



TAISSA FELISBERTO ROSADO

**Síntese Controlada de Nanofios de Óxido de Cério
Decorados com Nanopartículas de Ouro para Catálise
Oxidativa do Tioanisol**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Brocchi

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Gabriel Marques
da Silva

Rio de Janeiro,
dezembro de 2020



Taissa Felisberto Rosado

**Síntese Controlada de Nanofios de Óxido de Cério
Decorados com Nanopartículas de Ouro para Catálise
Oxidativa do Tioanisol.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
graduação em Engenharia de Materiais e de Processos
Químicos e Metalúrgicos pela PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Dr. Anderson Gabriel Marques da Silva

Coorientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Dr. Thenner Silva Rodrigues

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

Universidade Federal do Maranhão

Rio de Janeiro, 21 dezembro de 2020

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Taissa Felisberto Rosado

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2019.

Ficha Catalográfica

Rosado, Taissa Felisberto

Síntese controlada de nanofios de óxido de cério decorados com nanopartículas de ouro para catálise oxidativa do tioanisol / Taissa Felisberto Rosado ; orientador: Eduardo Brocchi ; coorientador: Anderson Gabriel Marques da Silva. – 2020.

71 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui bibliografia

Agradecimentos

Agradeço, aos meus pais, por terem me proporcionado todo o suporte necessário para que eu pudesse ter um estudo decente, que me permitiu chegar até o mestrado. Além de serem meus maiores exemplos de força e determinação. À minha irmã, por ser sempre, meu maior apoio, meu ombro, meu sorriso e por sempre acreditar em mim, mais do que eu jamais pude.

Agradeço ao meu avô, Ivens Guimarães Teixeira, por ser uma inspiração na busca constante por conhecimento e ter prazer nesse processo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi, por toda a ajuda fornecida, pelo carinho, pelos ensinamentos e por acreditar no meu potencial. Ao meu coorientador, Prof. Dr. Anderson Gabriel Marques da Silva por ter me acolhido como sua primeira aluna, e que além de ter se tornado um amigo, me apresentou a essa área que me encantou e me faz brilhar os olhos todos os dias. Obrigada por fazer parte do meu crescimento, amadurecimento, e por ter me fornecido todas as ferramentas necessárias para eu chegar até a defesa segura.

Agradeço a todos os meus amigos que entenderam meus momentos de estresse, de insegurança, mas que sempre me apoiaram e se tornaram presentes nos meus piores e melhores dias. Sem vocês esse caminho não teria sido tão gostoso de percorrer.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Rosado, Taissa Felisberto. **Síntese Controlada de Nanofios de Óxido de Cério Decorados com Nanopartículas de Ouro para Catálise Oxidativa do Tioanisol**. Rio de Janeiro, 2020. 71p. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química, de materiais e processos ambientais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O controle de parâmetros físicos e químicos das nanopartículas, tais quais, forma, composição e tamanho, além da interação entre metal e suporte, são fatores determinantes no desenvolvimento de um nanocatalisador com uma boa performance. Desse modo, nanopartículas de ouro foram incorporadas em nanofios de céria e utilizados como nanocatalisador para a oxidação seletiva do tioanisol. Sendo a sua morfologia 1D, com grande área superficial específica, diâmetros finos, alta concentração de vacância de oxigênio e pequenas NPs de Au uniformemente distribuídas na superfície do CeO₂, além de espécies oxidadas de ouro, temos em nosso material características que o torna favorável a reação de oxidação. Os nanofios de CeO₂-Au demonstraram uma melhora na performance da oxidação seletiva do tioanisol quando comparados aos nanofios de céria puros, e ao material comercial com e sem a deposição de NPs de Au. Os nanofios de céria obtiveram uma seletividade de 100% para o metil fenil sulfóxido, e uma conversão de 53 % em 2 h de reação. O impacto da temperatura também foi observado, demonstrando que esse é, também, um fator importante na análise da atividade de um catalisador.

Palavras-chave

Nanofios de céria, nanopartículas de Au, oxidação seletiva do tioanisol, vacância de oxigênio, interação metal-suporte

Abstract

Rosado, Taissa Felisberto. **Controlled synthesis of Ce oxide for catalytic converter**. Rio de Janeiro, 2020. 71p. Master's thesis – Department of Chemical Engineering, Materials and Environmental Processes, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The control over physical and chemical parameters of nanoparticles, such as shape, composition and size as well as the interactions between metal and support, are important factors in the development of a nanocatalyst with high activity. In this context, gold nanoparticles were incorporated the surface of ceria nanowire for application as nanocatalysts towards the selective oxidation of thioanisole. Considerin their one-dimensional morphology, high specific surface area, thin diameters, significant concentration of oxygen vacancies, and small Au NPs uniformly deposited at the CeO₂ nanowires surface, our material displayed characteristics that makes them favorable for oxidations reactions. The CeO₂-Au nanowires showed improved catalytic performances in the selective oxidation of thioanisol relative to pure CeO₂ nanowires and commercial CeO₂ with and without Au NPs deposited. CeO₂-Au nanowires catalyzed the desired product with 100 % of selectivity and 53 % of conversion. The impact of temperature, such as the solvent, were also observed revealing that these factors also influences in the activity of these nanocatalyst.

Keywords

Synthesis, Ce oxide, nanoparticles, catalytic converter,

Sumário

1 Introdução	15
2	19
Objetivo	19
2.1.....	19
Objetivo Geral	19
2.2.....	19
Objetivos Específicos.....	19
3	20
Revisão Bibliográfica.....	20
3.1.....	20
Síntese de Nanopartículas.....	20
3.1.1.....	21
Mecanismo de nucleação e crescimento das nanopartículas metálicas	21
3.2.....	25
Catálise.....	25
3.2.1	26
Nanocatalisadores	26
3.2.2.....	27
Efeito do Tamanho	27
3.2.3.....	29
Efeito da forma	29
3.2.4.....	31
Efeito da composição.....	31
3.2.5.....	33
Efeito da Vacância de Oxigênio	33
3.2.5.....	35
Efeito da Interação Metal Suporte	35
3.3.....	37
Reação de Oxidação do Tioanisol	37
4 Materiais e Metodologia de Pesquisa e de Ensaio	40
4.1	40
Materiais e Métodos Utilizados no Estudo	40
4.1.1	42
Síntese de Nanofios de Céria	42

4.1.1	43
<i>Síntese de nanofios de CeO₂-Au e CeO₂-Au comercial</i>	43
4.1.1	43
<i>Oxidação do Tioanisol</i>	43
5 Resultados e Discussão	45
5.1	45
<i>Síntese dos Nanofios</i>	45
5.2	48
<i>Caracterização Textural</i>	48
5.3	49
<i>Difração de Raio-X, Temperatura Programada de Redução e Espectroscopia Raman</i>	49
5.4	52
<i>Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X</i>	52
5.5	54
<i>Análise Catalítica</i>	54
6 Conclusões	60
7 Sugestões para Trabalhos Futuros	61
8 Referências Bibliográficas	62

