Pd. Os resultados obtidos neste estudo demonstram que os nanotubos possuíam uma melhor performance para oxidação do álcool benzílico. No entanto, ficou igualmente demonstrado que o CeO_2 exibe um desempenho superior ao TiO_2 , sendo este fato correlacionado com a maior abundância de vacâncias de oxigênio na superfície do CeO_2 . Este estudo demonstra não só a importância do tipo de material na performance catalítica dos metais suportados, mas igualmente a importância do impacto da morfologia na performance dos catalisadores.

Uma outra abordagem passa pela modificação química dos suportes, sendo um dos melhores exemplos a modificação química do Fe_3O_4 [94] [107]–[109]. Este suporte, favorece o processo de separação e reciclagem do catalisador após o final da reação, preservando a capacidade catalítica. Dadras e colaboradores [107], mostraram que o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Triazol}@\text{Pd}$ poderia ser reutilizado 6 vezes sem qualquer perda da sua capacidade catalítica na oxidação de álcoois. Além disso, esta metodologia sintética permitiu obter rendimentos de 96 %.

A utilização de carbono como suporte tem sido foco de muita atenção por parte de diversos pesquisadores, especialmente devido à sua elevada área superficial, boa estabilidade química e fácil recuperação [110] [111]. Existem vários tipos de suportes à base de carbono, como o carbono ativado [112], nanotubos de carbono [113] e grafeno [114] [115].

Um bom exemplo foi descrito por Panrod *et al.* (2018) [113], estes autores sintetizaram uma série de catalisadores mono e bimetálicos através da eletrodeposição na superfície de nanotubos de carbono modificados (CNT). Estes materiais demonstraram ser boas opções para a oxidação de álcoois em meio ácido. Além disso, estes autores concluem que a eficiência catalítica destes materiais resultou da combinação da sua estrutura única com as propriedades funcionais e efeitos sinérgicos dos metais na composição do sistema.

Por outro lado, ainda no que diz respeito ainda aos materiais de carbono, Wang *et al.* (2018) [92], usaram o grafeno reduzido como suporte para a síntese de nanopartículas core-bishell de Ni@Au@Pd, as quais foram utilizadas de forma efetiva na oxidação do etanol. Estes autores concluíram que as melhorias das propriedades eletrocatalíticas se deveram ao uso do grafeno, reforçando a ideia de que os materiais de carbono são excelentes compostos para melhorar o desempenho catalítico de diferentes nanopartículas.

Outro dos suportes mais utilizados é o SiO₂ [52] [116] [117], por ser um material inerte e de grande área superficial. Por exemplo, Jian-bing *et al.* (2019) [118], sintetizaram nanopartículas de Au-Pd/SiO₂ as quais tinham uma boa área superficial 202 m²/g e deram excelentes resultados na oxidação seletiva do metanol até o formato de metilo. A sílica conseguiu dispersar muito bem as nanopartículas de ambos os metais, melhorando consideravelmente seu desempenho catalítico.

1.7 OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO

As reações de oxidação seletivas desempenham um papel fundamental na indústria química. Aliás, a oxidação é o segundo maior processo após a polimerização e contribui aproximadamente com 30 % da produção total na indústria química [11]. Por outro lado, há um forte incentivo ao desenvolvimento de novos processos de oxidação que satisfaçam os princípios da química verde [119]. Hoje em dia, é imperativo desenvolver novos processos de oxidação catalítica para substituir as reações de múltiplos estágios energeticamente ineficientes e/ou ambientalmente hostis [120]. Por isso o desenvolvimento de processos de oxidação catalítica de álcoois a aldeídos ou cetonas, que são amplamente reconhecidos como uma das transformações mais fundamentais na química orgânica, e representa um desafio para a química verde.

O processo tradicional de oxidação de álcoois é realizado mediante a utilização de doadores de oxigênio e fortes oxidantes como o permanganato de potássio ou óxido de cromo em relações estequiométricas. No entanto, devido a sua elevada toxicidade, bem como ao elevado custo destes compostos [121] [122], a sua utilização em processos oxidativos está sendo descontinuada em favor de processos ambientalmente amigáveis [123] [124].

A oxidação de álcoois pode ser igualmente realizada através da utilização de ácido nítrico. Este tem a vantagem do seu baixo custo, mas a formação de óxido nítrico como subproduto e sua perigosidade para o meio ambiente tornaram este num método pouco efetivo. Além disso, outra desvantagem destes métodos está relacionada com sua baixa seletividade [77]. Devido a estes problemas, outros métodos de síntese têm sido desenvolvidos com o destaque para o uso de catalisadores metálicos, especialmente ouro e paládio [125] [126]. Estes são

considerados mais limpos pois permitem a utilização de oxidantes como O_2 , H_2O_2 ou até mesmo o ar [104] [127]. Além disso, a água é um dos principais subprodutos, fazendo com que estes métodos sejam realmente sustentáveis.

O álcool benzílico é um substrato muito comum utilizado para estudar oxidações seletivas catalisadas por catalisadores heterogêneos baseados em ouro. Dependendo do catalisador e das condições de reação (temperatura, solvente, pressão de oxigênio), produtos como o benzaldeído, benzoato de benzila, ácido benzóico e benzeno, podem ser obtidos em maior a menor medida [15]. Esta é uma reação modelo, relativamente simples que permite efetuar estudos fundamentais, como a avaliação de diferentes métodos de preparação de nanopartículas e de suportes. Além disso, esta reação é um excelente modelo para avaliar a capacidade oxidativa de um dado catalisador antes da sua aplicação em sistemas mais complexos [128] [129]. Embora o uso de álcool benzílico seja um modelo extremamente importante para estudar os aspectos fundamentais de uma reação, não podemos descartar a sua elevada importância industrial. Geralmente, o objetivo do ponto de vista industrial consiste na produção de um produto parcialmente oxidado, como o benzaldeído, sendo por isso indesejável a sua posterior oxidação a ácido benzóico.

De fato, o produto de oxidação parcial do álcool benzílico é um composto extremamente importante do ponto de vista industrial pois é um aromatizante. O seu aroma agradável amêndoa amarga, permite que ele seja utilizado no fabrico de aromas e sabores para alimentos, bebidas, e fragrância para perfumes e cosméticos. Além disso, o benzaldeído é um precursor primário da síntese de outros

compostos orgânicos como aditivos plásticos, corantes e produtos químicos agrícolas.

No entanto, a produção de ácido benzóico pela oxidação completa do álcool benzílico tem igualmente importância industrial. O ácido benzóico é utilizado principalmente para produzir fenol, precursores de plastificantes, antissépticos, descongestionantes e conservantes alimentícios. Deste modo, o produto totalmente oxidado pode ser tão ou mais importante quanto o parcialmente oxidado [130]. Assim, o desenvolvimento de catalisadores seletivos que permitam obter estes produtos puros, constitui um tremendo avanço para as indústrias acima mencionadas.

A oxidação de álcool benzílico pode ser feita com o uso de solventes como o metanol, etanol, tolueno, acetonitrila e tetrahidrofurano [10] [126] os quais tem a desvantagem de afetar a seletividade da reação e conseqüentemente produzir produtos não desejados. Além disso, os três últimos solventes não são considerados verdes. Por esta razão, o uso de alternativas livres de solventes, são mais viáveis. Tareq *et al.* (2018) [66], realizaram a oxidação de álcool benzílico sem a utilização de solventes, utilizando H_2O_2 como oxidante. Estes autores demonstraram que esta abordagem era viável obtendo conversões ao redor de 10 % e seletividades de 90 % para o benzaldeído. Estes resultados constituem um passo adiante na busca de processos ambientalmente favoráveis.

De fato, o oxidante mais amplamente utilizado é o O_2 [10] [40] [120] [124] [127] [131] [132]. Por exemplo, Cao *et al.* (2011) [133], demonstraram que um aumento na pressão de O_2 de 2 para 5 bar permitia aumentar a conversão de álcool benzílico de 78,5 % até 95 %. Além disso, a seletividade para benzaldeído

aumentou igualmente 57,7 % até 77,8 %. Este facto deveu-se não só ao incremento da concentração de O_2 em solução, mas também ao fato de que a dissociação do álcool benzílico ser favorecida por uma maior pressão parcial de oxigênio.

O mecanismo de oxidação do álcool benzílico pode seguir diferentes rotas dependendo das condições e o tipo de catalisador. Nagy *et al.* (2019) [134], propõem primeiramente que álcool benzílico se oxide até benzaldeído (A). Este composto pode então ser oxidado até ácido benzóico (B) ou reagir com o álcool benzílico e oxigênio para formar o benzoato de benzila (D). Aliás, este último pode ser igualmente formado a partir da reação do ácido benzóico com o álcool benzílico (C). (figura 4).

Por outro lado, podem ocorrer igualmente reações de desproporção, onde duas moléculas de álcool benzílico podem dar lugar à formação de benzaldeído e tolueno ou ainda à reação do álcool benzílico com um ânion de benzoato em presença de uma base forte formando duas moléculas de benzaldeído.

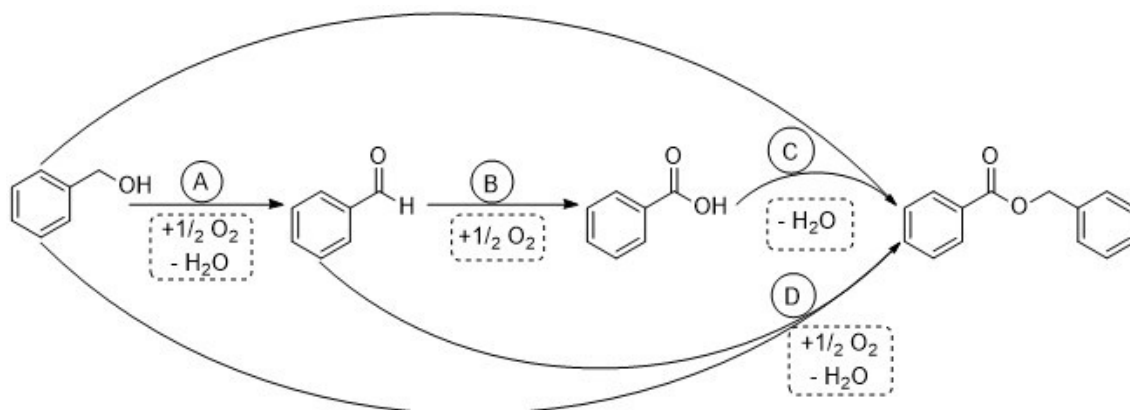


Figura 4. Principais reações de oxidação do álcool benzílico.

Fonte: Adaptado de Nagy *et al.* (2019). [134]

1.8 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE AGENTES ESTABILIZADORES

O desenvolvimento de nanopartículas metálicas depende muito do controle da sua superfície, o qual está diretamente implicado na atividade, estabilidade e seletividade catalítica destes materiais.

Por esta razão, a maioria das metodologias sintéticas disponíveis na literatura para a preparação dessas nanopartículas metálicas utiliza agentes estabilizadores para garantir uma maior homogeneidade e estabilidade das superfícies formadas. Por outro lado, é geralmente aceite que a limpeza da superfície é uma condição imprescindível para que possa ser estabelecida uma correlação adequada entre a estrutura da superfície e a performance catalítica dos materiais sintetizados. Por isso mesmo a utilização de metodologias eficazes para efetuar a limpeza da superfície são essenciais para o desenvolvimento de nanomateriais catalíticos. Estes métodos deverão ser capazes de remover os agentes estabilizadores da superfície das nanopartículas sem afetar a sua forma e organização superficial.

Aliás, diversos estudos apontam claramente que a estrutura superficial é o parâmetro chave para determinar sua reatividade e suas propriedades catalíticas [10] [15] [104]. Por esse motivo, a disponibilidade de nanopartículas metálicas com um estrito controle superficial é de grande importância. No entanto, também é importante notar que a correlação entre a estrutura e a superfície das nanopartículas não é linear, mesmo em nanopartículas bem definidas (em termos de forma e tamanho). Isto porque sua superfície é extremamente complexa, contendo uma grande quantidade de defeitos, como cantos, bordas, degraus e dobras, que contribuem para a atividade catalítica resultante [138].

Atualmente existem muitas opções para a preparação de nanopartículas metálicas de forma controlada, a maioria delas com base na redução química de um precursor metálico na presença de um agente estabilizador [67] [125] [77] [132]. Embora outros parâmetros experimentais, como temperatura, tempo de redução, natureza do agente redutor possam igualmente afetar, o resultado da síntese destes materiais. O papel do agente estabilizador é extremamente importante pois modifica a energia da superfície das nanopartículas durante as etapas de crescimento, superando, assim, as limitações termodinâmicas e permitindo igualmente a obtenção de nanopartículas metálicas com uma forma mais definida. A presença desses agentes estabilizadores na superfície das nanopartículas, impede sua aplicação direta na catálise, onde uma superfície limpa é um requisito indispensável. Consequentemente, uma vez preparadas as nanopartículas de metal, devem ser inevitavelmente submetidas a protocolos específicos de limpeza afim de remover a presença dos agentes estabilizadores na superfície das nanopartículas [135]. Além disso, tal como foi referido anteriormente a limpeza da superfície deverá ser realizada sem alterar a estrutura inicial das nanopartículas. Este é, um dos aspetos mais críticos que precisa de ser satisfeito para a obtenção de nanopartículas com uma boa correlação entre estrutura superficial e a performance catalítica do sistema.

1.8.1 Calcinação

A calcinação é um dos métodos mais utilizados para remoção de agentes estabilizadores da superfície de nanopartículas. Aliás, este método é muito acessível

e dá bons resultados na remoção de agentes estabilizadores presentes nas nanoestruturas sintetizadas [136]. Por outro, devido ao fato de a calcinação ser um processo oxidativo, podem ocorrer fenômenos de segregação de fases e formação de espécies metálicas com distintos graus de oxidação no sistema, alterando assim as suas propriedades catalíticas. Deste modo, é fundamental avaliar a temperatura e tempo de exposição afim determinar as melhores condições de calcinação, isto é, as condições nas quais o catalisador é mais ativo e seletivo. No estudo feito por Salem *et al.* (2017) [137], as imagens de MET mostraram que, o aumento da temperatura de calcinação de 450 para 700 °C, promovia o aumento do tamanho médio das partículas de 11 para 32 nm. Já Cybula *et al.* (2014) [138], estudaram o efeito da temperatura de calcinação na estrutura e propriedades fotocatalíticas de nanopartículas core-shell de Au-Pd suportadas em TiO₂. Estes autores observaram que a natureza e a distribuição do tamanho das nanopartículas bimetálicas eram altamente dependentes da temperatura de calcinação, da composição da atmosfera de calcinação e do tipo de suporte. O estudo sobre o impacto da temperatura de calcinação nas propriedades catalíticas foi realizado no intervalo de 350 a 700 °C, concluindo que, o incremento da temperatura promovia a segregação dos metais conduzindo ao enriquecimento de ouro na região da casca das nanopartículas bimetálicas de Au-Pd.

Em suma, o método de calcinação, mesmo não sendo uma metodologia perfeita, oferece vários benefícios como a flexibilidade, baixo custo, fácil manuseio e reprodutibilidade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento de um catalisador bimetálico baseado em nanopartículas de ouro e paládio para proceder à oxidação sustentável de álcool benzílico.

2.1.1 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar diversas metodologias de obtenção de nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio.
- ✓ Obter um catalisador bimetálico nanométrico uniforme baseado em ouro e paládio suportado em sílica.
- ✓ Selecionar a melhor metodologia para efetuar o pré-tratamento do catalisador por meio do comportamento na reação de oxidação do álcool benzílico.
- ✓ Correlacionar as mudanças estruturais ocorridas nos catalisadores obtidos com a sua performance catalítica.
- ✓ Realizar um estudo cinético da reação de oxidação do álcool benzílico e elucidar o impacto da calcinação na atividade catalítica.

- ✓ Realizar uma optimização experimental a fim de avaliar o impacto da temperatura de reacção e de calcinação na performance catalítica do melhor catalizador produzido.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

No desenvolvimento do trabalho, foram utilizados reagentes com alto grau de pureza e utilizados sem purificação. Materiais pertencentes a Sigma- Aldrich: ácido tetracloroáurico HAuCl_4 99,9 % (solução aquosa 30 % m/m); hidróxido de sódio NaOH 98,0 %; polivinilpirrolidona PVP (55000 g/mol); tetracloropaladato (II) de potássio K_2PdCl_4 98,0 %; citrato de sódio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 99,0 %; hidroquinona $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ 99,0 %; álcool benzílico $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 99,0 %; ácido benzóico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 99,5 %; benzaldeído $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 99,5 %; benzoato de benzila $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 99,0 %; benzeno C_6H_6 99,0 %; bifenilo $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ 99,5 %.