Lista de figuras

Figura 1: Número de publicações versus ano com o termo “nanotechnology” no título. Retirado do Web of Science 30/09/2020.....	16
Figura 2: Esquema representativo da escala de tamanho	17
Figura 3: Previsão do investimento no mercado de catalisadores feito pela The Catalyst Group. Retirado e adptado do site: https://www.catalystgrp.com/multiclient_studies/intelligence-report-business-shifts-global-catalytic-process-industries-2017-2023/ acessado em 02/12/2020	17
Figura 4: Representação esquemática dos métodos top-down e bottom-up. ³⁵	21
Figura 5: Diagrama de energia livre de nucleação	22
Figura 6: Concentração dos átomos metálicos no tempo.	23
Figura 7: Esquema representativo do caminho reacional que leva a diferentes formas. ³⁷	24
Figura 8: Caminho reacional com e sem o uso de catalisadores	25
Figura 9: Representação do efeito do tamanho para uma nanopartícula de Au.....	28
Figura 10: Demonstração dos diferentes números de coordenação de um octaedro ⁵⁶	29
Figura 11: Imagens de microscopia de diferentes formas de nanopartículas. ³⁵	30
Figura 12: Densidades de corrente para oxidação em nanomateriais de Pd demonstrando o efeito da forma do catalisador. ¹⁴	31

Figura 13: Espectro UV-Vis de um material bimetálico tendo a composição da Ag acrescida gradualmente de Au. ⁶⁴	32
Figura 14: Alterações na banda gap em função da concentração das vacâncias de oxigênio. ⁶⁸	33
Figura 15: Representação de vacâncias em duas dimensões.	34
Figura 16: Influência do Au suportado em CeO ₂ com diferentes composições de Au na conversão do CO. ⁸⁵	37
Figura 17: Ilustração das estruturas comumente encontradas dos tióis...	38
Figura 18: Reação de oxidação do tioanisol	39
Figura 19: Esquema ilustrativo da síntese de nanofios de CeO ₂ pelo método hidrotermal. ⁹⁹	42
Figura 20: (A) SEM e (B-D) TEM e HRTEM imagens dos nanofios de CeO ₂ (A-B) e de pequenas partículas de Au NPs incorporados na superfície da céria (C-D).	45
Figura 21: Histograma da distribuição do tamanho das partículas de CeO ₂ -Au (A) antes e (B) depois dos testes catalíticos.	46
Figura 22: Imagem de MET das nanopartículas de ouro incorporadas à superfície da céria.	47
Figura 23: Imagem de MET dos nanofios de CeO ₂ obtidos através da síntese hidrotermal. "Inset" mostra o padrão do difractograma de elétron para um nanofio de céria.	47
Figura 24: Imagens (A-B) MET e (C-D) MEV do CeO ₂ comercial (A-B) e com deposição de NP de Au (C-D).	48
Figura 25: (A) XRD e (B) TPR obtidos para os nanocatalisadores.	50
Figura 26: Espectro Raman para os nanocatalisadores.	51

Figura 27: Espectro XPS do Ce 3d (A), O 1s (B), e Au 4f (C) para as NPs de Au incorporadas no nanofio de CeO ₂ e aos nanofios puros.....	52
Figura 28: (A) oxidação do tioanisol catalisado por CeO ₂ -Au e CeO ₂ . (B-C) Conversão do tioanisol (%) em função do volume do H ₂ O ₂ (B) e peso (C) de nanofios de CeO ₂ -Au (preto), nanofios de CeO ₂ (vermelho), CeO ₂ -Au comercial (verde), CeO ₂ comercial (azul) e branco (rosa). (D) Seletividade (%) para o metil fenil sulfóxido (barras azuis) e metil fenil sulfona (barras vermelhas). Condições: 50 °C por 2 h em acetonitrila.	55
Figura 29: (A) Conversão do Tioanisol e (B) seletividade para o metil fenil sulfóxido em função do tempo de reação para os diferentes nanocatalisadores. Condições de operação: 10 mg de catalisador, 200 µL de H ₂ O ₂ a 50 °C em acetonitrila	57
Figura 30: (A-B) Oxidação e seletividade do tioanisol para o metil fenil sulfóxido em função da temperatura e (A) número de ciclos catalíticos (B) para os nanofios de CeO ₂ -Au. Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 200 µL de H ₂ O ₂ a 50 °C em acetonitrila.....	58
Figura 31: Experimento realizado durante o processo de oxidação do tioanisol catalisado por nanofios de CeO ₂ -Au.	59

Lista de Tabelas

Tabela 1: Características texturais obtidas por fisiossorção de N ₂ (métodos BET e BHJ) para os catalisadores preparados.	49
Tabela 2: Resultados do XPS da região Ce 3d e O 1s dos nanofios de CeO ₂ -Au e nanofios CeO ₂	53
Tabela 3: Influência de diferentes solventes na performance da oxidação seletiva do tioanisol.	56

Lista de símbolos

nm - Nanômetro

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

ΔG – Energia livre de Gibbs

ΔH – Entalpia

ΔS – Entropia

TPR – Temperatura programada de reação

XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raio-x

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

HRTEM – Microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução

XRD – Difração de raio-x

TEM – Microscópio eletrônico de transmissão

CFC – Cubo de face centrada

“Toda a ciência começa com filosofia e termina em arte”

Will Durant

1 Introdução

O estudo da matéria e seu comportamento vem sendo amplamente investigado de modo que se possa melhor compreender, controlar e construir materiais estrategicamente pensados para que se tenha melhores performances, maior otimização e menor geração de resíduos para uma série de aplicações nas indústrias química, farmacêutica, petroquímica e etc.¹⁻³ Nesse contexto, os nanomateriais começam a ser uma alternativa que vem chamando a atenção da sociedade acadêmica devido às suas promissoras aplicações. Sendo assim, foi em 1959, que Richard Feynmann proferiu um discurso intitulado “There is plenty of room at the bottom”,⁴ durante um evento da American Physical Society na Caltech, fazendo previsões sobre o quanto a ciência viria a evoluir, e levando a curiosidade a diversos pesquisadores a respeito dessa nova área. Em uma das suas passagens mais famosas nesse discurso, ele questiona “Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin?” ou melhor: “por que não podemos escrever todo os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?” E com isso, ele dá início a uma nova era da ciência: a nanotecnologia, permitindo, que hoje, a manipulação da matéria em escala atômica seja possível, de modo que novos produtos e tecnologias possam ser desenvolvidas todos os dias.

Sendo assim, com o crescente aumento da área nano, surge a necessidade de uma padronização das definições que abordam a nanotecnologia. Portanto, de acordo com a International Society for Standardization (ISO), uma organização internacional que visa estabelecer padrões mundiais, a ISO TC 229 foi criada e diz que, a nanotecnologia deve abranger o “entendimento e controle da matéria e processos em nanoescala, abaixo de 100 nm, em uma, ou mais dimensões, onde o aparecimento de fenômenos dependentes de tamanho permite novas aplicações”; e/ou, “utilização das propriedades dos materiais em nanoescala que são diferentes das propriedades dos átomos individuais, moléculas, ou dos materiais macroscópicos, criando materiais, dispositivos e sistemas melhores que exploram essas novas propriedades.”⁵

Desse modo, a utilização de nanopartículas para o desenvolvimento de novos nanomateriais vem oferecendo um grande potencial de avanço para a nossa

sociedade devido à sua alta aplicabilidade. Por consequência, o número de publicações referentes à essa tecnologia vem crescendo consideravelmente como é possível observar na Figura 1 abaixo, retirada da plataforma Web of Science, que demonstra com clareza o aumento das publicações com o termo “nanotechnology” em seus títulos.