A sílica utilizada de pureza 99,8 % HDK-T40, diclorometano CH_2Cl_2 , Vetec 99,5 %. Os gases utilizados para o funcionamento do equipamento GC analítico (argônio, ar sintético, acetileno, nitrogênio) e empregado nas reações (oxigênio e hidrogênio) foram adquiridos da empresa Special Gases na forma ultrapura.

3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR DE OURO E PALÁDIO

Para obter o catalisador foram utilizados dois métodos baseados na literatura com pequenas variações [139] [140]. Primeiro sintetizam-se as nanopartículas de

ouro. A reação teve início com a adição de 2 mL de ácido tetracloroáurico (25 mM) em 15 mL de água. A solução foi fervida sob agitação a 415 rpm, dentro de um balão de 250 mL. Após este passo gotejou-se 378 μ L de NaOH (465 mM), observando-se uma mudança de coloração da solução (fica mais clara). Em seguida adicionou-se água até um volume final de 20 mL. Em seguida, deixou-se o sistema em ebulição durante 30- 40 minutos. Depois adicionou-se 600 μ L de uma solução de citrato de sódio (50 mg/mL), a cor da solução muda a vermelho- azul intenso. Seguidamente as nanopartículas são deixadas em repouso durante 12 horas.

Posteriormente, 10 mL da suspensão das nanopartículas foram misturados com 96 mL de PVP (0,1 %), 15 mL de água, 6 mL de solução de hidroquinona (30 mM). Esta suspensão foi deixada a 50 °C, 5 minutos, sob agitação a 415 rpm. Após este passo, adicionaram-se 4 mL de solução de K_2PdCl_4 (12 mM), deixando-se a suspensão durante uma hora sob agitação. Após este passo a suspensão foi arrefecida durante 12 horas. Passado esse tempo procedeu-se à centrifugação (Centrifuga 5424R, 11000 r/min, 10 min) e lavagem das nanopartículas. Em seguida estas nanopartículas foram misturadas mecanicamente com a sílica (relação nanopartículas: sílica 1: 100 m/m), sob agitação a 50 °C e são secadas na estufa (Nova Ética) por 24 horas a 80 °C. O catalisador foi nomeado de Au-Pd/SiO₂.

3.2.1 Calcinação do catalisador

As calcinações feitas com o catalisador Au-Pd/SiO₂ foram levadas a cabo a diversas temperaturas (se especifica em cada experimento). A massa de catalisador

foi colocada em um cadinho de porcelana e aquecido em uma mufla (EDG Equipamentos EDG3P-S) programada com uma rampa de 10 °C/min, até alcançar a temperatura desejada. Esta temperatura foi mantida durante 2 horas. Após este período deixou-se arrefecer a mufla até 80 °C e o material foi retirado, nomeado e armazenado em dessecador.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Espectroscopia de absorção atômica

A percentagem dos metais Au e Pd no catalisador foi determinado pela técnica de espectrometria de absorção atômica em chama. A análise foi feita no equipamento Shimadzu AA-6300. Para a construção das curvas de calibração foram utilizados padrões da Sigma-Aldrich entre 2 a 10 ppm para o Pd, e de 4 a 20 ppm para o Au. A preparação da amostra foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: 8 mL de água régia a 130 °C foram adicionados a 15 mg de catalisador e deixados sob aquecimento durante 2 horas. Em seguida a amostra foi arrefecida e diluída até 50 mL, centrifugada e analisada.

3.3.2 Cromatografia gasosa

Os resultados dos experimentos relativos a produtos obtidos na reação do catalisador com o substrato foram analisados em um equipamento de cromatografia gasosa marca Shimadzu GC-2010, com detetor por ionização de chama (CG-FID). A coluna utilizada para a análise dos produtos da oxidação do álcool benzílico foi a HP5 Agilent (30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m). O bifenilo foi utilizado como padrão interno para os cálculos das conversões e seletividades por meio das áreas dos picos obtidos no cromatograma.

O método utilizado para obter a separação ótima dos produtos incluiu uma temperatura de aquecimento inicial de 50 °C, mantida por 5 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento de 20 °C/min até 200 °C, permanecendo durante 3 minutos. A corrida totalizou um tempo de 15,5 minutos.

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX do catalisador foram realizadas no difratômetro Rigaku Miniflex com radiação Cu K α ($\lambda=1,5418$ A°) e com ângulo 2 θ na faixa de 10° - 80°.

3.3.4 Área superficial e volume de poro

As medições referentes à área superficial e volume de poro foram obtidos usando o equipamento Quantachrome Nova 1200e, e os métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. A amostra

foi degaseificada sob vácuo durante 14 horas a 100 °C, procedendo-se em seguida às medições de adsorção/dessorção na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C).

3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens foram obtidas no microscópio JEOL JEM 2100 com uma tensão de aceleração máxima de 200 kV, um canhão com filamento LaB6 e um detector “High Angle Annular Dark Field” (HAADF) com resolução de 0,23 (ponto) e 0,14 (rede) permitindo uma magnificação máxima de até 1 500 000 vezes.

As amostras para análise foram preparadas usando uma gota a partir de uma suspensão de catalisador em álcool isopropílico. Esta foi colocada numa grade de cobre ultrafina tipo A de 400 mesh e deixada até secar para posteriormente se obter as imagens.

Com ajuda do programa ImageJ Versão 1.4.3.67 determinou-se o tamanho das partículas. Para tal, mais de 300 partículas foram contadas em cada caso. O programa Origin Versão 9.6.0.172 foi utilizado para a elaboração dos histogramas de distribuição e cálculo do tamanho médio destas.

3.4 REAÇÕES CATALÍTICAS

As reações foram levadas a cabo em um reator de vidro (Fisher-Porter). Primeiramente, a massa do catalisador, tipicamente 10 mg, era submetida a um processo de pré-redução com 5 bar de H₂ (g), a 100 °C durante 30 minutos.

Depois da pré-redução realizou-se a reação de oxidação do álcool benzílico com O₂. O tempo de reação foi definido em 4 horas com exceção do estudo de cinética, onde a reação foi seguida durante 6 horas. A pressão de O₂ utilizada foi de 2 bar. Todo o sistema foi mantido a temperatura de 120 °C. Para tal utilizou-se um banho de óleo e uma chapa de aquecimento (heidolph MR Hei-Tec) conectada a um controlador de temperatura (Termopar Tipo J) e uma agitação de 600 rpm.

3.4.1 Oxidação do álcool benzílico

As reações de oxidação do álcool benzílico foram realizadas com uma relação molar substrato: metal ativo de 5000: 1. O volume de álcool benzílico foi ajustado de acordo com a equação $\text{mol (álcool benzílico)} = \text{mol (Au+Pd)} * 5000$ presentes em 10 mg do catalisador.

3.5 ESTUDOS CINÉTICOS

Foram igualmente realizados estudos cinéticos com o catalisador calcinado a 562 °C e com o mesmo catalisador sem calcinar na oxidação do álcool benzílico. Para tal, realizaram-se estudos com o triplo da quantidade de reagentes (30 mg de

catalisador e 3,6 mL de álcool benzílico). Alíquotas de 10 μ L foram retiradas nos tempos de 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas e 6 horas.

O processo foi conduzido da seguinte forma: (1) carregar o reator com as quantidades do álcool benzílico e o catalisador, (2) preencher com O_2 até a pressão atingir os 2 bar, (3) aquecer até 120 °C. Após o tempo definido o reator era esfriado até 25 °C com água gelada, e posteriormente despressurizado. Uma alíquota de 10 μ L foi retirada e o reator foi novamente fechado, pressurizado e colocado no banho de óleo a 120 °C.

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O catalisador sintetizado Au-Pd/SiO₂ foi calcinado a várias temperaturas, e a temperatura da reação da oxidação do álcool benzílico também foi realizada igualmente a várias temperaturas, com o intuito de obter-se um planejamento experimental composto central 2² (figura 5). Foram consideradas como variáveis independentes a temperatura de calcinação, analisada na faixa de 200- 500 °C e temperatura de reação, analisada entre 60- 120 °C e como variáveis dependentes, o impacto delas na conversão do álcool benzílico e seletividade para benzaldeído.

O planejamento de composto central resulta da seguinte combinação:

- Parte referente ao planejamento fatorial simples 2ⁿ, n= número de fatores (neste caso n=2)
- 2n corridas axiais ou estrela (pontos alfas)
- Número de corridas no ponto central (três no nosso caso)

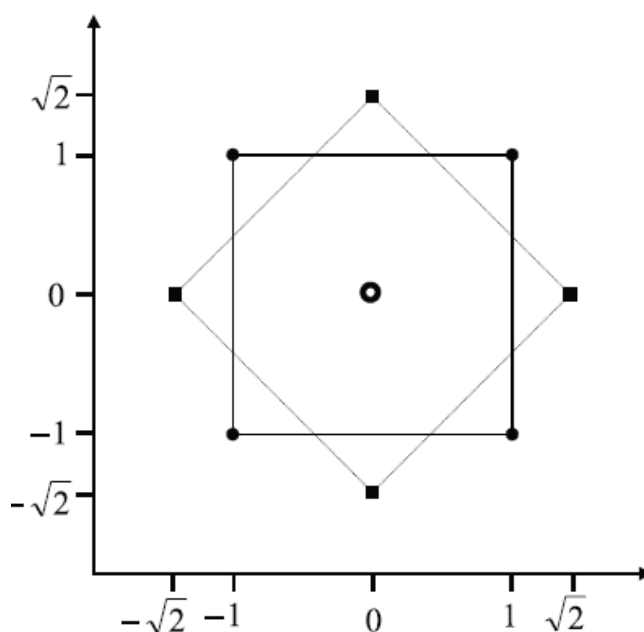


Figura 5. Representação do planejamento de composto central. Quadrado tracejado com círculos sólidos representa o planejamento fatorial simples 2^2 , círculo aberto no centro da figura representa o ponto central e o losango tracejado com quadrados sólidos representa o fatorial em estrela.

Fonte: Imagem retirada de Pereira-Filho *et al.* (2002). [141]

Deste modo, foram realizados onze experimentos: 3 nas condições do ponto central (calcinação 350 °C, temperatura de reação 90 °C), 4 pontos alfas, com temperaturas de calcinação e reação, respectivamente α_1 : 138 °C, 90 °C; α_2 : 562 °C, 90 °C; α_3 : 350 °C, 48 °C; α_4 : 350 °C, 132 °C e 4 pontos correspondentes ao planejamento experimental simples, ver (tabela 1). A calcinação foi realizada sob ar por 2 horas na temperatura designada, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. O software Statistica Versão 10.0 foi utilizado para calcular os efeitos de cada variável independente e para obter a superfície de resposta e diagramas de Pareto.

Tabela 1. Planejamento experimental composto central.

	Ensaio	Temperatura de calcinação (°C)	Temperatura de reação (°C)
	1	200	60
Experimentos simples	2	500	60
	3	200	120
	4	500	120
	5	350	90
Pontos centrais	6	350	90
	7	350	90
	8	138	90
Pontos alfas	9	562	90
	10	350	48
	11	350	132

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador Au-Pd/SiO₂ foi obtido através da síntese descrita no Capítulo 3. A percentagem em massa de cada um dos metais no catalisador foi de 2,09 % em ouro e de 1,32 % em paládio, para um resultado molar de Au-Pd_{1,2}. Estes resultados encontram-se de acordo com a literatura. Por exemplo, Tan *et al.* (2019) [18], sintetizaram uma série de nanopartículas de Au-Pd variando as razões molares através do método de impregnação-redução para realizar a oxidação aeróbica de álcoois utilizando água como solvente (5 mL de solvente por cada 0,2 mmol de substrato). Os resultados obtidos por estes autores demonstram que a razão molar Au-Pd_{1,2} possuía uma melhor performance para oxidação do álcool benzílico, resultando em conversões e seletividades de 99 %. Sendo que este catalisador foi obtido por método substancialmente diferente do nosso, mostrando que a relação Au-Pd é um fator crucial para a obtenção de catalisadores eficientes. Este fato demonstra que o método desenvolvido no presente trabalho possibilita a obtenção de catalisadores com as características desejadas para a oxidação de álcoois. No entanto, a melhor relação entre Au-Pd para prover a oxidação de álcoois é um assunto controverso. Por exemplo, Jian-bing *et al.* (2019) [118], estudaram a oxidação seletiva de metanol em formato de metila utilizando nanopartículas de Au-Pd suportadas em sílica. Estes autores demonstraram, que a utilização de um

catalisador com uma relação mássica total de 0,6 % de metais para suporte, contendo o dobro da percentagem de Au face ao Pd, produzia os melhores resultados para a oxidação do metanol (57 % de conversão e 72,7 % de seletividade).

Embora o efeito da relação Au-Pd tenha sido investigado por diferentes autores (ver seção 1.4), e verificamos através dos exemplos anteriores que não há um consenso sobre a relação de Au-Pd que fornece os melhores resultados, mostrando que a relação ideal entre estes dois metais pode ser influenciada tanto pelo substrato como pelo meio reacional utilizado. Por outro lado, comparando com a literatura, os nossos resultados estão estreitamente relacionados numericamente, tanto na relação molar dos metais Au-Pd_{1,2} como com a relação mássica obtidas. Aliás, a metodologia de síntese utilizada permitiu estabelecer um protocolo simples e eficiente. Seguindo esta metodologia nós conseguimos manter as características morfológicas e catalíticas do catalisador sem mudanças ao longo das múltiplas sínteses realizadas em nossa investigação.

A (tabela 2) mostra o impacto da calcinação na área superficial do catalisador Au-Pd/SiO₂. Neste caso estabeleceu-se uma comparação entre o catalisador calcinado a 562 °C com o não calcinado e obviamente com a sílica que serve de suporte tanto calcinada como não calcinada. Tudo isto para avaliar a influência do tratamento térmico na estrutura do catalisador e igualmente correlacionar eventuais mudanças na área superficial e o volume de poro, nas propriedades catalíticas do catalisador Au-Pd/SiO₂.

Os resultados mostram que tanto a área superficial como o volume de poro do catalisador, diminuem com a calcinação a 562 °C.

Tabela 2. Análise superficial do catalisador Au-Pd/SiO₂.

Catalisador	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)
Sílica suporte	376	0,8
Não calcinado	369	0,77
Sílica calcinada 562°C	315	0,68
Calcinado 562°C	232	0,58

A diminuição da área superficial em virtude da calcinação poderá estar relacionada com a segregação dos dois metais, ou seja, a aparição de mudanças estruturais e óxidos destes metais os quais levam à aglomeração das partículas e ao preenchimento dos espaços porosos no catalisador. Por outro lado, o aumento da temperatura promove igualmente a formação de ligas entre os dois metais que por sua vez conduz ao aumento do tamanho das nanopartículas. A combinação destes fenômenos pode justificar os resultados obtidos no presente trabalho, onde ficou claro o forte impacto que a temperatura de calcinação tem na área superficial dos materiais obtidos.

Estes resultados estão de acordo com a literatura. Por exemplo, Barthel *et al.* (1999) [142], estudaram o tamanho de partículas em diversos tipos de sílica suporte. Os seus resultados de área superficial para a sílica HDK T40 (usada por nós), coincidem com o nosso valor reportado de 376 m²/g. Por outro lado, Speziali *et al.* (2013) [143], reportaram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho utilizando temperaturas de calcinação na mesma faixa. Neste caso estes autores obtiveram valores de 268 m²/g e 0,92 cm³/g para um catalisador de Au-Pd/SiO₂, o qual foi submetido a pré-tratamento de 550 °C sob N₂ e posteriormente calcinado a 500 °C por três horas.

Por outro lado, diversos estudos têm analisado os parâmetros área superficial e volume de poro deste tipo de catalisador. Por exemplo *Suo et al.* (2011) [144], estudaram a estrutura e atividade catalítica do catalisador bimetálico Au-Pd/SiO₂. Para tal, calcinaram o catalisador durante 12 horas entre 200 e 600 °C utilizando uma sílica com uma área superficial de 404 m²/g. Os resultados obtidos, demonstram que à medida que aumenta a temperatura de calcinação diminui a área superficial do catalisador, sendo o menor valor obtido (334 m²/g), para o catalisador calcinado a 600 °C. Estes autores sugerem que esta tendência resulta da segregação das partículas metálicas. Esta correlação entre o aumento da temperatura de calcinação com a diminuição da área superficial foi igualmente confirmada por *Cybula et al.* (2014) [138], para um catalisador de Au-Pd/TiO₂. Neste caso os autores avaliaram o impacto da temperatura de calcinação na área superficial quando o catalisador foi calcinado entre 350 a 700 °C, sendo o maior valor obtido (288 m²/g), para o catalisador não calcinado e o menor valor, (59 m²/g), para o catalisador calcinado a 700 °C. Eles concluíram que, a diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação estava igualmente relacionada com o fenômeno de segregação entre os metais. Além disso, estes autores mostram que durante o aquecimento os materiais sofriam alterações estruturais. Por exemplo, estes autores mostram que o sistema core-shell inicialmente formado dava lugar à formação de ligas dispersas (ilhas) após os 350 °C. Um aumento da temperatura para além deste ponto promovia a agregação destas ilhas até que aos 700 °C ocorria a formação completa de uma liga entre os dois metais. Estes estudos reforçam as ideias apresentadas anteriormente para

explicar as eventuais razões envolvidas na diminuição da área superficial em virtude do aumento da temperatura de calcinação.

Em suma, os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com a literatura tanto em valor absoluto como na tendência exibida. O fato de a temperatura de calcinação, levar à diminuição tanto da área superficial como o volume de poro é uma questão essencial pois tais alterações podem ser repercutidas no desempenho de um sistema catalítico.

Portanto, com o objetivo de avaliar o impacto da calcinação no tamanho das nanopartículas foram realizados estudos de MET do catalisador Au-Pd/SiO₂ tanto não calcinado como calcinado a 562 °C, os quais podem ser vistos na (figura 6). Neste caso nanopartículas esféricas de Au-Pd são observadas no suporte de sílica. Deste modo, podemos afirmar que a metodologia de síntese utilizada permitiu controlar a forma das partículas, obtendo-se partículas de $17 \pm 2,8$ nm para o catalisador não calcinado e de $21 \pm 4,9$ nm para o catalisador calcinado, como pode ser observado nos histogramas de distribuição. Este aumento é motivado principalmente com o fato de, ao ser removido o agente estabilizador, as nanopartículas tendem à aglomeração e a formação de estruturas mais energeticamente favoráveis, as quais tem tamanhos maiores. Outro fato explicado anteriormente está relacionado com a formação de estruturas de ligas e segregação dos metais o que tem também um impacto no aumento do tamanho das nanopartículas.

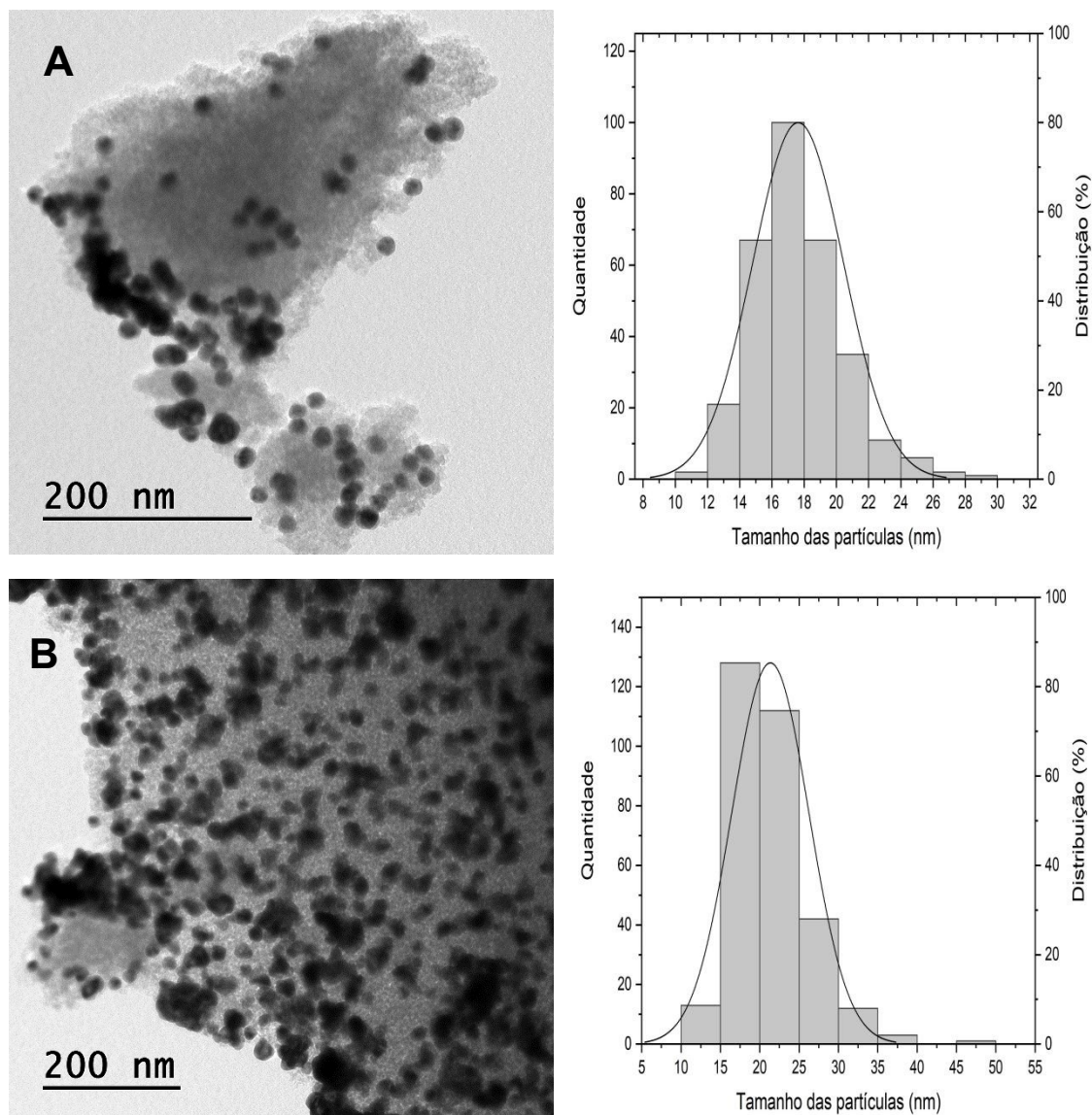


Figura 6. Imagens MET e histogramas de distribuição do tamanho das nanopartículas do catalisador Au-Pd/SiO₂. Image A catalisador não calcinado e B catalisador calcinado a 562 °C.

Estes resultados estão em acordo com a literatura [137] [138], que mostra a calcinação produz um ligeiro aumento do tamanho das nanopartículas. Bryant *et al.* (2019) [145], estudaram o impacto do tempo de exposição à calcinação, na estrutura de nanopartículas de Au suportadas em sílica. Para isto, fizeram a calcinação do catalisador à temperatura de 230 °C variando os tempos de exposição de 15 até 180 minutos. Os resultados obtidos neste estudo, demonstram que com 120 minutos de

exposição, as nanopartículas incrementaram seu tamanho em aproximadamente 45 %; (de 3,3 nm até 4,8 nm), relativamente ao catalisador não calcinado. Eles concluíram que o aumento do tempo de exposição tinha uma repercussão negativa na atividade catalítica, com uma perda de 65 % na atividade de redução do 4-nitrofenol.

No entanto, o aumento do tamanho das partículas nem sempre conduz à diminuição da atividade catalítica dependendo em muitos casos do tipo de reação e dos substratos utilizados. Por exemplo, Silva *et al.* (2019) [65], reportaram um aumento de 1 nm no tamanho das nanopartículas de Au-Pd, calcinadas a 500 °C por 2 horas (5,5 nm), comparativamente com as não calcinadas (4,6 nm). Apesar disso, a calcinação, permitiu a formação de PdO na superfície, o que melhorou a conversão do álcool benzílico, mas diminuiu a seletividade para o benzaldeído.

Em suma, apesar do impacto negativo que o processo de calcinação poderá exibir em alguns dos casos este não deixa de ser importante, pois permite a remoção do agente estabilizador cuja presença impacta negativamente a performance catalítica, tal como foi referido no ponto 1.8 desta dissertação. Neste caso, é fundamental avaliar tanto o efeito da calcinação como da presença de estabilizador por forma a obter o melhor compromisso entre a remoção do estabilizador e a modificação estrutural das partículas que conduz otimização da performance catalítica do material.

Deste modo, foi igualmente estudado através de difração de raios-x (DRX) o impacto da calcinação e da redução com H₂ na estrutura do catalisador de Au-Pd/SiO₂.

Os padrões de difração de raios-X vistos na (figura 7) mostram que o catalisador Au-Pd/SiO₂ não calcinado, exibe picos próximos aos picos de referência para a fase Au fcc pura (ICSD 611623), e um ombro deslocado em direção aos picos de referência da fase Pd fcc (ICSD 648674). Nenhuma mudança foi observada após a redução com H₂ a 100 °C (figura 7.B).

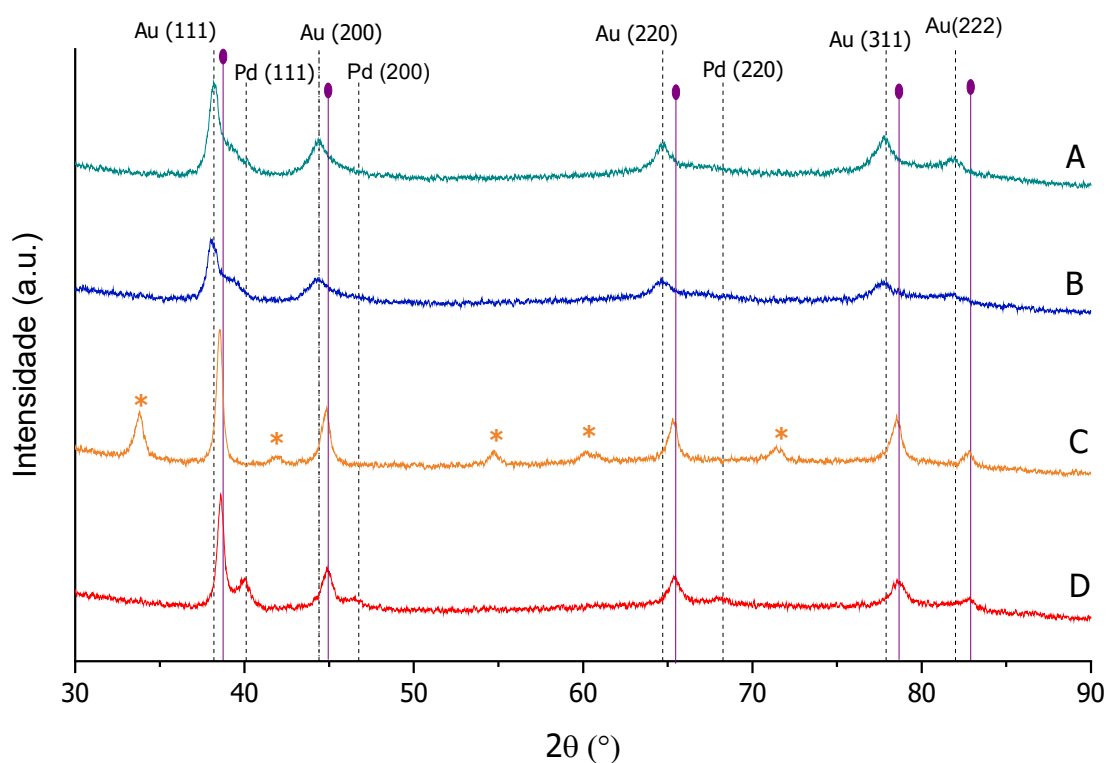


Figura 7. Padrões de DRX do catalisador Au-Pd/SiO₂ A) Não calcinado, B) Reduzido com H₂ a 100 °C, C) Calcinado em ar a 562 °C e D) Calcinado em ar a 562 °C e tratado com H₂ a 100 °C. Os picos de referência da liga Au-Pd são marcados com • e as espécies de PdO são marcadas com *.

Conforme o mostrado na (figura 7.C), após o processo de calcinação a 562 °C, foi observado o deslocamento dos picos do Au para valores maiores de 2 θ , indicando a formação de liga com o Pd, e a segregação da fase PdO (ICSD 24692).

Após o tratamento com H_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$, o catalisador calcinado não mostra mais a fase segregada de PdO em vez disso, são observados picos consistentes com a fase de Pd metálico puro; e com a formação de liga metálica Au-Pd (figura 7.D).

Portanto, pode-se observar no padrão de DRX dos catalisadores que o processo de calcinação alterou a estrutura do catalisador favorecendo não só a formação de uma liga entre os dois metais que o compõem, mas também segregando o Pd devido à sua oxidação a PdO. Como base nos estudos referidos anteriormente a presença de PdO pode ser benéfica para a performance catalítica. No entanto, o seu impacto na atividade e seletividade do catalisador será avaliado em detalhe mais à frente nesta discussão. Estes resultados estão igualmente de acordo com o estudo de Silva *et al.* (2019) [65], referido anteriormente. Estes autores mostraram nos estudos de DRX e XPS, que a liga Au-Pd no catalisador não calcinado, formou a estrutura Au-Pd/PdO. Uma vez calcinado, ocorria a segregação do paládio e sua oxidação na superfície. Além disso, uma vez reduzido com H_2 , a liga Au-Pd era parcialmente recuperada, mostrando que a reestruturação nas ligas de Au-Pd não deveria ser negligenciada. Estas mudanças estruturais nos tratamentos de calcinação e redução do catalisador tiveram um impacto bastante importante nos nossos resultados catalíticos, fato que será analisado no próximo ponto desta dissertação.

4.2 REAÇÕES CATALÍTICAS

Neste ponto pretendeu-se avaliar o impacto dos tratamentos de calcinação e redução na atividade e seletividade do catalisador Au-Pd/SiO₂ para a oxidação do álcool benzílico. Assim sendo, o catalisador foi testado nas seguintes condições: não calcinado, com redução utilizando H₂ a 100 °C (sem calcinação), com calcinação a 562 °C, e com redução após a calcinação. Deste modo, poderíamos avaliar o impacto individual e conjugado dos processos de redução e calcinação (figura 8). Cada experimento foi realizado em duplicata.

Como se pode ver na (figura 8), a redução com H₂ a 100 °C aumentou a seletividade para benzaldeído tanto no catalisador não calcinado como no catalisador calcinado a 562 °C. Apesar da diminuição a conversão o que, segundo os resultados obtidos nos estudos de DRX, está relacionado com a eliminação das espécies oxidadas de paládio, assim como com a segregação deste metal na superfície do catalisador. A redução ajudou a formar uma liga Au-Pd com uma estrutura mais ordenada, tornando o catalisador mais seletivo. Aliás, esta ideia pode ser reforçada através do estudo de Lee *et al.* (2006) [146], sobre os sítios ativos do Pd em catalisadores heterogêneos. Este estudo, demonstrou que a atividade do catalisador Pd-Al₂O₃ na oxidação de álcoois era diretamente proporcional à quantidade de PdO exposto superficialmente. Este facto explica a razão pela qual os catalisadores não reduzidos são tão ativos. Por outro lado, estes autores também concluíram que, a redução do PdO para Pd diminui a oxidação devido a que este apresenta uma maior adsorção dos produtos formados na reação o que contribui ao bloqueio dos sites ativos e envenenamento do catalisador.

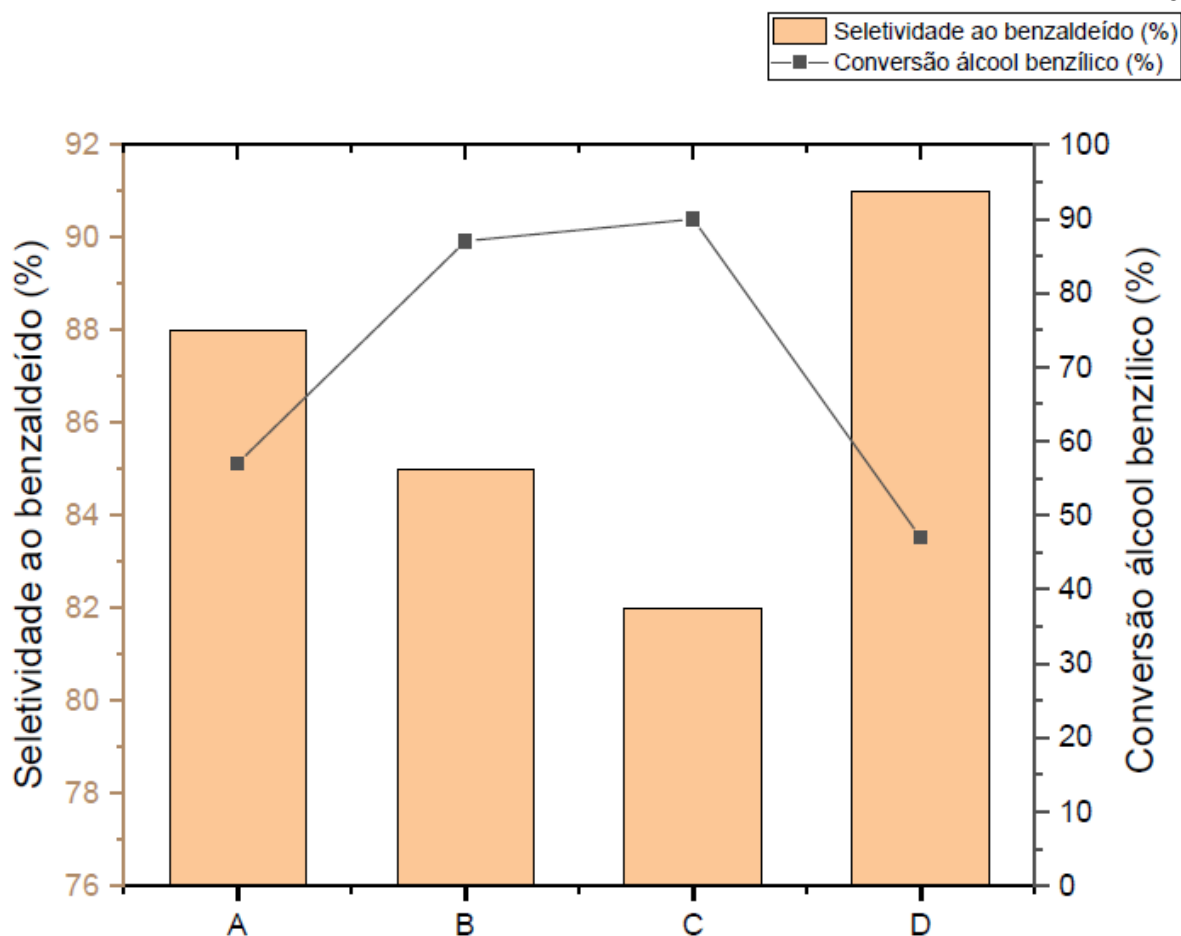


Figura 8. Atividade catalítica e seletividade do Au-Pd/SiO₂ submetido a diferentes condições de tratamento. A) Não calcinado e reduzido com H₂ a 100 °C, B) Não calcinado, C) Calcinado a 562 °C e D) Calcinado a 562 °C e reduzido com H₂ a 100 °C. Condições de reação: temperatura de reação 120 °C, pressão 2 bar de O₂, relação molar de 5000: 1 de substrato para metais ativos.