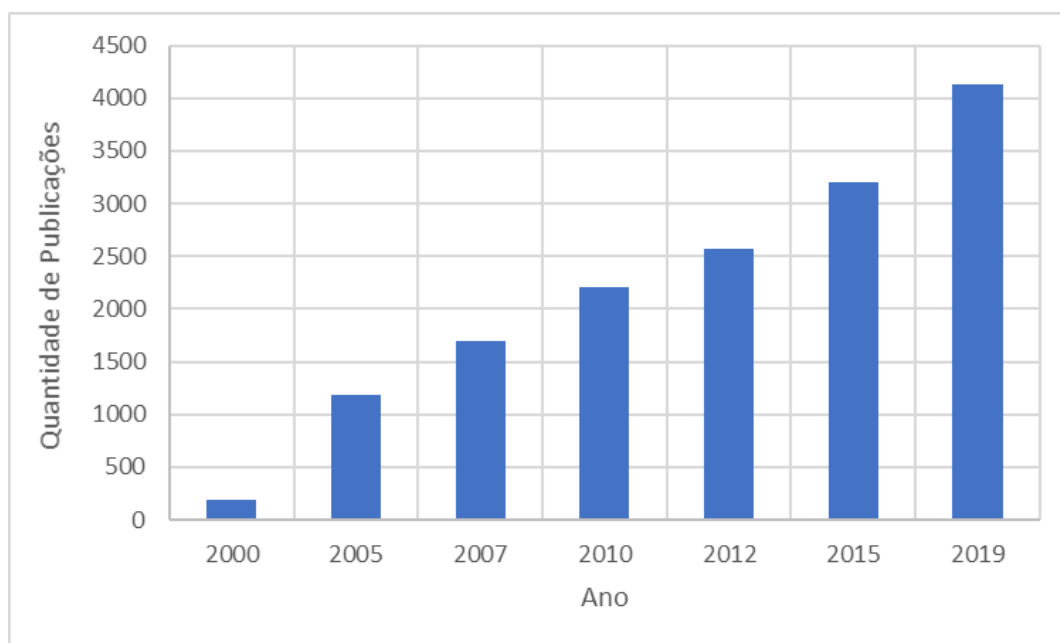


Figura 1: Número de publicações versus ano com o termo “nanotechnology” no título. Retirado do Web of Science 30/09/2020

De modo a conceituar e padronizar, a IUPAC determina que as nanopartículas são partículas que contenham, em pelo menos uma das suas dimensões, tamanho entre 1 a 99 nm (Figura 2), e que apresentem propriedades que diferem da sua forma bulk.⁶ Sendo assim, o descobrimento das suas excepcionais propriedades físico-químicas derivadas da sua alta área superficial e do seu confinamento quântico,⁷ vem permitindo um maior entendimento a respeito das sínteses, mecanismos de crescimento e como manipular e controlar suas propriedades de modo a se obter materiais ainda mais eficientes para as mais diversas aplicações como: liberação controlada de fármacos,⁸ redução de impactos ambientais,⁹ novos materiais para construção civil,¹⁰ embalagem de alimentos biodegradáveis,¹¹ e catalisadores.⁷ E é dentro de todos os campos onde se aplicam esses materiais que a nanocatálise vem se destacando de modo expressivo,

tornando-se uma das áreas essenciais industrialmente (Figura 3) como por exemplo, do catalisador de três vias que utiliza nanopartículas de metais nobres convertendo algumas substâncias poluentes (hidrocarboneto, monóxido de carbono e óxidos de azoto) em gases de menor impacto.¹²

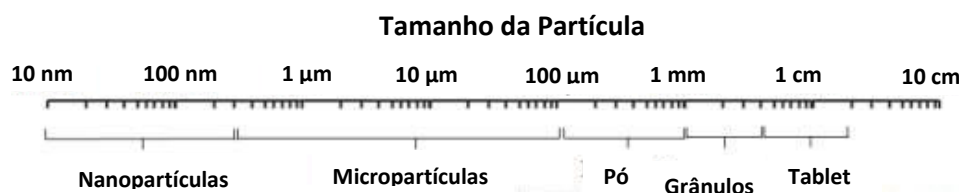


Figura 2: Esquema representativo da escala de tamanho

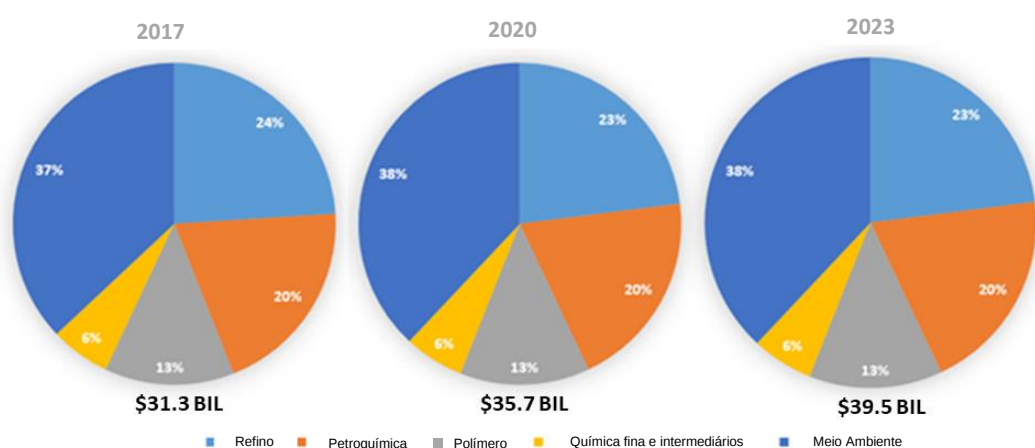


Figura 3: Previsão do investimento no mercado de catalisadores feito pela The Catalyst Group. Retirado e adaptado do site: https://www.catalystgrp.com/multiclient_studies/intelligence-report-business-shifts-global-catalytic-process-industries-2017-2023/ acessado em 02/12/2020

Em conjunto a esse crescimento industrial, a necessidade mundial de alternativas mais sustentáveis vem sendo diariamente reforçada, e com isso, os nanocatalisadores acabam surgindo como uma solução aos catalisadores convencionais como consequência da sua elevada taxa de rendimento, seletividade, baixa geração de resíduos, redução no uso de metais pesados e nobres, e por isso, tornando-se um dos pilares da química verde.¹³ Desse modo, diante de tantos nanomateriais estudados, a utilização de nanopartículas metálicas tornou-se de

grande interesse na área de catálise, devido à sua alta área de superfície relativa que leva ao favorecimento nas interações catalíticas, além das suas propriedades, química e fotoeletrônicas.¹⁴ No entanto, o entendimento do seu comportamento catalítico ainda é pouco compreendido, assim como sua estabilidade, atividade e seletividade, tornando de extrema necessidade os estudos teóricos que forneçam bases para um maior avanço na geração desses novos materiais.