Também é importante destacar que a calcinação, não melhorou significativamente os resultados em comparação com o catalisador não calcinado. Tal como foi discutido anteriormente este fenômeno deve-se essencialmente ao fato de a calcinação diminuir tanto a área superficial como o volume de poro do catalisador (tabela 2). Além disso, a calcinação promove ainda o aumento do tamanho médio das partículas, resultados que têm um impacto negativo na atividade catalítica.

Neste trabalho, nosso grupo de pesquisa deu maior importância à seletividade, porque, como é sabido, as reações com baixas seletividades envolvem

etapas posteriores de separação. Este fato pode encarecer e tornar mais difícil o aumento da escala do processo. Além disso, a obtenção do produto parcialmente oxidado é mais interessante do ponto de vista comercial [147]. Deste modo, o benzaldeído será o nosso produto alvo. Por tanto, todos os estudos posteriormente realizados para otimizar as variáveis desta reação, foram realizados após uma etapa de pré-tratamento com H_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3 ESTUDOS CINÉTICOS

A oxidação do álcool benzílico foi acompanhada durante 6 horas, com o objetivo de otimizar o tempo de reação e saber a partir de que momento a reação de oxidação começa a perda de seletividade. Na literatura está bem descrito como temperaturas mais altas favorecem a conversão catalítica do álcool benzílico embora, isto traga um impacto negativo na seletividade [131] [147]. Por exemplo, Cao *et al.* (2011) [148], revelou que a variação de temperaturas na faixa de 80 até $140\text{ }^\circ\text{C}$ diminuiu a seletividade para benzaldeído de 81% até 56% .

Deste modo, o nosso compromisso é tentar atingir a maior atividade catalítica sem comprometer a seletividade da reação. Por outro lado, Alhumaimess *et al.* (2012) [128] e Alshammari *et al.* (2019) [106], obtiveram seletividades para benzaldeído acima de 95% realizando a oxidação catalítica a $120\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando os seguintes catalisadores Au/CeO_2 e $Au-Pd/MgO$. Com base nestes estudos em consideração, nos resultados anteriormente obtidos por nós a $120\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 8. D - 47% conversão e 91% de seletividade para o catalisador reduzido com H_2 após a

calcinação a 562 °C), os estudos cinéticos foram realizados a 120 °C. O impacto tanto da temperatura de reação como a temperatura de calcinação será visto com maior profundidade no planejamento experimental.

Na (figura 9) pode-se ver o gráfico cinético da reação de oxidação do álcool benzílico catalisada por Au-Pd/SiO₂ tanto não calcinado como calcinado a 562 °C. Embora ambos os catalisadores tenham alcançado valores altos de conversão, o catalisador calcinado apresentou um melhor desempenho (figura 9 A). No entanto, a partir das 4 horas de reação, o catalisador calcinado mostra uma queda no rendimento para o benzaldeído (figura 9 B).

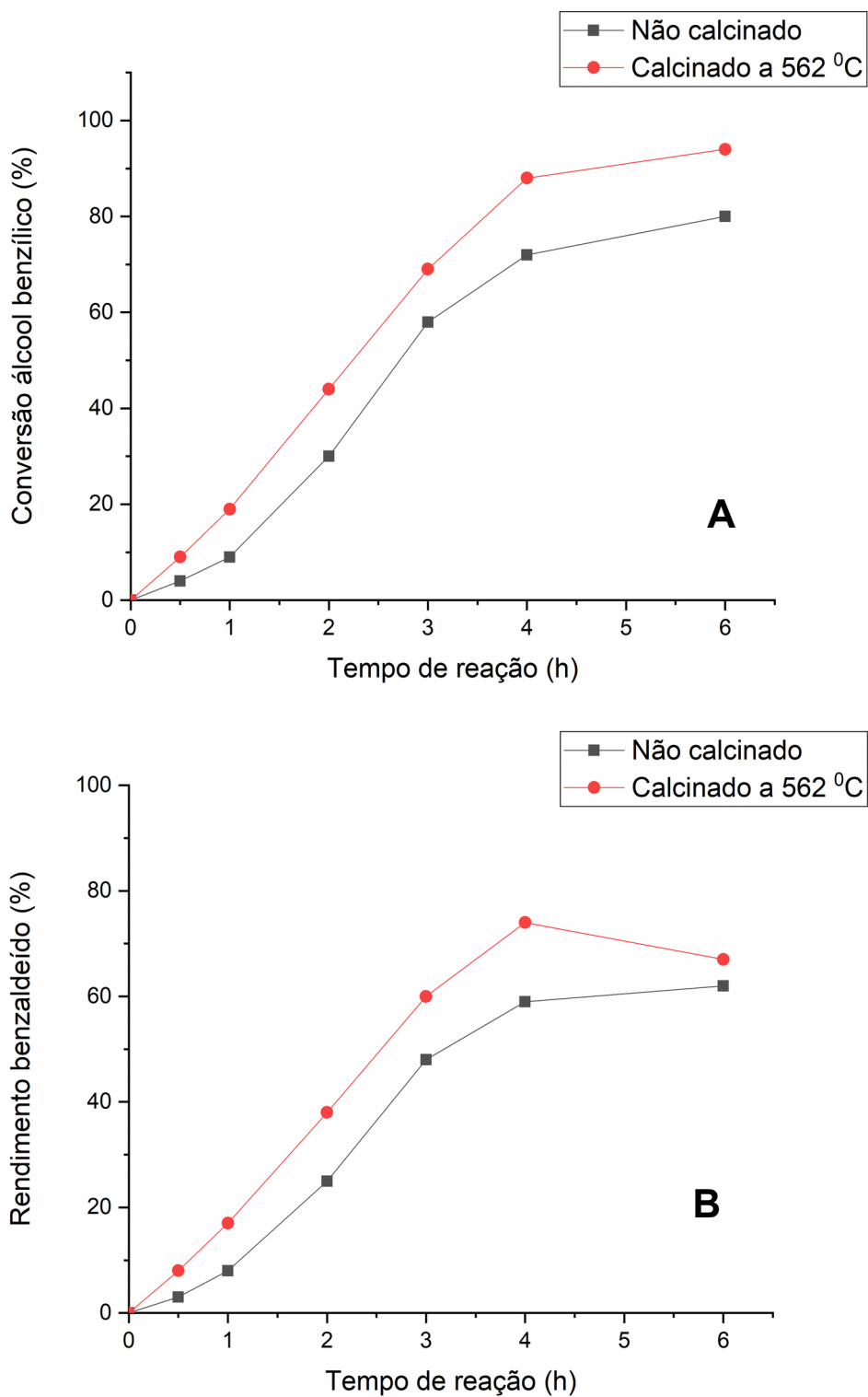


Figura 9. A) Conversão do álcool benzílico e B) Rendimento do benzaldeído sobre o catalisador Au-Pd/SiO₂ não calcinado e calcinado a 562 °C. Condições de reação: pressão 2 bar de O₂, 50 mg de catalisador, relação molar de 5000: 1 de substrato para metais ativos. Pré-tratamento com H₂ a 100 °C.

$$R_{Benz} = Conv_{AB} * Sel_{Benz} / 100 \quad (1)$$

R_{Benz} : Rendimento para benzaldeído (%)

$Conv_{AB}$: Conversão do álcool benzílico (%)

Sel_{Benz} : Seletividade para benzaldeído (%)

Este efeito foi igualmente reportado por Tareq *et al.* (2018) [100]. Estes autores analisaram a cinética do catalisador Au-Pd/C na oxidação do álcool benzílico. Seguindo a cinética do catalisador por um tempo de 50 horas. Estes resultados demonstraram que a seletividade para benzaldeído começa a diminuir após 6 horas de reação. Esta diminuição foi explicada pela formação de ácido benzóico, pois este reage rapidamente com o álcool benzílico formando o benzoato de benzila diminuindo a concentração de benzaldeído no meio reacional. Outros trabalhos mostram que a diminuição da seletividade para benzaldeído pode ocorrer após um tempo menor de reação. Por exemplo, Zhang *et al.* (2018) [149], estudaram o comportamento do catalisador de Au-Pd/RGO (óxido de grafeno reduzido) obtendo uma perda da seletividade desde do início da reação, a qual passou de 93 % nas primeiras 2 horas de reação para 89 % ao fim de 4 horas de reação, terminando com 84 % em 8 horas de reação. O comportamento da conversão foi crescente ao longo desse intervalo de tempo, passando de 30 % às 2 horas para 85 % no final das 8 horas de reação.

A (figura 10) mostra como a seletividade para cada produto da oxidação do álcool benzílico evolui com o tempo de reação.

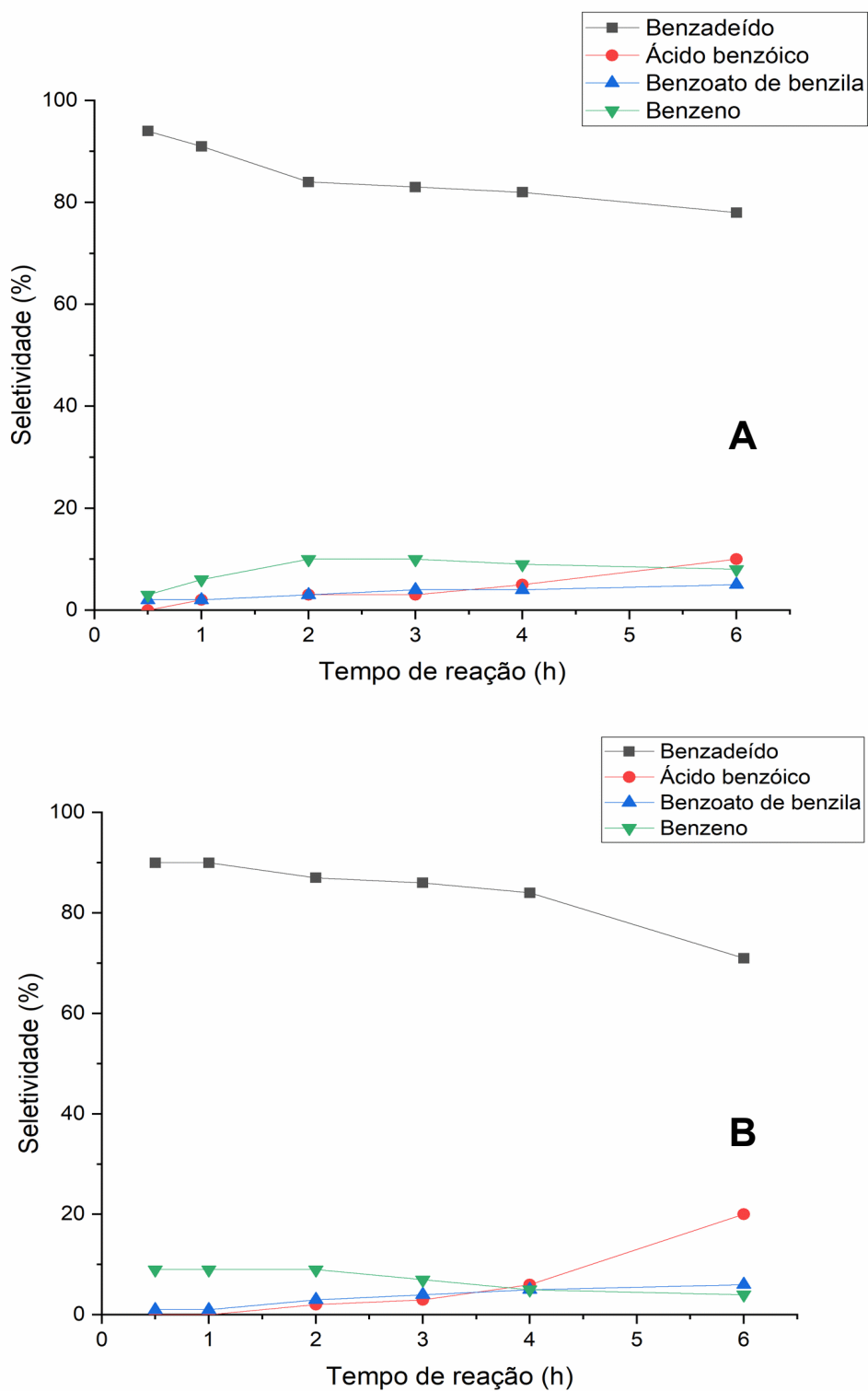


Figura 10. Seletividade da oxidação do álcool benzílico catalisada por Au-Pd/SiO₂. A) Não calcinado e B) Calcinado a 562 °C. Condições de reação: pressão 2 bar de O₂, 50 mg de catalisador, relação molar de 5000: 1 de substrato para metais ativos. Pré-tratamento com H₂ a 100 °C.

Os nossos resultados mostram que a seletividade do benzaldeído diminui com o tempo para ambos os catalisadores. Este resultado deve-se ao fato de o produto principal, o benzaldeído, atingir uma concentração elevada no meio reacional começando a competir com o álcool benzílico pelos centros ativos do catalisador formando ácido benzoico. Outro fator importante referido anteriormente, está relacionado com a esterificação do ácido benzóico com o álcool benzílico formando o benzoato de benzila [100]. Além disso, a formação do benzeno, o qual é outro produto indesejado, ocorre através da descarboxilação, do ácido benzóico, a qual tem lugar preferencialmente nas vacâncias dos planos do Pd. Aliás, este resultado está de acordo com o descrito por Chan-Thaw *et al.* (2018) [15]. Também pode ser observada uma formação mais proeminente de ácido benzóico após 4 horas de reação no catalisador calcinado a 562 °C, atingindo o máximo de 20 % de seletividade às 6 horas. Este resultado deve-se a uma vez que a concentração mais alta de álcool benzílico é atingida este começa a se oxidar facilmente a ácido benzóico, devido às condições oxidantes do meio.

Por outro lado, até 4 horas de reação, o catalisador calcinado a 562 °C é ainda a melhor opção para a oxidação do álcool benzílico a benzaldeído com resultados de 88 % de conversão e 84 % de seletividade comparado com 72 % de conversão e 82 % de seletividade do catalisador não calcinado.

Tanto o catalisador não calcinado como o catalisador calcinado a 562 °C mostraram uma diminuição na seletividade para o benzaldeído em tempos de reação mais longos. Portanto, de acordo com nossos resultados, daqui para frente serão utilizados tempos de 4 horas nos experimentos.

A partir dos valores de conversão e tempo de reação, foi possível obter dados cinéticos para a reação de oxidação do álcool benzílico. A (tabela 3) apresenta os valores da ordem de reação, calculada pela (equação 2), e da constante de velocidade de reação, calculada pela (equação 3), usando o método diferencial (método gráfico).

$$\ln\left(\frac{-dC_i}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln C_i \quad (2)$$

$$k = \left(\frac{-dC_i}{dt}\right) * C_i^{-\alpha} \quad (3)$$

Onde α é a ordem da reação, k é a constante da cinética da reação, e C_i é a concentração do produto.

Tabela 3. Dados cinéticos da reação de oxidação do álcool benzílico.

Catalisador	α	k ($\text{mol}^{(1-\alpha)} * \text{L}^{(-1+\alpha)} * \text{h}^{-1}$)
Não calcinado	1,33	$2,34 * 10^{-2}$
Calcinado a 562 °C	1,09	$1,69 * 10^{-2}$

Os resultados da (tabela 3) mostram que a temperatura de calcinação provoca uma pequena diminuição na ordem de reação, o que pode representar uma menor dependência da velocidade de reação com a concentração do substrato no meio. Os valores da constante cinética de reação também são próximos para ambos os catalisadores sendo, o catalisador não calcinado ligeiramente maior. Por tanto, em ambos os casos, pode-se verificar que a calcinação parece ter um ligeiro efeito na desaceleração da velocidade de reação. Este facto, juntamente com seu impacto

da positivo da calcinação tanto na conversão do álcool benzílico, como na seletividade para benzaldeído, indica a necessidade em se diminuir a velocidade da reação para aumentar a seletividade para o produto parcialmente oxidado.

Comparando com a literatura, o estudo realizado por Ndolomingo *et al.* (2017) [150], acerca da oxidação do álcool benzílico a benzaldeído, utilizando o hidroperóxido de terc-butila (TBHP) como oxidante e Au-Cu/ γ -Al₂O₃, como catalisador, mostra que a oxidação do álcool benzílico pode ser representada como uma cinética de primeira ordem tal como verificámos para o catalisador Au-Pd/SiO₂ reportado nesta dissertação.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é uma ferramenta matemática útil para racionalizar o efeito combinado de variáveis independentes em um determinado processo, pois pode gerar equações que expressam o efeito de um parâmetro operacional como a temperatura em uma variável de resposta, como por exemplo, a conversão ou seletividade. Como foi demonstrado anteriormente, a calcinação tem efeitos negativos não só na área superficial e volume de poro, mas igualmente no tamanho das partículas. Tudo isto associado à temperatura de reação, tem impactos tanto na conversão quanto na seletividade dos sistemas catalíticos. Portanto, é extremamente importante otimizar estas variáveis independentes tendo em vista a obtenção de uma estrutura catalítica capaz de controlar as variáveis dependentes

(conversão e seletividade) de acordo com as necessidades do sistema evitando gastos desnecessários de catalisador e fazendo um menor número de experimentos.

A temperatura de calcinação foi estudada entre 200 e 500 °C, com 138 e 562 °C como pontos alfas. Esta decisão foi baseada em diferentes estudos descritos na literatura. Segundo estes estudos, a temperatura necessária para remover o agente estabilizador PVP oscila entre 200 e 500 °C [151] [84] [93]. Por exemplo, Olmos *et al.* (2016) [152], propuseram que a temperatura para levar a cabo a remoção do PVP da superfície dos catalisadores deveria ser em torno dos 250 °C pois, mesmo não removendo a totalidade do PVP evitava uma extensa aglomeração de nanopartículas de Au prejudicando o seu desempenho catalítico. Por outro lado, Silva *et al.* (2019) [65], conseguiram remover o PVA calcinando a 500 °C por 2 horas, aumentando com isso a atividade catalítica. No entanto, Liu *et al.* (2017) [153], concluíram que, temperaturas de calcinação de 600 °C, produziram uma diminuição de aproximadamente 10 % na seletividade para benzaldeído provendo igualmente o aumento do tamanho das partículas. Esta dispersão de resultados mostra que a temperatura de calcinação é um parâmetro importante para otimização dos catalisadores pois parece depender do sistema catalítico em estudo.

No que diz respeito à temperatura de reação esta foi variada entre 60 e 120 °C, com 48 e 132 °C como pontos alfas. Como se concluiu anteriormente a escolha desta faixa de temperatura deveu-se ao facto de existir uma relação diretamente proporcional entre temperatura e atividade catalítica e uma relação inversamente proporcional entre esta e a seletividade para benzaldeído. Deste modo, procurou-se estudar o efeito da temperatura em uma faixa que permitisse atingir o melhor compromisso entre estes dois parâmetros. Por exemplo, temperaturas entre 100 e

120 °C, são reportadas com os melhores resultados na literatura [65] [70] [88], já que acima de 120 °C a seletividade é muito afetada [15] [118].

Além disso, os pontos alfas são muito importantes pois com a realização destes 4 experimentos extra, podemos ajustar os nossos dados experimentais a um modelo quadrático (equação 4). O qual é mais preciso do que o modelo para o planejamento fatorial simples. Além disso, o modelo quadrático fornece aproximações mais confiáveis na hora de elucidar o impacto das variáveis no nosso sistema catalítico.

$$\hat{y}_i = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_0 \quad (4)$$

y_i é a variável dependente (conversão ou seletividade); x_1 a temperatura de reação; x_2 a temperatura de calcinação; b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} , são respectivamente os efeitos estatísticos linear e quadrático da temperatura de reação e calcinação e b_0 , é o parâmetro independente [154].

Adicionalmente, é possível avaliar o efeito das variáveis independentes através dos gráficos de Pareto (figura 11 e 12). Nestes gráficos pode ser observado com um nível de confiança de 95 % (representado pela linha vermelha), os efeitos que são estatisticamente significativos no sistema catalítico (efeitos que causam um impacto, negativo ou positivo no sistema). Especificamente, a (figura 11) demonstra que, embora as temperaturas de reação e calcinação sejam significativas (seus valores estão acima da linha vermelha) para a conversão do álcool benzílico, a influência da temperatura de calcinação é bastante menor quando comparada com efeito da temperatura de reação. Ambas as variáveis apresentam uma correlação

em relação à conversão do álcool benzílico nos parâmetros linear (L) e quadrático (Q).

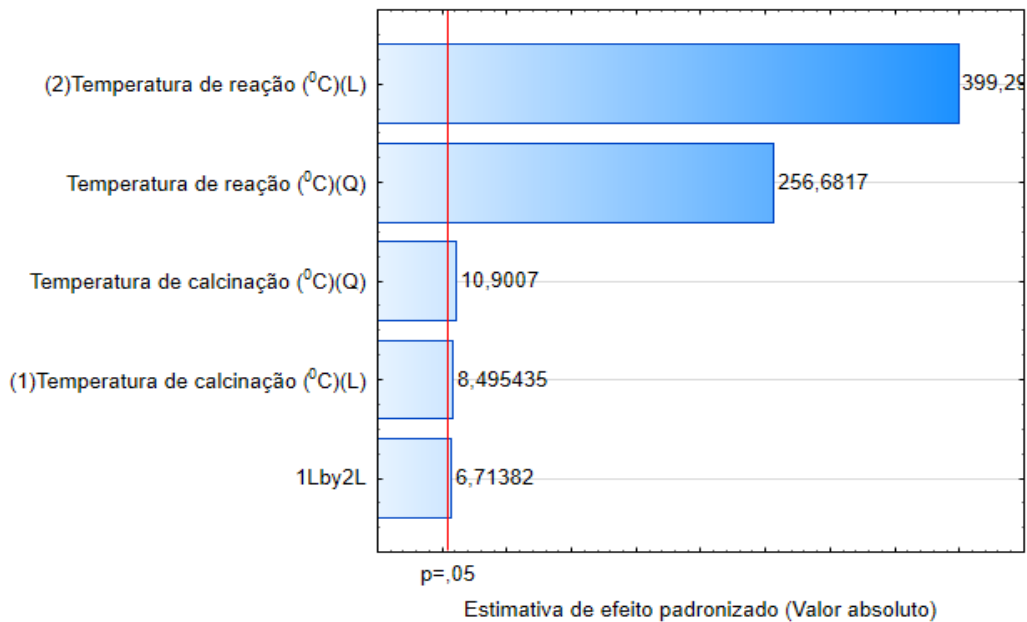


Figura 11. Gráfico de Pareto dos efeitos da temperatura de reação e calcinação na conversão de álcool benzílico. (L) parâmetro lineal, (Q) parâmetro cuadrático, 1Lby2L efeito combinado de ambas as variáveis.

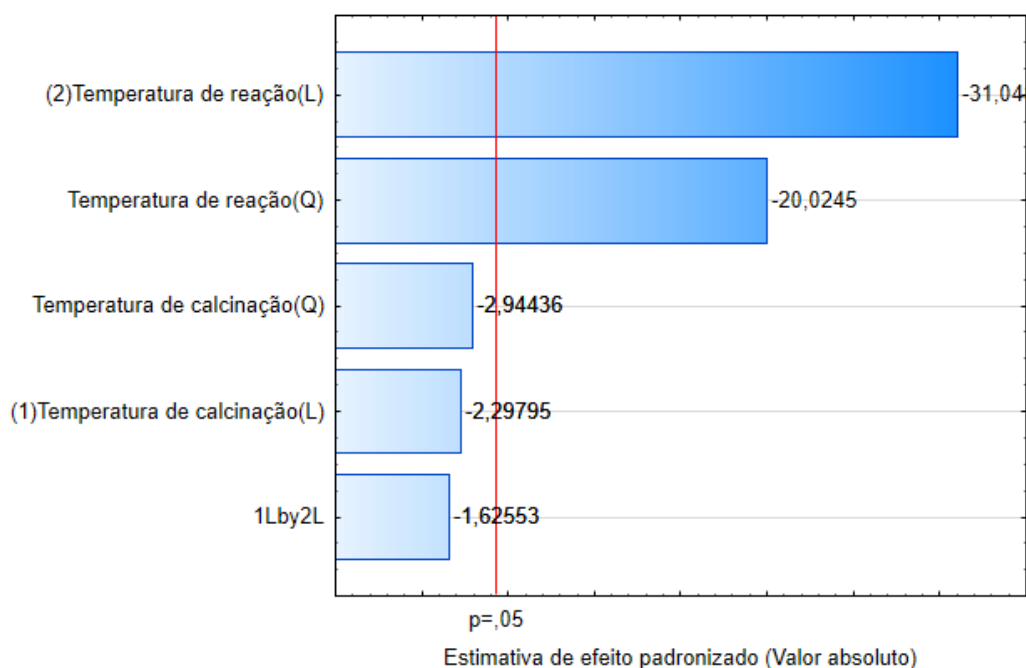


Figura 12. Gráfico de Pareto dos efeitos da temperatura de reação e calcinação na seletividade ao benzaldeído. (L) parâmetro lineal, (Q) parâmetro quadrático, 1Lby2L efeito combinado de ambas as variáveis.

Pode-se notar que o efeito combinado da temperatura de reação e da temperatura de calcinação, 1Lby2L, é pequeno, ou seja, estes dois parâmetros são independentes um do outro.

Ao avaliar os efeitos da temperatura de reação e da temperatura de calcinação sobre a seletividade da oxidação do álcool benzílico para benzaldeído, observa-se que apenas a temperatura de reação é significativa, tanto ao nível do parâmetro linear (L) como quadrático (Q). Por outro lado, o efeito da temperatura de calcinação sobre a seletividade, é inferior ao erro experimental (linha vermelha do gráfico) tanto nos parâmetros lineares (L) como quadrático (Q), conforme apresentado no gráfico de Pareto na (figura 12). Como o erro experimental é baixo, pode-se assumir que a temperatura de calcinação não tem efeito sobre a seletividade em 4 horas de reação. Por outro lado, a temperatura de reação tem um

impacto negativo significativo (dado pelo valor negativo do gráfico de Pareto), na seletividade para o benzaldeído, tanto no efeito linear quanto no efeito quadrático.

Estes resultados demonstram que o nosso sistema catalítico é resistente à temperatura de calcinação, pois esta tem apenas um impacto ligeiramente positivo na conversão do álcool benzílico sendo o seu efeito na seletividade nulo. Estes resultados são bastante positivos pois é possível remover o agente estabilizador sem danificar o catalisador, além de fornecer uma atividade extra ao sistema catalítico.

No entanto, o controle da temperatura de reação é muito importante, pois foi o parâmetro com maior peso em ambas as variáveis dependentes. Além disso, seu comportamento foi igual ao descrito na literatura, pois os nossos resultados mostraram que o seu aumento favorece a conversão, mas prejudica a seletividade. Esse fato é extremamente interessante pois pode servir de ferramenta para selecionar o produto que se pretende produzir durante o processo, isto é, como o mesmo catalisador podemos alterar o produto apenas com base na temperatura.

Com o objetivo de avaliar o erro experimental e o ajuste do modelo aos resultados obtidos experimentalmente, foi realizado uma análise de variância (ANOVA) nas variáveis dependentes conversão e seletividade (tabelas 4 e 5).

Tabela 4. Análise de variância da conversão de álcool benzílico.

Fator de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F
Erro de regressão	9230,98	5	1846,2	95,15
Erro residual	97,01	5	19,4	
Falta de ajuste	96,93	3	32,31	807,75
Erro puro	0,08	2	0,04	
Total	9327,99	10		

Tabela 5. Análise de variância da seletividade ao benzaldeído.

Fator de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F
Erro de regressão	1611,4	2	805,7	54,69
Erro residual	117,86	8	14,73	
Falta de ajuste	115,53	6	19,25	16,52
Erro puro	2,33	2	1,17	
Total	1729,26	10		

Esta análise também é indicada para conhecer se o nosso modelo pode ser extrapolado ou não nas faixas de temperatura de reação e calcinação usadas no planejamento experimental. Para avaliar este facto, é necessário calcular os valores do $F_{\text{experimental}}$ (coeficientes de Fisher) compará-los com os coeficientes de Fisher tabelados na distribuição de Fisher-Snedecor. Através dessa comparação pode-se avaliar se o modelo é significativo ou/e preditivo (equações 5, 6).

$$F_{\text{experimental}} = \text{média quadrática (regressão)} / \text{média quadrática (resíduos)} \quad (5)$$

Se $F_{\text{experimental}} > F_{\text{tabelado}} \rightarrow$ modelo significativo e válido para uso predictivo

$$F_{\text{experimental}} = \text{média quadrática (falta de ajuste)} / \text{média quadrática (erro puro)} \quad (6)$$

Se $F_{\text{experimental}} > F_{\text{tabelado}} \rightarrow$ modelo não pode ser extrapolado

A adequação do modelo (F), foi avaliada pela razão entre a regressão quadrática média e a regressão residual média (equação 5) obtendo-se os seguintes resultados: 95,15 (tabela 4) para o modelo de conversão e 54,69 (tabela 5) para o modelo de seletividade. Estes valores foram comparados com valores de F tabelados ($F_{0,95; 5,5} = 5,05$ para a conversão e $F_{0,95; 2,8} = 4,46$ para a seletividade), para a distribuição Fisher-Snedecor, no nível de confiança de 95 %. Deste modo os

valores calculados foram maiores do que os valores tabelados, o que significa que os modelos são considerados significativos e válidos para o seu uso preditivo.

No entanto, a relação entre a falta de ajuste e o erro puro (equação 6) foi de: 807,75 para o modelo de conversão (tabela 4). O qual é maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 3,2} = 19,16$). Este resultado indica que este modelo, não pode ser extrapolado para valores além dos utilizados como níveis máximos e mínimos do planejamento fatorial. Por outro lado, o resultado do modelo para a seletividade foi de 16,52 (tabela 5) valor menor que o F tabelado ($F_{0,95; 6,2} = 19,33$). Este resultado indica que o modelo poderia ser extrapolado a valores acima dos níveis máximos e mínimos do planejamento fatorial. Porém a estreita relação entre conversão e seletividade no estudo, faz com que esta extrapolação seja inviável devido à correlação existente entre conversão e seletividade.

O erro puro (equação 7) resultante dos procedimentos experimentais, foi calculado como a soma dos desvios quadrados das réplicas realizadas no ponto central do planejamento (tabela 1). Os resultados obtidos foram bastante baixos (0,08 na conversão e 2,33 na seletividade).

$$\text{Erro puro} : \sum (x - \bar{x})^2 \quad (7)$$

Por este motivo pode ser excluída qualquer contribuição do erro experimental para uma possível falta de ajuste do modelo preditivo. Além disso, a comparação entre os erros residuais e os erros de regressão mostrou que o erro residual é muito inferior ao erro de regressão, sendo isto válido para ambas as variáveis. Este facto significa que o modelo pode ser utilizado para ajustar os dados experimentais. Por outro lado, foram obtidos coeficientes de regressão (R^2) de 0,99 para a conversão e

de 0,93 para a seletividade, expressando um ótimo ajuste do modelo às respostas observadas nas reações catalíticas.