Dentro desse contexto, os nanofios de óxidos metálicos surgem como uma alternativa promissora em consequência da sua dimensão 1D (material com duas dimensões dentro da nanoescala), sua alta superfície relativa, resistência térmica e excelentes performances catalíticas.¹⁵ Mais especificamente, o óxido de cério (CeO_2) se destaca na catálise heterogênea devido à sua grande capacidade de estocar oxigênios em sua superfície e pela possibilidade do controle entre seus estados oxidativos $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ em sua estrutura, permitindo sua utilização em reações de oxirredução.^{16,17} Adicionalmente, um dos caminhos para melhorar sua performance encontra-se no controle de seu tamanho, composição, geometria, utilização de dopantes, o que facilitam a redução do Ce^{4+} , levando a uma maior produção de oxigênios de vacância,¹⁸ e a adição de um elemento metálico que permite um efeito sinérgico, maximizando sua performance.¹⁹

Desse modo, nesse presente trabalho, visamos desenvolver e compreender o comportamento de um nanocatalisador híbrido à base de nanofios de óxido de cério com nanopartículas de ouro depositadas em sua superfície, de modo que seja possível realizar uma oxidação seletiva do tioanisol levando à formação do metilfenil-sulfóxido, composto utilizado em diversas áreas industriais.²⁰ A escolha do ouro como a nanopartícula metálica a decorar os nanofios, se sustenta no fato de que a interação promovida por esses dois materiais acarreta numa maior concentração de vacâncias de oxigênio, otimizando a performance catalítica.²¹ Além disso, conforme mencionado previamente, reduzir o impacto ambiental gerado por resíduos químicos vem sendo de suma importância, e é devido a isso que escolhemos utilizar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente redutor.

2 Objetivo

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho possui como objetivo a síntese de modo controlado dos nanofios de óxido de cério com deposição de nanopartículas de ouro uniformemente distribuídas em sua superfície, a fim de oxidar seletivamente o tioanisol, levando à formação do metil-fenil-sulfóxido, importante composto químico na indústria. De modo a complementar nossos estudos trazendo mais robustez à pesquisa, foi realizada a investigação da influência das propriedades físico-químicas que definem um nanomaterial como forma, tamanho, composição, interação metal-suporte e vacâncias de oxigênio, sendo esses parâmetros cruciais no desenvolvimento de um nanohíbrido com boa performance catalítica.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Análise das imagens do nanohíbrido através de microscopias de varredura e de alta resolução (SEM e HRTEM);
- ✓ Comparação sistemática entre o material comercial e os nanofios, com e sem a deposição das nanopartículas de ouro, por meio da adsorção do N₂ (BET), difração de raio-x (XRD);
- ✓ Análise da capacidade de redução dos nanomateriais, e da existência de vacâncias de oxigênio, através da redução programada de temperatura (TPR), espectroscopia Raman;
- ✓ Observação da composição das espécies e suas transferências de carga através do uso do espectro XPS;
- ✓ Análise da atividade catalítica do material comercial e dos nanofios com e sem a deposição do Au frente a oxidação do tioanisol;
- ✓ Análise da influência de diversos parâmetros na seletividade e no rendimento do metil-fenil-sulfóxido em função do tempo;

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Síntese de Nanopartículas

A síntese de nanomateriais possui duas abordagens gerais principais: top-down e bottom-up (Figura 4). O método de top-down consiste na obtenção de nanomateriais a partir de estruturas maciças (ou bulk), que são divididas em pequenos pedaços por um método químico, ou físico, até chegar ao tamanho desejado. Os métodos mais utilizados nessa abordagem são a moagem mecânica, deposição física a vapor, litografia, entre outros.²²⁻²⁴ No entanto, a formação de partículas uniformes é um dos seus grandes desafios, além do seu alto custo. Em contrapartida, o método mais comum e prático, o bottom-up, parte do empilhamento atômico, ou molecular, a partir de precursores que devido à redução ou decomposição, permitem o seu crescimento em tamanho, levando a formação de estruturas mais complexas.^{25,26} Normalmente, os precursores são reduzidos com o auxílio de um agente redutor tais quais: hidrogênio, borohidreto de sódio, álcoois ou dióis, aminas,²⁷⁻²⁹ entre outros, de modo que se formem nanopartículas metálicas em seu estado de oxidação neutro. Os métodos mais comuns de síntese por bottom-up, são: deposição química a vapor, redução química, reação de precipitação, processamento de fluidos supercríticos.³⁰⁻³³ Uma das grandes vantagens desse método, encontra-se na possibilidade de um maior controle de seus parâmetros, como: tamanho, forma, composição química e estrutura.³⁴

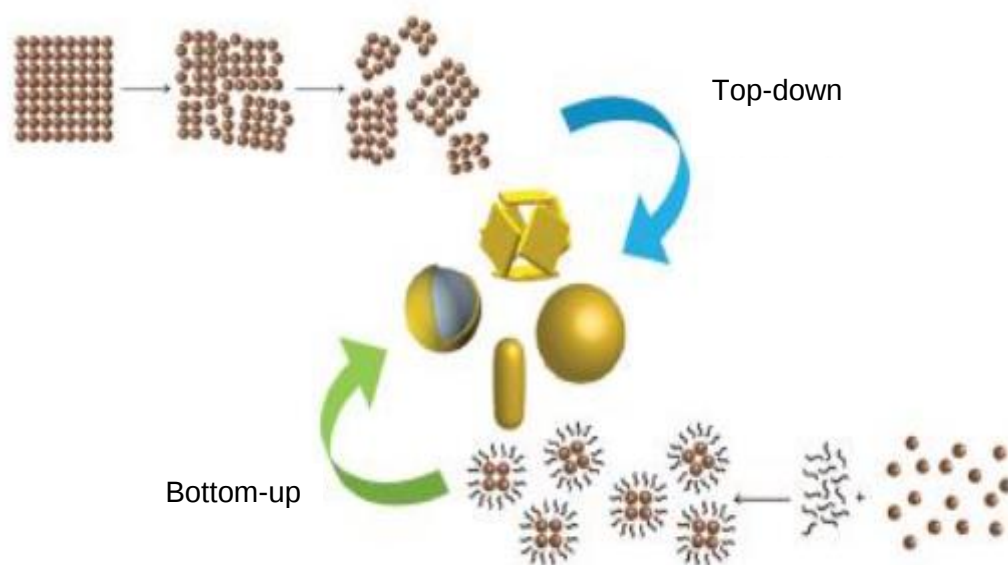


Figura 4: Representação esquemática dos métodos top-down e bottom-up.³⁵

3.1.1 Mecanismo de nucleação e crescimento das nanopartículas metálicas

De modo a compreender o controle dos diferentes parâmetros de uma nanopartícula, torna-se necessário entender como funciona o seu mecanismo de crescimento. De acordo com o mecanismo clássico de LaMer, o processo se inicia na fase de nucleação, onde núcleos ou, sementes, atuam como um modelo para o crescimento do cristal (nucleação homogênea).³⁶ Em um procedimento de nanopartículas metálicas, o precursor metálico é reduzido e forma átomos com estado de valência igual zero. Desse modo, a partir do início da reação, a concentração de átomos de metal tende a crescer até que se atinge um ponto de supersaturação, que ao ser ultrapassado leva a agregação dos átomos dando início a pequenos núcleos que são formados via nucleação homogênea.³⁷