Este facto possibilitou o estabelecimento de uma correlação empírica entre as variáveis dependentes (conversão e seletividade) e variáveis independentes (temperatura de reação e calcinação). Estas correlações encontram-se descritas pelas (equações 8 e 9), sendo que estes modelos foram gerados pelos coeficientes de regressão obtidos a partir da análise estatística do planejamento fatorial. De ressaltar que apenas foram utilizados os coeficientes que demonstraram ser significativos em cada caso.

$$Conv. = - 3,4 T_r + 2,4 * 10^{-2} T_r^2 - 3,8 * 10^{-2} T_c + 4,1 * 10^{-5} T_c^2 + 1,5 * 10^{-4} T_r T_c + 120 \quad (8)$$

$$Sel. = 1,5 T_r - 1,0 * 10^{-2} T_r^2 + 41,7 \quad (9)$$

T_r : Temperatura de reação

T_c : Temperatura de calcinação

Os gráficos de superfície de resposta para a conversão do álcool benzílico (figura 13) e para seletividade para o benzaldeído (figura 14), foram obtidos através do programa Statistica. Estas superfícies mostram as faixas de temperaturas de reação e de temperatura de calcinação que permitem maximizar a conversão e a seletividade e consequentemente ajustar as condições operacionais. Por exemplo, o gráfico de superfície de resposta para conversão do álcool benzílico demonstra que uma maior temperatura de reação permite obter uma maior conversão de álcool benzílico. Por outro lado, o gráfico de superfície de resposta para a seletividade do benzaldeído demonstra que, para atingir uma seletividade superior a 88 % a

temperatura da reação deverá ser menor que 110 °C, o qual corresponderia a uma conversão inferior a 36 %. Além disso, esta figura mostra ainda que a temperatura de reação é o único parâmetro que influencia a seletividade confirmando assim os resultados obtidos pelo gráfico de Pareto à cerca da baixa contribuição da temperatura de calcinação para esta variável.

Com base no modelo obtido, foi realizada uma otimização experimental. Para tal, com base nas (equações 8 e 9) efetuou-se um cálculo iterativo fixando cada uma das variáveis independentes ao valor de 90 %, realizando-se em seguida o cálculo para obter a outra. Para a realização desta etapa foi utilizada a ferramenta solver na folha de cálculo do programa WPS Office Versão (11.2.0.10078). Portanto, de acordo com os resultados do modelo para uma conversão fixada em 90 %, se obteria uma seletividade de 62 % realizando a calcinação a 563 °C e estabelecendo a temperatura de reação em 132 °C. Estas condições foram testadas experimentalmente obtendo-se 90 % de conversão e 57 % de seletividade, o que confirma a veracidade do modelo no caso da conversão.

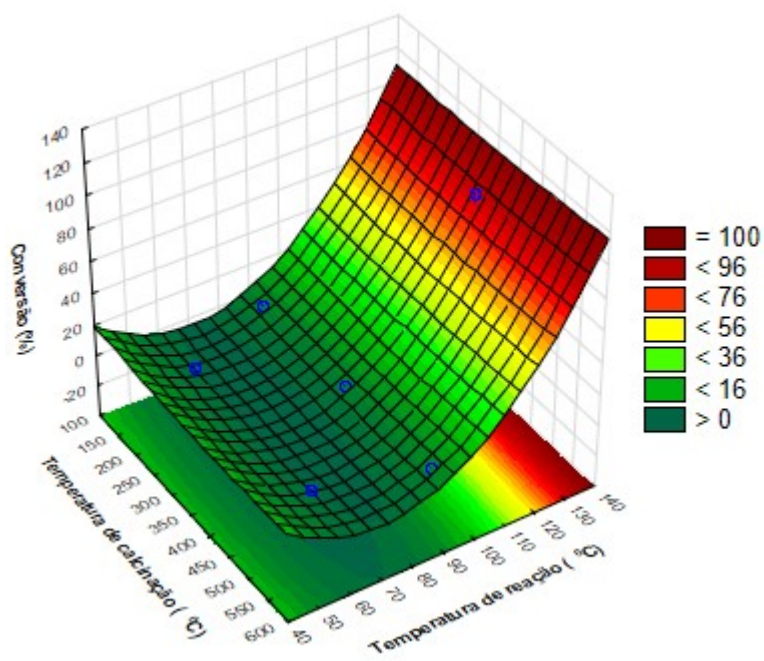


Figura 13. Superfície de resposta da conversão do álcool benzílico em função da temperatura de reação e calcinação.

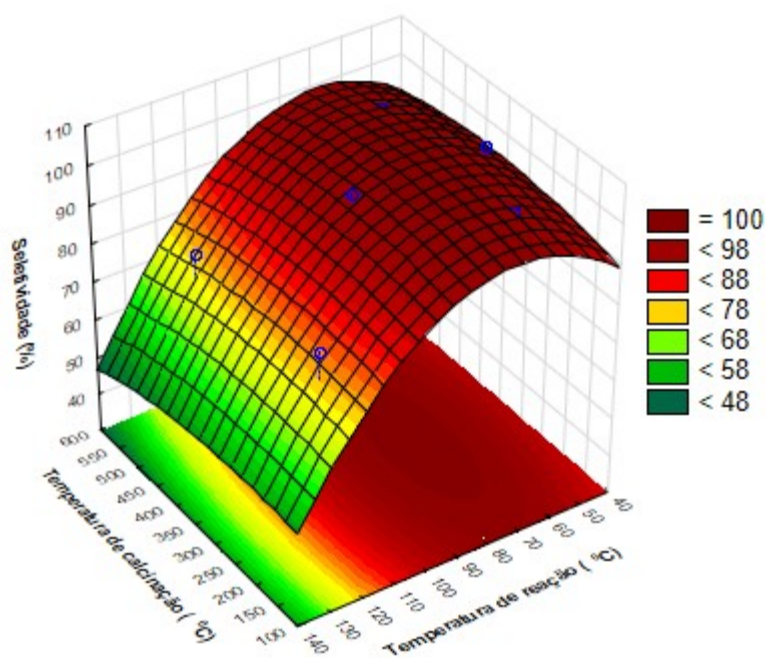


Figura 14. Superfície de resposta da seletividade ao benzaldeído em função da temperatura de reação e calcinação.

Para a variável seletividade o mesmo procedimento foi seguido, fixando-se um valor de 90 %. O modelo prevê a obtenção de uma conversão de 16,9 % realizando a calcinação a 563 °C e reação de 100 °C. Os experimentos realizados nessas condições, mostraram uma conversão de 17,7 % para uma seletividade de 93 %, demonstrando claramente a qualidade do modelo obtido.

Não obstante, tendo em conta os resultados do modelo, realizou-se um ajuste com o objetivo de melhorar a conversão, mantendo a seletividade acima do 90 %. Sabendo que a temperatura de reação é o parâmetro chave a ser controlado, foram realizados outros experimentos com o intuito de ir aumentando esta variável para que se obtivesse a melhor conversão sem muita perda de seletividade. Devido a essa otimização, obtivemos os melhores resultados catalíticos (47 % de conversão e 91 % de seletividade), nas condições de 562 °C de temperatura de calcinação e 120 °C de temperatura de reação.

5 CONCLUSÃO

A metodologia de imobilização da solução coloidal usada para a obtenção de nanopartículas de ouro e paládio permitiu obter nanopartículas com uma relação molar de Au-Pd_{1,2}. Também o uso do agente estabilizador PVP permitiu o controle superficial das nanopartículas tornando-as esféricas e com tamanhos uniformes. Por outro lado, o suporte SiO₂ permitiu que o catalisador de Au-Pd/SiO₂ obtido, tivesse uma boa estabilidade e fosse fácil de remover do meio reacional.

Dentro das metodologias pré-tratamento utilizadas, a calcinação seguida de redução foi aquela que produziu os melhores resultados. Apesar de este procedimento diminuir a área superficial, o volume de poro e aumentar o tamanho médio das nanopartículas, permitiu a eliminação das espécies oxidadas (PdO), assim como permitiu a segregação do Pd na superfície, obtendo-se uma estrutura de liga Au-Pd mais ordenada, a qual ocorre durante o processo de redução, tornando o catalisador bem mais seletivo, porém diminuindo a sua atividade.

Com os estudos de cinética foi possível verificar que a seletividade para o benzaldeído diminui com o tempo para ambos os catalisadores (não calcinado e calcinado a 562 °C). O produto principal, o benzaldeído, atinge uma concentração alta no meio reacional e começa a competir com o álcool benzílico pelos centros ativos levando à formação de ácido benzóico. Outro fator importante, é que o ácido benzóico reage rapidamente com o álcool benzílico formando o benzoato de benzila alterando dramaticamente a seletividade da reação. Deste modo, até às 4 horas de reação, o catalisador calcinado a 562 °C é a melhor opção para a oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído permitindo uma conversão de 88 % e uma

seletividade de 84 % comparativamente ao catalisador não calcinado (72 % de conversão e 82 % de seletividade). Os resultados cinéticos mostram que a temperatura de calcinação não provoca grande mudança na ordem de reação e sim uma pequena diminuição, o que pode representar uma menor dependência da taxa de reação com a concentração do substrato no meio. Os valores da constante cinética da reação também são próximos para ambos os catalisadores sendo que o catalisador não calcinado exibe valores ligeiramente superiores. Em ambos os casos a calcinação parece ter um ligeiro efeito de desaceleração da reação.

O planejamento experimental nos permitiu avaliar os efeitos da temperatura de reação e da temperatura de calcinação sobre a conversão e seletividade da oxidação do álcool benzílico a benzaldeído. Neste caso ficou demonstrado que as duas temperaturas são significativas para a conversão, mas que apenas a temperatura de reação produz impacto negativo na seletividade para o benzaldeído. A análise de variância corroborou que os modelos obtidos tanto para a conversão como para a seletividade são considerados significativos e válidos para uso preditivo. No entanto, não podem ser extrapolados para valores além daqueles utilizados como níveis máximos e mínimos do planejamento fatorial. Este modelo permitiu fazer uma otimização das condições de reação para obter os melhores resultados, diminuindo não só o tempo de experimentação, mas igualmente o de gasto de catalisador. Os resultados teóricos propostos por este modelo foram bastante próximos aos obtidos experimentalmente, fato que confirmou a veracidade e habilidade preditiva do modelo desenvolvido.

Deste modo, podemos concluir que as alterações feitas no catalisador como a calcinação e a redução com H_2 , assim como a temperatura de reação foram

fatores importantes para o desenvolvimento do catalisador Au-Pd/SiO₂ o qual mostrou excelentes resultados (47 % de conversão, 91 % de seletividade) para oxidação do álcool benzílico em condições livres de solvente.

6 REFERÊNCIAS

- [1] G. Sharma *et al.*, “A review on the advancement of nanoparticles and their composites: Synthesis and applications,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 31, pp. 257–269, 2017, doi: 10.1016/j.jksus.2017.06.012.
- [2] M. Stevanović, M. J. Lukić, A. Stanković, N. Filipović, M. Kuzmanović, and Ž. Janićijević, “Biomedical inorganic nanoparticles: preparation, properties, and perspectives,” *Mater. Biomed. Eng.*, pp. 1–46, 2019, doi: 10.1016/B978-0-08-102814-8.00001-9.
- [3] M. E. Grigore, A. M. Holban, and A. M. Grumezescu, “Nanotherapeutics in the management of infections and cancer,” in *Nanobiomaterials Science, Development and Evaluation*, Elsevier, 2017, pp. 163–189.
- [4] M. Montazer and T. Harifi, “Nanofinishing: Fundamental principles,” in *Nanofinishing of Textile Materials*, Elsevier, 2018, pp. 19–34.
- [5] M. Vert *et al.*, “Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, no. 2, pp. 377–410, Jan. 2012, doi: 10.1351/pac-rec-10-12-04.
- [6] L. S. Ruzer and N. H. Harley, *Aerosols handbook: measurement, dosimetry, and health effects*. CRC press, 2012.
- [7] B. K. Lee, Y. H. Yun, and K. Park, “Smart nanoparticles for drug delivery: Boundaries and opportunities,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 125, pp. 158–164, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.ces.2014.06.042.
- [8] R. P. Feynman and others, “There’s plenty of room at the bottom,” *Calif. Inst. Technol. Eng. Sci. Mag.*, vol. 1, pp. 60–66, 1960, doi: 10.1109/84.128057.
- [9] G. oza, M. Ravichandran, P. Jagadale, and S. Velumani, “Inorganic nanoflotillas as engineered particles for drug and gene delivery,” *Eng. Nanobiomaterials*, pp. 429–483, 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-41532-3.00014-2.
- [10] R. H. Adnan and V. B. Golovko, “Benzyl Alcohol Oxidation Using Gold Catalysts Derived from Au₈ Clusters on {TiO₂},” *Catal. Letters*, vol. 149, no. 2, pp. 449–455, 2018, doi: 10.1007/s10562-018-2625-8.
- [11] Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, and Y. Yang, “Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 10, p. 3480, 2014, doi: 10.1039/c3cs60282f.

- [12] S. Küüna, P. Rauwel, and E. Rauwel, "Plant extract mediated synthesis of nanoparticles," in *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, Elsevier, 2018, pp. 411–446.
- [13] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 1050–1074, 2018, doi: 10.3762/bjnano.9.98.
- [14] I. Flores-Vivian, R. Pradoto, M. Moini, and K. Sobolev, "The use of nanoparticles to improve the performance of concrete," in *Nano Conference*, 2013.
- [15] C. Chan-Thaw, A. Savara, and A. Villa, "Selective Benzyl Alcohol Oxidation over Pd Catalysts," *Catalysts*, vol. 8, no. 10, p. 431, 2018, doi: 10.3390/catal8100431.
- [16] C. R. Holkar, S. S. Jain, A. J. Jadhav, and D. V. Pinjari, "Scale-Up Technologies for Advanced Nanomaterials for Green Energy," in *Nanomaterials for Green Energy*, Elsevier, 2018, pp. 433–455.
- [17] S. Cattaneo, M. Stucchi, A. Villa, and LauraPrati, "Gold Catalysts for the Selective Oxidation of Biomass Derived Products," *ChemCatChem*, vol. 11, pp. 309–323, 2018, doi: 10.1002/cctc.201801243.
- [18] R. Tan, W. Zhang, Z. Xiao, J. Wang, WenqinFu, and D. Yin, "Selective aerobic oxidation of alcohols over gold-palladium alloy catalysts using air at atmospheric pressure in water," *ChemCatChem*, vol. 11, pp. 1779–1788, 2019, doi: 10.1002/cctc.201900015.
- [19] C. M. Olmos *et al.*, "Selective Oxidation of Veratryl Alcohol over Au-Pd/ $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ Catalysts Synthesized by Sol-Immobilization: Effect of Au:Pd Molar Ratio," *Nanomaterials*, vol. 8, p. 669, 2018, doi: 10.3390/nano8090669.
- [20] E. Rucinska *et al.*, "Cinnamyl alcohol oxidation using supported bimetallic Au-Pd nanoparticles: an investigation of autoxidation and catalysis," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 2987–2997, 2018, doi: 10.1039/C8CY00155C.
- [21] F. Li, X.-L. Li, C. Li, J. Shi, and Y. Fu, "Aerobic oxidative esterification of 5-hydroxymethylfurfural to dimethyl furan-2,5-dicarboxylate by using homogeneous and heterogeneous $\{\text{PdCoBi}\}/\text{C}$ catalysts under atmospheric oxygen," *Green Chem.*, vol. 20, no. 13, pp. 3050–3058, 2018, doi: 10.1039/C8GC01393D.

- [22] H. Ünver and I. Kani, "Homogeneous oxidation of alcohol and alkene with copper (II) complex in water," *J. Chem. Sci.*, vol. 130, no. 4, Mar. 2018, doi: 10.1007/s12039-018-1439-y.
- [23] M. S. S. Adam, "Catalytic activity of nickel(II), copper(II) and oxovanadium(II)-dihydroindolone complexes towards homogeneous oxidation reactions," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 32, no. 4, p. e4234, Jan. 2018, doi: 10.1002/aoc.4234.
- [24] Z.-E. Tang, S. Lim, Y.-L. Pang, H.-C. Ong, and K.-T. Lee, "Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review," *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 92, pp. 235–253, 2018.
- [25] K. P. R. Castro *et al.*, "Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol on a Strontium-Based Gold Material: Remarkable Intrinsic Basicity and Reusable Catalyst," *Catalysts*, vol. 8, no. 2, p. 83, 2018, doi: 10.3390/catal8020083.
- [26] Z. Nodehi, A. A. Rafati, and A. Ghaffarinejad, "Palladium-silver polyaniline composite as an efficient catalyst for ethanol oxidation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 554, pp. 24–34, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.01.018.
- [27] C. Feng *et al.*, "Dual interfacial synergism in Au-Pd/ZnIn₂S₄ for promoting photocatalytic selective oxidation of aromatic alcohol," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 501, p. 144018, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144018.
- [28] G. S. Kaliaraj, B. Subramaniyan, P. Manivasagan, and S.-K. Kim, "Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Seaweed Polysaccharides," in *Seaweed Polysaccharides*, Elsevier, 2017, pp. 101–109.
- [29] M. Conte, H. Miyamura, S. Kobayashi, and V. Chechik, "Spin Trapping of Au-H Intermediate in the Alcohol Oxidation by Supported and Unsupported Gold Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 20, pp. 7189–7196, 2009, doi: 10.1021/ja809883c.
- [30] P. R. Chandran and R. T. Thomas, "Gold Nanoparticles in Cancer Drug Delivery," *Nanotechnol. Appl. Tissue Eng.*, pp. 221–237, 2015, doi: 10.1016/B978-0-323-32889-0.00014-5.
- [31] M. Sengani, A. M. Grumezescu, and V. D. Rajeswari, "Recent trends and methodologies in gold nanoparticle synthesis {textendash} A prospective review on drug delivery aspect," *OpenNano*, vol. 2, pp. 37–46, 2017, doi: 10.1016/j.onano.2017.07.001.