Termodinamicamente, podemos explicar a nucleação homogênea a partir da energia livre total de uma nanopartícula, definida como a soma entre a energia livre de superfície e da energia livre de sua forma bulk. Considerando uma partícula esférica, de raio r , energia superficial γ e a energia livre do cristal em sua forma bulk como ΔG_v , temos:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

Onde,

$$\Delta G_v = - \frac{K_B T \ln(S)}{v} \quad (2)$$

Como a energia livre de superfície é sempre positiva, e a energia livre do cristal sempre negativa, torna-se possível encontrar uma energia livre máxima onde o núcleo passará a ser estável, ou seja, o mínimo tamanho, estável, de uma partícula. Essa curva é plotada através da diferenciação entre ΔG a respeito de r , levando a uma energia livre crítica.

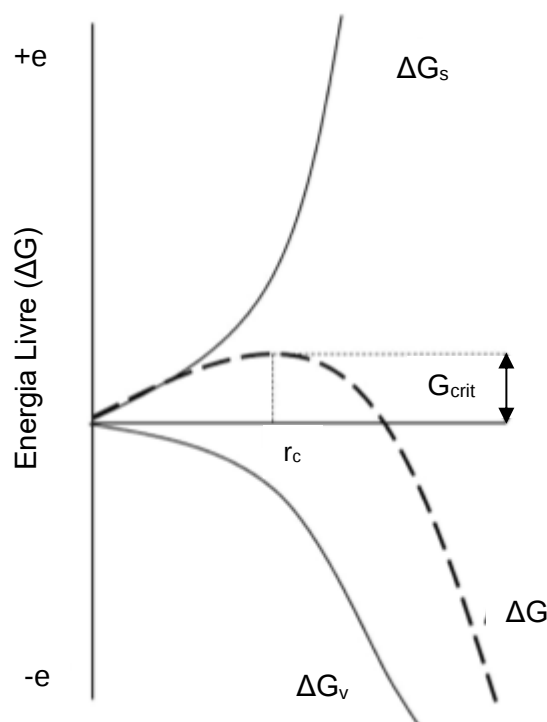


Figura 5: Diagrama de energia livre de nucleação

Após o processo de nucleação homogênea, a concentração dos átomos metálicos em solução é reduzida e, ao ter seu valor abaixo da concentração mínima de supersaturação, nenhuma nucleação a mais irá ocorrer. Dessa forma, os novos átomos formados irão se unir aos núcleos já formados, e irão crescer até que se atinja um equilíbrio entre os átomos na superfície do nanocristal e em solução. Esse

mecanismo encontra-se plotado em número de átomos em solução versus tempo, conforme Figura 6 abaixo.

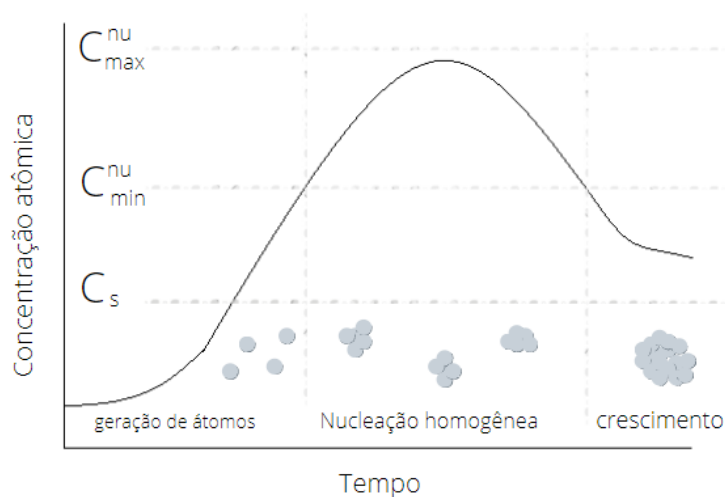


Figura 6: Concentração dos átomos metálicos no tempo.

Após o crescimento dos núcleos, flutuações estruturais tornam-se energeticamente desgastante, sendo assim, esses núcleos passam a se manter em uma estrutura bem definida. É a partir desse ponto que as sementes passam a surgir, e de acordo com os trabalhos recentes de Younan Xia e Yujie Xiong,³⁸ sementes cristalinas atuam de modo a orientar e controlar a forma dos produtos finais, e segundo os autores a formação das estruturas controladas e definidas será determinada pelos fatores cinéticos e termodinâmicos da reação. Na Figura 7, pode-se observar a representação de um esquema das fases relatadas acima.