- [32] L. Vigderman and E. R. Zubarev, "Therapeutic platforms based on gold nanoparticles and their covalent conjugates with drug molecules.," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 65, pp. 663–676, 2013, doi: 10.1016/j.addr.2012.05.004.
- [33] A. S. Sharma, H. Kaur, and D. Shah, "Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: recent advances," *{RSC} Adv.*, vol. 6, no. 34, pp. 28688–28727, 2016, doi: 10.1039/c5ra25646a.
- [34] C. Zhang *et al.*, "Transition metal-mediated catalytic properties of gold nanoclusters in aerobic alcohol oxidation," *Nano Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 2139–2148, Mar. 2018, doi: 10.1007/s12274-017-1831-9.
- [35] J. C. L. Chow, "DOSE ENHANCEMENT EFFECT IN RADIOTHERAPY: ADDING GOLD NANOPARTICLES TO TUMOR IN CANCER TREATMENT," in *Nanostructures for Cancer Therapy*, 2017, pp. 383–403, doi: 10.1016/b978-0-323-46144-3.00015-5.
- [36] S. Her, D. A. Jaffray, and C. Allen, "Gold nanoparticles for applications in cancer radiotherapy: Mechanisms and recent advancements," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 109, pp. 84–101, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.addr.2015.12.012.
- [37] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, "Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C," *Chem. Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 405–408, 1987.
- [38] M. Kapkowski *et al.*, "A Study of Catalytic Oxidation of a Library of C2 to C4 Alcohols in the Presence of Nanogold," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, p. 442, Mar. 2019, doi: 10.3390/nano9030442.
- [39] M. Mavrikakis, P. Stoltze, and J. K. Nørskov, "Making gold less noble," *Catal. Letters*, vol. 64, no. 2, pp. 101–106, 2000.
- [40] M. Haruta, "Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications," *Gold Bull.*, vol. 37, no. 1, pp. 27–36, 2004.
- [41] A. Alshammari and V. N. Kalevaru, "Supported Gold Nanoparticles as Promising Catalysts," *Catal. Appl. Nano-Gold Catal.*, 2016, doi: 10.5772/64394.
- [42] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, and G. Martra, "Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation," *Catal. Today*, vol. 61, pp. 165–172, 2000, doi: 10.1016/s0920-5861(00)00370-9.
- [43] L. Prati and M. Rossi, "Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols," *J. Catal.*, vol. 176, pp. 552–560, 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2078.

- [44] M. Khawaji and D. Chadwick, "Au–Pd NPs immobilised on nanostructured ceria and titania: impact of support morphology on the catalytic activity for selective oxidation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 2529–2539, 2018, doi: 10.1039/c7cy02329d.
- [45] S. Cattaneo, S. J. Freakley, D. J. Morgan, M. Sankar, N. Dimitratos, and G. J. Hutchings, "Cinnamaldehyde hydrogenation using Au–Pd catalysts prepared by sol immobilisation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 6, pp. 1677–1685, 2018, doi: 10.1039/c7cy02556d.
- [46] T. A. G. Silva, R. Landers, and L. M. Rossi, "Magnetically recoverable AuPd nanoparticles prepared by a coordination capture method as a reusable catalyst for green oxidation of benzyl alcohol," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 11, pp. 2993–2999, 2013.
- [47] L. Liu, X. Tai, X. Zhou, J. Hou, and Z. Zhang, "Bimetallic Au e Ni alloy nanoparticles in a metal-organic framework (MIL-101) as efficient heterogeneous catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde," *J. Alloys Compd.*, vol. 790, pp. 326–336, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.186.
- [48] S. Cattaneo *et al.*, "Synthesis of Highly Uniform and Composition-Controlled Gold-Palladium Supported Nanoparticles in Continuous Flow," *Nanoscale*, vol. 11, pp. 8247–8259, 2019, doi: 10.1039/C8NR09917K.
- [49] R. Chowdhury, M. M. R. Mollick, Y. Biswas, D. Chattopadhyay, and M. H. Rashid, "Biogenic synthesis of shape-tunable Au-Pd alloy nanoparticles with enhanced catalytic activities," *J. Alloys Compd.*, vol. 763, pp. 399–408, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.343.
- [50] Y. He *et al.*, "Size-dependent dynamic structures of supported gold nanoparticles in {CO} oxidation reaction condition," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, no. 30, pp. 7700–7705, Jul. 2018, doi: 10.1073/pnas.1800262115.
- [51] L. Pereira *et al.*, "Gold Supported on Strontium Surface-Enriched {CoFe}2O4 Nanoparticles: a Strategy for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol," *J. Braz. Chem. Soc.*, 2019, doi: 10.21577/0103-5053.20190030.
- [52] P. Wua *et al.*, "Formation of PdO on Au–Pd bimetallic catalysts and the effect on benzyl alcohol oxidation," *J. Catal.*, vol. 375, pp. 32–43, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.05.003.
- [53] Y. Yang *et al.*, "Duale Gold/Silber-Katalyse über oxidative Addition zu Alkinylgold(III)-Zwischenstufen und silberkatalysierte C-H-Aktivierung für die

- direkte Alkinylierung von Cyclopropenen,” *Angew. Chemie*, vol. 131, no. 15, pp. 5183–5187, Mar. 2019, doi: 10.1002/ange.201812577.
- [54] W. Zheng, H. Hu, Y. Chen, R. Tan, and D. Yin, “Diamine-Decorated Graphene Oxide with Immobilized Gold Nanoparticles of Small Size for Alkenes Epoxidation with H₂O₂,” *Catal. Letters*, vol. 149, no. 12, pp. 3328–3337, Jul. 2019, doi: 10.1007/s10562-019-02895-4.
- [55] A. Rodríguez-Gómez, F. Platero, A. Caballero, and G. Colón, “Improving the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over Au-Pd/{SBA}-15 catalysts by selective functionalization,” *Mol. Catal.*, vol. 445, pp. 142–151, 2018, doi: 10.1016/j.mcat.2017.10.034.
- [56] R. Wang, B. Li, Y. Xiao, X. Tao, X. Su, and X. Dong, “Optimizing Pd and Au-Pd decorated Bi₂WO₆ ultrathin nanosheets for photocatalytic selective oxidation of aromatic alcohols,” *J. Catal.*, vol. 364, pp. 154–165, 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.05.015.
- [57] Z. Zhao *et al.*, “Synthesis of surface controlled nickel/palladium hydride nanodendrites with high performance in benzyl alcohol oxidation,” *Nano Res.*, vol. 12, no. 6, pp. 1467–1472, 2019, doi: 10.1007/s12274-019-2413-9.
- [58] Z. Wang, Y. Song, J. Zou, L. Li, Y. Yu, and L. Wu, “The cooperation effect in the Au{textendash}Pd/{LDH} for promoting photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol,” *Catal. & Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 268–275, 2017, doi: 10.1039/C7CY02006F.
- [59] L. Chen *et al.*, “Nanofiber-like mesoporous alumina supported palladium nanoparticles as a highly active catalyst for base-free oxidation of benzyl alcohol,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 266, pp. 126–131, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.02.037.
- [60] H. E. Emam and H. B. Ahmed, “Comparative study between homo-metallic & hetero-metallic nanostructures based agar in catalytic degradation of dyes,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 138, pp. 450–461, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.098.
- [61] T. Ma and F. Liang, “Au{textendash}Pd Nanostars with Low Pd Content: Controllable Preparation and Remarkable Performance in Catalysis,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 14, pp. 7812–7822, Mar. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c00031.
- [62] J. Sha, S. Paul, F. Dumeignil, and R. Wojcieszak, “Au-based bimetallic catalysts: how the synergy between two metals affects their catalytic activity,” *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 29888–29901, 2019, doi: 10.1039/c9ra06001d.

- [63] E. Nowicka *et al.*, "Benzyl alcohol oxidation with Pd-Zn/{TiO}₂: computational and experimental studies," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 367–378, 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1598237.
- [64] T. Balcha, J. R. Strobl, C. Fowler, P. Dash, and R. W. J. Scott, "Selective Aerobic Oxidation of Crotyl Alcohol Using {AuPd} Core-Shell Nanoparticles," *{ACS} Catal.*, vol. 1, no. 5, pp. 425–436, Mar. 2011, doi: 10.1021/cs200040a.
- [65] T. A. G. Silva, C. P. Ferraz, R. V. Gonçalves, E. Teixeira-Neto, R. Wojcieszak, and L. M. Rossi, "Restructuring of Gold-Palladium Alloyed Nanoparticles: A Step towards More Active Catalysts for Oxidation of Alcohols," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 16, pp. 4021–4027, 2019, doi: 10.1002/cctc.201900553.
- [66] S. S. Tareq, M. I. Saiman, T.-Y. Y. Hin, A. H. Abdullah, and U. Rashid, "The Impact of Hydrogen Peroxide as An Oxidant for Solvent-free Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol using Au-Pd Supported Carbon and Titanium Catalysts," *Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 13, p. 373, 2018, doi: 10.9767/bcrec.13.2.1204.373-385.
- [67] S.-S. Chen, Z.-Z. Yang, A.-J. Wang, K.-M. Fang, and J.-J. Feng, "Facile synthesis of bimetallic gold-palladium nanocrystals as effective and durable advanced catalysts for improved electrocatalytic performances of ethylene glycol and glycerol oxidation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 509, pp. 10–17, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.08.063.
- [68] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, M. Shokouhimehr, and R. S. Varma, "Recent developments in palladium (nano)catalysts supported on polymers for selective and sustainable oxidation processes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 397, pp. 54–75, 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2019.06.010.
- [69] D. I. Enache *et al.*, "Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/{TiO}₂ Catalysts," *Science (80-.)*, vol. 311, no. 5759, pp. 362–365, Jan. 2006, doi: 10.1126/science.1120560.
- [70] X. Lia *et al.*, "Investigations of supported Au-Pd nanoparticles on synthesized CeO₂ with different morphologies and application in solvent-free benzyl alcohol oxidation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 505, p. 144473, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144473.
- [71] E. Rucinska *et al.*, "Cinnamyl Alcohol Oxidation Using Supported Bimetallic Au{textendash}Pd Nanoparticles: An Optimization of Metal Ratio and Investigation of the Deactivation Mechanism Under Autoxidation Conditions," *Top. Catal.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 99–112, Jan. 2020, doi: 10.1007/s11244-020-01231-0.

- [72] Y. Liu *et al.*, "Quercetin-modified gold-palladium nanoparticles as a potential autophagy inducer for the treatment of Alzheimer's disease," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 552, pp. 388–400, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.05.066.
- [73] C. Chen, J. Wang, and Y. Gao, "Broad-spectrum Tuning of Surface Plasmon Resonance Using Palladium Nanorods," *Ann. Chim. - Sci. des Matériaux*, vol. 43, no. 4, pp. 235–240, 2019, doi: 10.18280/acsm.430406.
- [74] H. Wang, S. Zhang, S. Li, and J. Qu, "Electrochemical sensor based on palladium-reduced graphene oxide modified with gold nanoparticles for simultaneous determination of acetaminophen and 4-aminophenol," *Talanta*, vol. 178, pp. 188–194, 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2017.09.021.
- [75] A. J. Kora and L. Rastogi, "Green synthesis of palladium nanoparticles using gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) and its application as an antioxidant and catalyst," *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 7, pp. 1097–1106, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.06.024.
- [76] S. M. Sreedharan, S. P. Singh, and R. Singh, "Flower Shaped Gold Nanoparticles: Biogenic Synthesis Strategies and Characterization," *Indian J. Microbiol.*, vol. 59, no. 3, pp. 321–327, 2019, doi: 10.1007/s12088-019-00804-2.
- [77] N. M. JamJam, Y. H. T. Yap, E. N. Muhamad, M. I. Saiman, and T. A. Saleh, "Free solvent oxidation of molecular benzyl alcohol by newly synthesized {AuPd}/titania catalysts," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 107, p. 107471, 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2019.107471.
- [78] D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, and D. Su, "Bimetallic gold/palladium catalysts: Correlation between nanostructure and synergistic effects," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 23, pp. 8617–8622, 2008.
- [79] A. Savara, C. E. Chan-Thaw, J. E. Sutton, D. Wang, L. Prati, and A. Villa, "Molecular Origin of the Selectivity Differences between Palladium and Gold-Palladium in Benzyl Alcohol Oxidation: Different Oxygen Adsorption Properties," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 2, pp. 253–257, 2016, doi: 10.1002/cctc.201601295.
- [80] T. A. G. Silva, E. Teixeira-Neto, N. López, and L. M. Rossi, "Volcano-like behavior of Au-Pd core-shell nanoparticles in the selective oxidation of alcohols," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–5, 2014.
- [81] H. M. Song, D. H. Anjum, R. Sougrat, M. N. Hedhili, and N. M. Khashab, "Hollow Au@Pd and Au@Pt core-shell nanoparticles as

electrocatalysts for ethanol oxidation reactions," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 48, p. 25003, 2012, doi: 10.1039/c2jm35281h.

- [82] K. S. Kumar, V. B. Kumar, and P. Paik, "Recent Advancement in Functional Core-Shell Nanoparticles of Polymers: Synthesis, Physical Properties, and Applications in Medical Biotechnology," *J. Nanoparticles*, vol. 2013, pp. 1–24, 2013, doi: 10.1155/2013/672059.
- [83] K. Chatterjee, S. Sarkar, K. Jagajjanani Rao, and S. Paria, "Core/shell nanoparticles in biomedical applications," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 8–39, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2013.12.008.
- [84] R. G. Chaudhuri and S. Paria, "Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 4, pp. 2373–2433, 2011, doi: 10.1021/cr100449n.
- [85] S. Cheong *et al.*, "Au-Pd Core-Shell Nanoparticles as Alcohol Oxidation Catalysts: Effect of Shape and Composition," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 10, pp. 1858–1862, 2013, doi: 10.1002/cssc.201300483.
- [86] M. Khatami, H. Q. Alijani, M. S. Nejad, and R. S. Varma, "Core@ shell nanoparticles: greener synthesis using natural plant products," *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 3, p. 411, 2018.
- [87] M. Marelli *et al.*, "Hybrid Au/{CuO} Nanoparticles: Effect of Structural Features for Selective Benzyl Alcohol Oxidation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 5, pp. 2864–2871, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09449.
- [88] M. Khawaji and D. Chadwick, "Au{textendash}Pd {NPs} immobilised on nanostructured ceria and titania: impact of support morphology on the catalytic activity for selective oxidation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 10, pp. 2529–2539, 2018, doi: 10.1039/c7cy02329d.
- [89] F. Ferlin, T. Giannoni, A. Zuliani, O. Piermatti, R. Luque, and L. Vaccaro, "Sustainable Protocol for the Reduction of Nitroarenes by Heterogeneous Au@{SBA}-15 with {NaBH} 4 under Flow Conditions," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 13, pp. 3178–3184, 2019, doi: 10.1002/cssc.201802359.
- [90] C. D. De Souza, B. R. Nogueira, and M. E. C. M. Rostelato, "Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction," *J. Alloys Compd.*, vol. 798, pp. 714–740, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.153.
- [91] M. Luty-Błoch, M. Wojnicki, and K. Fitzner, "Gold Nanoparticles Formation via Au(III) Complex Ions Reduction with L-Ascorbic Acid," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 49, no. 11, pp. 789–797, 2017, doi: 10.1002/kin.21115.

- [92] F. Wang *et al.*, "Reduced graphene oxide supported Ni@Au@Pd core@shell nanoparticles as highly active electrocatalysts for ethanol oxidation reactions and alkaline direct bioethanol fuel cells applications," *Electrochim. Acta*, vol. 271, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.013.
- [93] S. A. C. Carabineiro, "Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for the Oxidation of Alcohols and Alkanes," *Front. Chem.*, vol. 7, Nov. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00702.
- [94] C. Deng, Y. Li, W. Sun, F. Liu, Y. Zhang, and H. Qian, "Supported {AuPd} nanoparticles with high catalytic activity and excellent separability based on the magnetic polymer carriers," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 17, pp. 11435–11447, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03701-7.
- [95] L.-C. Lee, C. Xiao, W. Huang, and Y. Zhao, "Palladium–gold bimetallic nanoparticle catalysts prepared by controlled release from metal-loaded interfacially cross-linked reverse micelles," *New J. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 2459–2466, 2015, doi: 10.1039/c4nj01905a.
- [96] R. Mangaiyarkarasi, M. Priyanga, N. Santhiya, and S. Umadevi, "In situ preparation of palladium nanoparticles in ionic liquid crystal microemulsion and their application in Heck reaction," *J. Mol. Liq.*, vol. 310, p. 113241, 2020.
- [97] J. A. Darr, J. Zhang, N. M. Makwana, and X. Weng, "Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 17, pp. 11125–11238, 2017.
- [98] I. Clark, P. W. Dunne, R. L. Gomes, and E. Lester, "Continuous hydrothermal synthesis of Ca₂Al-NO₃ layered double hydroxides: The impact of reactor temperature, pressure and NaOH concentration on crystal characteristics," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 504, pp. 492–499, 2017.
- [99] C. Louis, "Chemical Preparation of Supported Bimetallic Catalysts. Gold-Based Bimetallic, a Case Study," *Catalysts*, vol. 6, no. 8, p. 110, Jul. 2016, doi: 10.3390/catal6080110.
- [100] S. Tareq, Y. H. T. Yap, T. A. Saleh, A. H. Abdullah, U. Rashid, and M. I. Saiman, "Synthesis of bimetallic gold-palladium loaded on carbon as efficient catalysts for the oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde," *J. Mol. Liq.*, vol. 271, pp. 885–891, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.09.037.
- [101] A. Nozaki *et al.*, "Oxidation of Benzyl Alcohol over Nanoporous Au–CeO₂ Catalysts Prepared from Amorphous Alloys and Effect of Alloying Au

with Amorphous Alloys,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 16, pp. 5599–5605, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b00927.

- [102] N. A. Nemygina *et al.*, “Au (core)/Pd (shell) Bimetallic Nanoparticles Immobilized within Hyper-crosslinked Polystyrene for Mechanical Study of Suzuki Cross-coupling: Homogeneous or Heterogeneous Catalysis?,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 22, pp. 1606–1613, 2018, doi: 10.1021/acs.oprd.8b00272.
- [103] Y. Wu *et al.*, “Synthesis of polymeric ionic liquids microspheres/Pd nanoparticles/ CeO_2 core-shell structure catalyst for catalytic oxidation of benzyl alcohol,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 107, pp. 161–170, 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2019.11.006.
- [104] F. Galvanin *et al.*, “On the development of kinetic models for solvent-free benzyl alcohol oxidation over a gold-palladium catalyst,” *Chem. Eng. J.*, vol. 30, pp. 104–110, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.165.
- [105] A. V. Nomoiev *et al.*, “Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 874–880, Mar. 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.89.
- [106] H. M. Alshammari *et al.*, “Bimetallic Au:Pd nanoparticle supported on MgO for the oxidation of benzyl alcohol,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 128, no. 1, pp. 97–108, 2019, doi: 10.1007/s11144-019-01639-0.
- [107] A. Dadras, M. R. Naimi-Jamal, F. M. Moghaddam, and S. E. Ayati, “Green and selective oxidation of alcohols by immobilized Pd onto triazole functionalized Fe_3O_4 nanoparticles,” *J. Chem. Sci.*, vol. 130, no. 12, Nov. 2018, doi: 10.1007/s12039-018-1567-4.
- [108] S. K. Movahed, N. F. Lehi, and M. Dabiri, “Palladium nanoparticles supported on core-shell and yolk-shell Fe_3O_4 @nitrogen doped carbon cubes as a highly efficient, magnetically separable catalyst for the reduction of nitroarenes and the oxidation of alcohols,” *J. Catal.*, vol. 364, pp. 69–79, 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.05.003.
- [109] A. Ramazani *et al.*, “Efficient and selective oxidation of alcohols in water employing palladium supported nanomagnetic Fe_3O_4 @hyperbranched polyethylenimine (Fe_3O_4 @HPEI).Pd) as a new organic-inorganic hybrid nanocatalyst,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 32, no. 1, p. e3908, Jun. 2017, doi: 10.1002/aoc.3908.

- [110] C. Jin and R. D. Cuicui Wan, "High activity of Pd deposited on Ag/C for allyl alcohol oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 262, pp. 319–325, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.021.
- [111] C. Thambiliyagodage and M. G. Bakker, "HETEROATOM RICH MESOPOROUS CARBON SUPPORTED GOLD NANOPARTICLES – AN EFFICIENT CATALYST FOR BENZYL ALCOHOL OXIDATION," *Int. J. Res. Appl.*, vol. 22, 2019, doi: 10.26717/bjstr.2019.22.003798.
- [112] O. V Belousov *et al.*, "Synthesis and catalytic hydrogenation activity of Pd and bimetallic Au{textendash}Pd nanoparticles supported on high-porosity carbon materials," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 127, no. 1, pp. 25–39, Jun. 2018, doi: 10.1007/s11144-018-1430-0.
- [113] C. Panrod, S. Themsirimongkon, P. Waenkaew, Inceesungvorn, S. Juntrapirom, and S. Saipanya, "Effect of noble metal species and compositions on manganese dioxide-modified carbon nanotubes for enhancement of alcohol oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 16866–16880, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.145.
- [114] K. Kakaei, M. D. Esrafil, and A. Ehsani, "Alcohol Oxidation and Hydrogen Evolution," *Elsevier*, pp. 253–301, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00007-1.
- [115] S. Themsirimongkona, K. Ounnunkada, and S. Saipanya, "Electrocatalytic Enhancement of Platinum and Palladium Metal on Polydopamine Reduced Graphene Oxide Support for Alcohol Oxidation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 530, pp. 98–112, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.06.072.
- [116] H. Wang, C. Wang, H. Yan, H. Yi, and J. Lu, "Precisely-controlled synthesis of Au@Pd core{textendash}shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol," *J. Catal.*, vol. 324, pp. 59–68, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.01.019.
- [117] C. Y. Ma *et al.*, "Catalytic oxidation of benzyl alcohol on Au or Au{textendash}Pd nanoparticles confined in mesoporous silica," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 92, no. 1–2, pp. 202–208, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.07.007.
- [118] W. U. Jian-bing *et al.*, "Selective oxidation of methanol to methyl formate over bimetallic Au-Pd nanoparticles supported on SiO₂," *J Fuel Chem Technol*, vol. 47, pp. 780–790, 2019, doi: 10.1016/s1872-5813(19)30034-9.
- [119] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, "Hydroxyapatite-Supported Palladium Nanoclusters:~ A Highly Active Heterogeneous Catalyst

for Selective Oxidation of Alcohols by Use of Molecular Oxygen," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 34, pp. 10657–10666, 2004, doi: 10.1021/ja0488683.

- [120] A. Lüken, M. Muhler, and J. Strunk, "On the role of gold nanoparticles in the selective photooxidation of 2-propanol over Au/TiO₂," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 16, pp. 10391–10397, 2015, doi: 10.1039/c4cp05423g.
- [121] S. T. Sarhan, "Solvent free oxidation of benzyl alcohol to produce benzaldehyde using bimetallic Au-Pd supported catalysts," Universiti Putra Malaysia, 2018.
- [122] J. Zhou, X. Cao, Y. Zhang, J. Chen, and S. Li, "A novel plasma reduction for the preparation of AuPd bimetallic nanocatalyst and its application in selective oxidation of benzyl alcohols," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, p. 16533, Jan. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6379.
- [123] F. Mangin *et al.*, "Microwave assisted benzyl alcohol oxidation using iron particles on furfuryl alcohol derived supports," *Catal. Commun.*, vol. 104, pp. 67–70, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.catcom.2017.10.003.
- [124] W. Schilling, D. Riemer, Y. Zhang, N. Hatami, and S. Das, "Metal-Free Catalyst for Visible-Light-Induced Oxidation of Unactivated Alcohols Using Air/Oxygen as an Oxidant," *{ACS} Catal.*, vol. 8, no. 6, pp. 5425–5430, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01067.
- [125] N. Gogoi, G. Borah, P. K. Gogoi, and T. R. Chetia, "{TiO₂} supported gold nanoparticles: An efficient photocatalyst for oxidation of alcohol to aldehyde and ketone in presence of visible light irradiation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 692, pp. 224–231, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2017.12.015.
- [126] S. Moeini *et al.*, "Oxidized Palladium Supported on Ceria Nanorods for Catalytic Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde in Protic Solvents," *Catalysts*, vol. 9, no. 10, p. 847, 2019, doi: 10.3390/catal9100847.
- [127] P. D. Giorgi, N. Elizarov, and S. Antonioti, "Selective Oxidation of Activated Alcohols by Supported Gold Nanoparticles under an Atmospheric Pressure of O₂: Batch and Continuous-Flow Studies," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 10, pp. 1830–1836, 2017, doi: 10.1002/cctc.201700179.
- [128] M. Alhumaimess *et al.*, "Oxidation of Benzyl Alcohol by using Gold Nanoparticles Supported on Ceria Foam," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 1, pp. 125–131, 2011, doi: 10.1002/cssc.201100374.
- [129] Z. Shahin, H. Ji, R. Chiriac, N. Essayem, F. Rataboul, and A. Demessence, "Thermal control of the defunctionalization of supported Au₂₅(glutathione)₁₈ catalysts for benzyl alcohol oxidation," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 228–237, Jan. 2019, doi: 10.3762/bjnano.10.21.

- [130] E. M. de Moura, M. A. S. Garcia, R. V. Gonçalves, P. K. Kiyohara, R. F. Jardim, and L. M. Rossi, "Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol," *{RSC} Adv.*, vol. 5, no. 20, pp. 15035–15041, 2015, doi: 10.1039/c4ra16159a.
- [131] K. P. R. Castro *et al.*, "Aerobic oxidation of benzyl alcohol on a strontium-based gold material: Remarkable intrinsic basicity and reusable catalyst," *Catalysts*, vol. 8, no. 2, 2018, doi: 10.3390/catal8020083.
- [132] E. Pakrieva *et al.*, "Supported Gold Nanoparticles as Catalysts in Peroxidative and Aerobic Oxidation of 1-Phenylethanol under Mild Conditions," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 1, p. 151, Jan. 2020, doi: 10.3390/nano10010151.
- [133] E. Cao *et al.*, "Reaction and Raman spectroscopic studies of alcohol oxidation on gold-palladium catalysts in microstructured reactors," *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 734–743, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.08.082.
- [134] G. Nagy *et al.*, "Nanodisperse gold catalysts in oxidation of benzyl alcohol: comparison of various supports under different conditions," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 128, no. 1, pp. 71–95, Jun. 2019, doi: 10.1007/s11144-019-01615-8.
- [135] R. Article *et al.*, "Available online at www.sciencedirect.com," in *Current Opinion in Electrochemistry*, 2006, vol. 1, no. 1, pp. 34–39, doi: 10.1016/j.coelec.2016.12.007.
- [136] T. A. G. Silva, C. P. Ferraz, R. V. Gonçalves, E. Teixeira-Neto, R. Wojcieszak, and L. M. Rossi, "Restructuring of Gold-palladium Alloyed Nanoparticles: A Step towards More Active Catalysts for Oxidation of Alcohols," *ChemCatChem*, vol. 11, pp. 4021–4027, 2019, doi: 10.1002/cctc.201900553.
- [137] A. Salem *et al.*, "Synthesis and characterization of CdSe nanoparticles via thermal treatment technique," *Results Phys.*, vol. 7, pp. 1556–1562, 2017.
- [138] A. Cybula *et al.*, "The effect of calcination temperature on structure and photocatalytic properties of Au/Pd nanoparticles supported on TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152, pp. 202–211, 2014.
- [139] L. K. Yamada, A. G. M. Da Silva, T. S. Rodrigues, S. J. Haigh, and P. H. C. Camargo, "Bimetallic Au@Pd-Au Tadpole-Shaped Asymmetric Nanostructures by a Combination of Precursor Reduction and Ostwald Ripening," *ChemNanoMat*, vol. 2, no. 6, pp. 509–514, 2016, doi: 10.1002/cnma.201600049.

- [140] C. Li, D. Li, G. Wan, J. Xu, and W. Hou, "Facile synthesis of concentrated gold nanoparticles with low size-distribution in water: temperature and pH controls," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, 2011, doi: 10.1186/1556-276x-6-440.
- [141] R. J. P. e M. A. Z. A. Edenir R. Pereira-Filho, "EMPREGO DE PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO DE Al, Cd, Mo E Pb POR ETAAS," *Quim. Nov.*, vol. 25, pp. 246–253, 2002, doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000200013>.
- [142] H. Barthel, M. Heinemann, M. Stintz, and B. Wessely, "Particle sizes of fumed silica," *Part. Part. Syst. Character.*, vol. 16, no. 4, pp. 169–176, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4117(199908)16:4<169::AID-PPSC169>3.0.CO;2-H.
- [143] M. G. Speziali, A. G. M. Da Silva, D. M. V. De Miranda, A. L. Monteiro, and P. A. Robles-Dutenhefner, "Air stable ligandless heterogeneous catalyst systems based on Pd and Au supported in SiO₂ and MCM-41 for Suzuki-Miyaura cross-coupling in aqueous medium," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 462–463, no. 41, pp. 39–45, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.04.034.
- [144] Z. Suo, C. Ma, W. Liao, M. Jin, and H. Lv, "Structure and activity of Au-Pd/SiO₂ bimetallic catalyst for thiophene hydrodesulfurization," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 8, pp. 1549–1553, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.03.018.
- [145] K. Bryant, C. W. West, and S. R. Saunders, "Impacts of calcination on surface-clean supported nanoparticle catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 579, pp. 58–64, 2019.
- [146] A. F. Lee, S. F. J. Hackett, J. S. J. Hargreaves, and K. Wilson, "On the active site in heterogeneous palladium selox catalysts," *Green Chem.*, vol. 8, no. 6, pp. 549–555, 2006, doi: 10.1039/b601984f.
- [147] F. S. C. L. Batista *et al.*, "Screening screening of of the the Au:Pt Au:Pt atomic atomic ratio ratio supported supported in in SrCo SrCo₃: Effects effects on in the the performance of the solvent-free oxidation of benzyl alcohol," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 31, no. 3, pp. 488–497, 2020, doi: 10.21577/0103-5053.20190207.
- [148] E. Cao *et al.*, "Reaction and Raman spectroscopic studies of alcohol oxidation on gold-palladium catalysts in microstructured reactors," *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 734–743, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.08.082.
- [149] Y. Zhang, F. Gao, and M. L. Fu, "Composite of Au-Pd nanoalloys/reduced graphene oxide toward catalytic selective organic transformation to fine

- chemicals," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 691, pp. 61–67, 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2017.10.060.
- [150] M. J. Ndolomingo and R. Meijboom, "Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over γ -Al₂O₃ supported copper and gold nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 398, pp. 19–32, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.020.
- [151] G. Collins, F. Davitt, C. O'Dwyer, and J. D. Holmes, "Comparing thermal and chemical removal of nanoparticle stabilizing ligands: effect on catalytic activity and stability," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 12, pp. 7129–7138, 2018.
- [152] C. M. Olmos *et al.*, "Influence of pretreatment atmospheres on the performance of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zirconia mixed oxide catalysts for benzyl alcohol oxidation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 525, pp. 145–157, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.07.013.
- [153] N. Liu, G. Chen, W. Dong, C. Liu, and C. Xu, "Preparation of Au nanoparticles with high dispersion and thermal stability by a controlled impregnation method for alcohol oxidation," *Gold Bull.*, vol. 50, no. 2, pp. 163–175, 2017, doi: 10.1007/s13404-017-0206-z.
- [154] A. L. Figueredo *et al.*, "Process Optimization for a Sustainable and Selective Conversion of Fumaric Acid into γ -Butyrolactone Over Pd-Re/SiO₂," *Catal. Letters*, no. 0123456789, 2020, doi: 10.1007/s10562-020-03433-3.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Miguel Ramón Infante Guerra

Naturalidade: Holguín/Cuba

Data de Nascimento: 11/06/1991

Email: miguelinfante.1991@gmail.com

EDUCAÇÃO

09/2010 - 07/2015: Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InsTEC). Graduação em Licenciatura em Radioquímica.

OCUPAÇÃO

10/2018 - Atual: Aluno de Mestrado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo (USP). Bolsista CNPq (10/2018 – 10/2020); N^o projeto 167982/2018-4.

09/2015 - 06/2018: Produtor de Geradores de ⁹⁹Mo-^{99m}Tc e Soluções Radiativas - Centro de Isótopos - CENTIS.

APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS

- **GUERRA, M. R. I.** *Síntesis de um composto de montmorillonita-magnetita y su impacto en la degradación de ampicillina.* Trabalho de Licenciatura. Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas. Universidad de la Habana, La Habana - Cuba (2015).