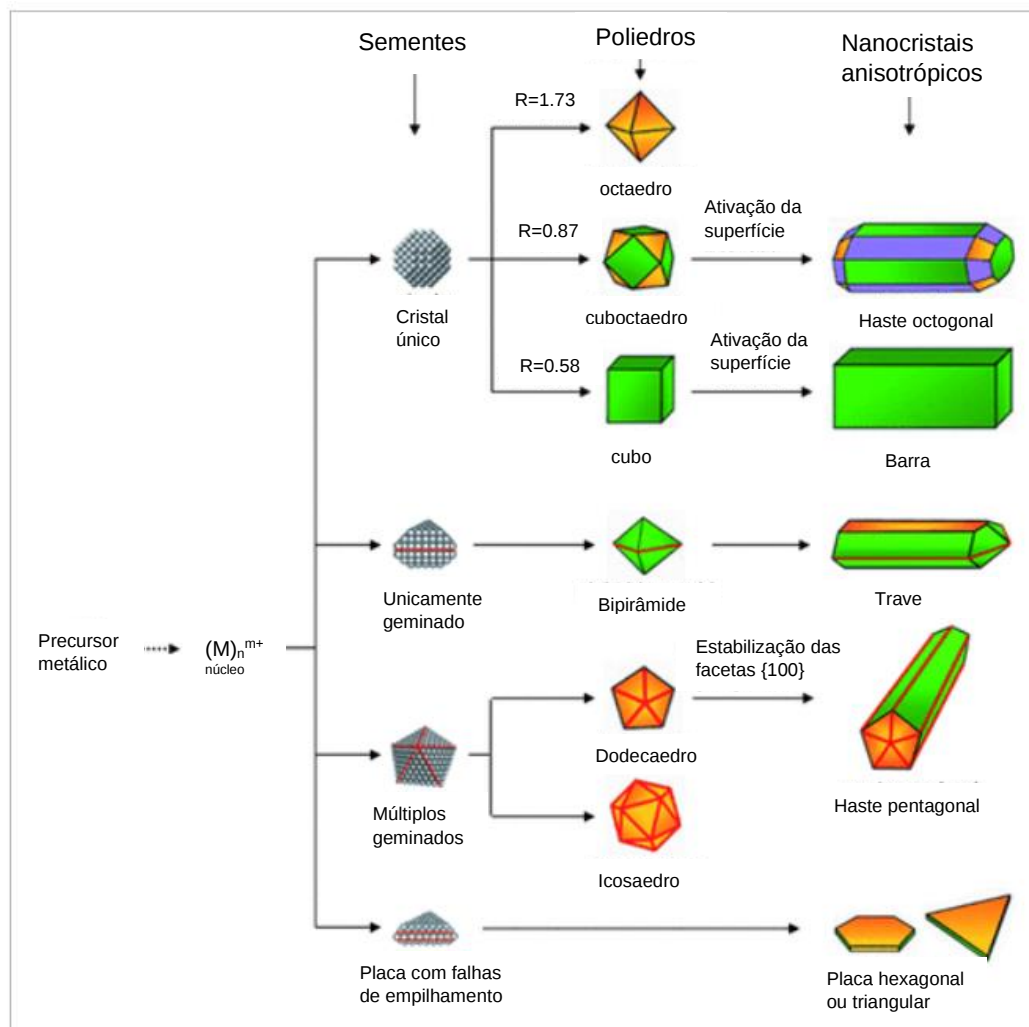


Figura 7: Esquema representativo do caminho reacional que leva a diferentes formas.³⁷

A construção da forma de uma semente deve levar em consideração o Teorema de Wulff, onde diz que para um cristal atingir o equilíbrio, a energia livre de superfície deverá ser proporcional à distância entre as faces e o centro do cristal.³⁹ Sabendo que a energia livre de superfície possui a equação 3 descrita abaixo, onde N_b é o número de ligações quebradas, ε é a força de ligação e ρ_a é a densidade dos átomos de superfície, torna-se possível estimar a forma mais estável para uma nanopartícula metálica monocristalina.

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \varepsilon \rho_a \quad (3)$$

A fim de direcionar a forma de uma nanopartícula metálica, agentes estabilizantes podem ser utilizados de modo a se adsorver na superfície de uma faceta, reduzindo a sua energia livre.⁴⁰ São inúmeros os estudos relatando os efeitos na forma quando se adiciona determinadas espécies químicas. Por exemplo,

polivinilpirrolidona (PVP) pode ser utilizada quando se deseja formar nanocubos, bipirâmides ou penta-“twinned” nanofios, devido à sua preferência as facetas {100} do Ag ou Pd.^{41,42} Sendo assim, fica claro que ao adicionarmos um determinado elemento químico na reação que possui uma afinidade de ligação com uma determinada faceta, podemos orientar a direção de crescimento do cristal.

3.2 Catálise

Catalisadores são substâncias capazes de alterar a taxa de reação de modo que ocorra uma diminuição da sua energia de ativação, e consequentemente acelerar ou direcionar o processo (Figura 8).⁴³ A partir disso, torna-se inquestionável pensar em um mundo onde a tecnologia da catálise não exista. Estima-se que cerca de 90% de toda a produção industrial no mundo, faça uso de catalisadores em pelo menos uma parte de seu processo.⁴⁴ Um exemplo presente no cotidiano do ser humano, é o catalisador de três vias, utilizado nos automóveis sendo responsável por converter hidrocarbonetos, monóxidos de carbono e óxidos de azoto em gases menos nocivos ao meio ambiente de modo eficiente (aproximadamente de 90%).⁴⁵

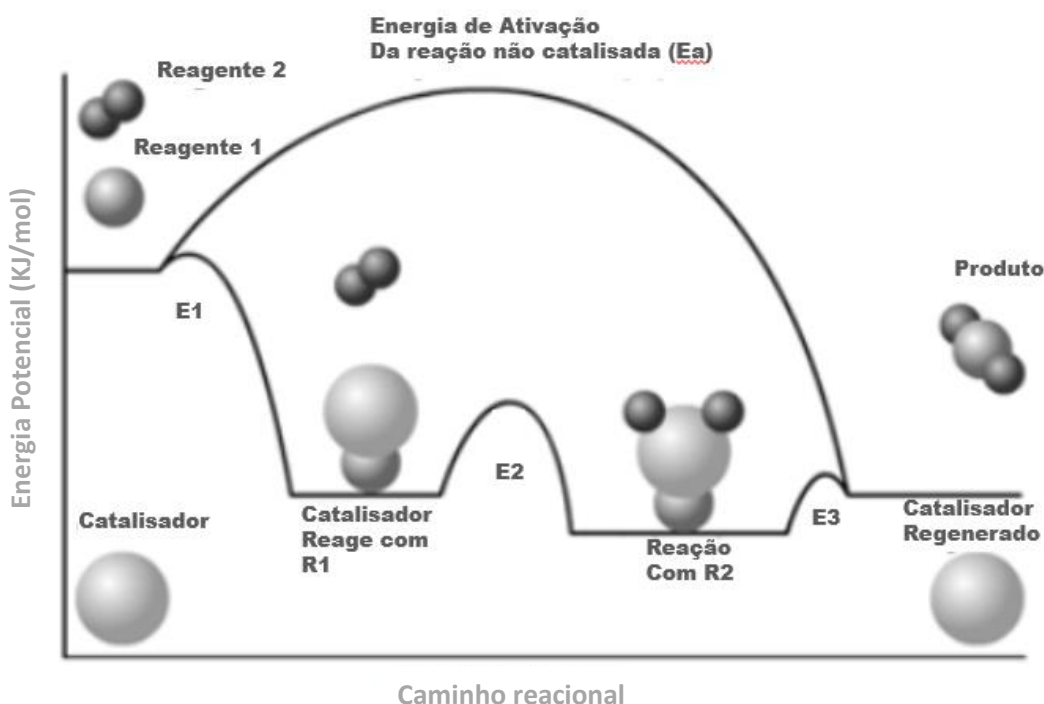


Figura 8: Caminho reacional com e sem o uso de catalisadores

Sendo assim, durante o processo catalítico, os reagentes e os catalisadores se combinam de modo em que ambos tenham as suas energias livres alteradas, levando a formação de um estado de transição e de intermediários.⁴³ O processo como um todo, é visto como um ciclo, denominado ciclo catalítico, e seu processo se inicia em uma região denominada sítio ativo, onde um intermediário químico é formado, de modo que a energia de ativação é diminuída. Devido a transformação química que ocorre nesse processo, a catálise é considerada um fenômeno molecular.⁴⁶ Três categorias classificam os catalisadores: heterogênea, homogênea e enzimática. A catálise heterogênea se classifica desse modo devido a diferença nos estados físicos entre o catalisador, geralmente sólido, e a solução. Ao passo que na catálise homogênea, tanto a solução quanto o catalisador encontram-se em mesma fase. Existe ainda, a catalise enzimática, que apesar de ser aparentemente homogênea, é regida por uma natureza biológica, e possui uma grande complexidade em seu mecanismo.⁴⁷

Algumas significativas diferenças são encontradas ao falarmos das diferentes classificações de catalisadores. Na catálise homogênea, podemos atribuir como pontos positivos a alta atividade e a alta seletividade, ao passo que, negativamente, eles possuem uma baixa recuperação do catalisador e sua purificação. Enquanto isso, os catalisadores heterogêneos, possuem uma grande estabilidade, acessibilidade e uma boa separação entre catalisador e substrato. No entanto, sua atividade catalítica não é considerada ótima.⁴⁸ A partir desse contexto, surge um campo novo e que une as vantagens do catalisador heterogêneo e do homogêneo, os nanocatalisadores.

3.2.1 Nanocatalisadores

Conforme mencionado previamente, os nanocatalisadores unem tanto características de catalisadores heterogêneos, quanto de homogêneos, maximizando a exposição dos seus sítios ativos, e tornando possível a sua separação, purificação e reuso.¹⁴ Sendo assim, elas trazem para esse universo uma nova categoria de materiais utilizados na catálise, com propriedades únicas e excepcionais.

Quando abordamos a área nano, tem-se em mente que há uma significativa diminuição de tamanho do material a ser utilizado. Consequentemente, quando ocorre essa redução do tamanho, um aumento da fração de átomos expostos na superfície dessa estrutura passa a acontecer e, consequentemente, alterações eletrônicas e estruturais, modificando o modo com que essas estruturas se relacionam com outras moléculas.⁹ Devido a essa alta exposição, foi possível observar significativas alterações nos parâmetros físico-químicos e que estão fortemente relacionados com forma, tamanho, composição e estrutura.^{49,50} Sendo assim, apesar de ser um campo com informações ainda limitantes acerca do comportamento catalítico, entender como controlar os parâmetros levará ao desenvolvimento de catalisadores com composições e estruturas bem definidas, tornando o processo mais eficiente e otimizado.⁵¹

3.2.2 Efeito do Tamanho

A relação do tamanho de uma nanopartícula com a sua fase ativa é um dos grandes pilares quando pensamos em comportamento catalítico de uma catálise heterogênea, inclusive levando a alterações em suas cores em alguns metais conforme o tamanho é alterado (Figura 9).⁵² Esse fenômeno ocorre pois, além do maior número de átomos expostos, para a geração de uma nova superfície, ligações entre os átomos precisam ser quebrados, diminuindo a estabilidade e, aumentando a reatividade de um nanomaterial, variando sua energia de força coesiva e temperatura de fusão.^{53,54} Tome como exemplo uma partícula em formato de cubo de 1 m. Sua área superficial (S) é igual a 6 m^2 e seu volume (V) é 1 m^3 , levando a uma razão área/volume (S/V) igual a 6. Se começarmos a dividir essa partícula em tamanhos cada vez menores, aumentaremos o valor da relação área/volume conforme a partícula for diminuindo. Para efeito comparativo, temos uma partícula cúbica com 1 nm de aresta. Sua área superficial será de $6 \times 10^{-18} \text{ m}^2$, seu volume $1 \times 10^{-27} \text{ m}^3$, gerando uma S/V de 6×10^9 . Ou seja, ocorre um aumento significativo na razão área/volume. De modo a melhor visualizar esse fenômeno, no gráfico 2 abaixo foi construído uma curva de tendência do aumento da área superficial em relação ao tamanho da partícula.



Figura 9: Representação do efeito do tamanho para uma nanopartícula de Au

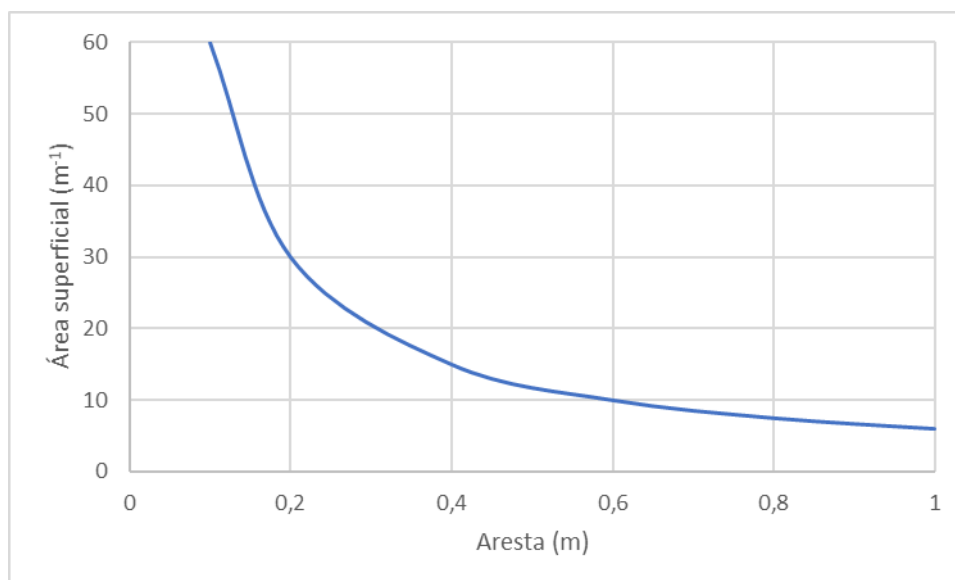


Gráfico 2: Tendência área versus área superficial

Uma outra questão a ser abordada quando falamos de um sólido, é que a superfície de uma partícula qualquer é composta por átomos que se distinguem pelo seu número de coordenação (Figura 10) de acordo com a sua localização (face, vértice, borda), onde esse valor decresce conforme a sequência: face > borda > vértice.⁵⁵ Como átomos com baixos números de coordenação costumam ser mais reativos, os átomos presentes na borda e no vértice são mais reativos que os da face. Logo, sabendo que a proporção entre esses átomos é consideravelmente sensível ao tamanho da partícula, quanto menor a partícula, mais reativa ela será.⁵⁶

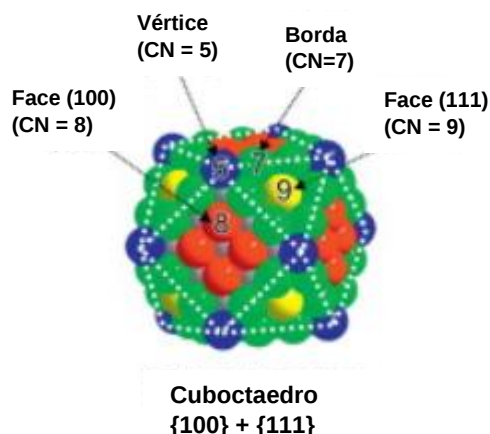


Figura 10: Demonstração dos diferentes números de coordenação de um octaedro⁵⁶

3.2.3 Efeito da forma

Além do controle do tamanho, o controle da forma de uma nanopartícula é um parâmetro que altera consideravelmente os comportamentos catalíticos, e seu controle poderá ser realizado alterando parâmetros químicos e físicos durante a reação de síntese.⁵⁷ Ahmadi et al.⁵⁸ demonstra que nanopartículas de Pt podem ser controladas por modificação nas taxas do agente capante da Pt, em conjunto com os outros parâmetros da reação, tais quais: precursor metálico, pH e temperatura. Sendo assim, o entendimento de como as diferentes formas levam a diferentes comportamentos catalíticos permanece cheio de falhas teóricas, de modo que essa compreensão se torna desafiadora e importante para esclarecer o que é visto na prática.

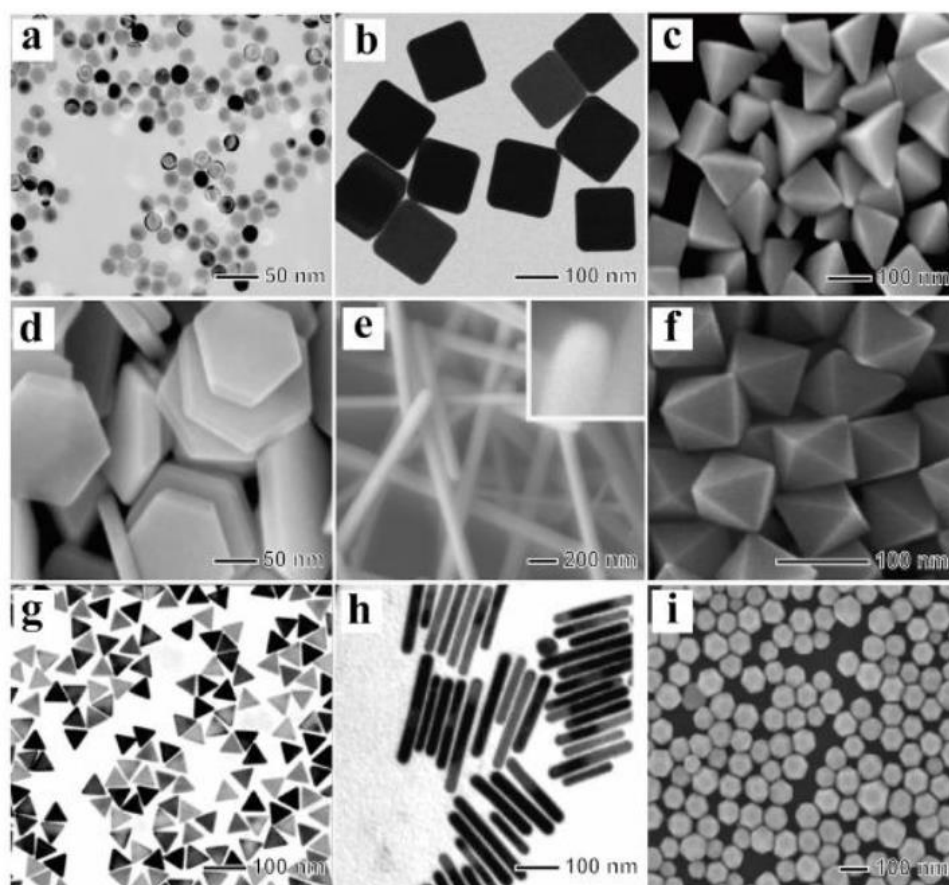


Figura 11: Imagens de microscopia de diferentes formas de nanopartículas.³⁵

Desse modo, uma das explicações acerca dos diferentes comportamentos quando há alteração da forma de uma nanopartícula, é devido as alterações na proporção dos átomos nas faces da partícula, que levará a diferentes forças de ligação com os reagentes e seus intermediários, acarretando diferentes comportamentos frente as mais diversas reações, conforme mencionado previamente (Figura 12). Por exemplo, nanopartículas de Pd com facetas {100} possuem uma maior atividade frente a hidrogenação do acetileno, do que as facetas {111}, em contrapartida, facetas {111} do Pd são mais ativas para oxidação do monóxido de carbono.⁵⁹ Em um outro exemplo, estudos realizados por Pastrían, F.A.C. et al.,⁶⁰ diferentes formas de CuO₂ foram analisadas na eletrocatalise para detecção da glucose e foi observado que os maiores valores foram referentes aos nanocubos, quando em comparação a cubooctaedros e octaedros, indicando que as facetas {100} são mais favoráveis. Segundo a explicação termodinâmica, a forma mais estável para os metais segue o Teorema de Wulff, sendo assim, para a maior parte dos metais com face de corpo centrado (FCC), as facetas de menor energia

são {111}, {100} e {110}, sendo postas em ordem crescente.⁵⁷ No entanto, essa explicação se sustenta apenas para determinadas condições.

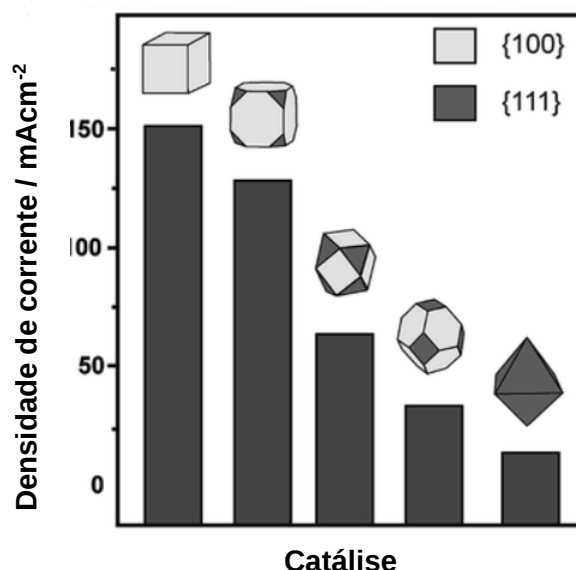


Figura 12: Densidades de corrente para oxidação em nanomateriais de Pd demonstrando o efeito da forma do catalisador.¹⁴

3.2.4 Efeito da composição

É plausível de se imaginar que, ao alterarmos a composição do nosso catalisador, alterações no modo em que ele interage com o substrato, como a estabilização e a formação do produto final, irá ocorrer. Sendo assim, existem dois fenômenos que tentam explicar o motivo dessa alteração: o efeito eletrônico e o geométrico.⁶¹ O efeito eletrônico, nos informa que, ao alterarmos a composição da nossa nanopartícula, a estrutura eletrônica do catalisador será alterada. Onde, para metais de transição, o modo em que a banda d interage com os intermediários da reação, será diferente. Em contrapartida, o efeito geométrico, interfere na disposição dos sítios ativos e como isso irá afetar a força de ligação com os intermediários.⁶² No entanto, esses dois efeitos atuam em conjunto, e a determinação da influência exata de cada um ainda é um questionamento. Segundo Mayrhofer, K. J. J, et al.⁶³, a distribuição nos átomos que se encontram na superfície varia de acordo com a dimensão característica dos agregados, ou seja, cada tamanho

de cluster exibe propriedades únicas, corroborando a influência que a composição e o tamanho terão na reação desejada.

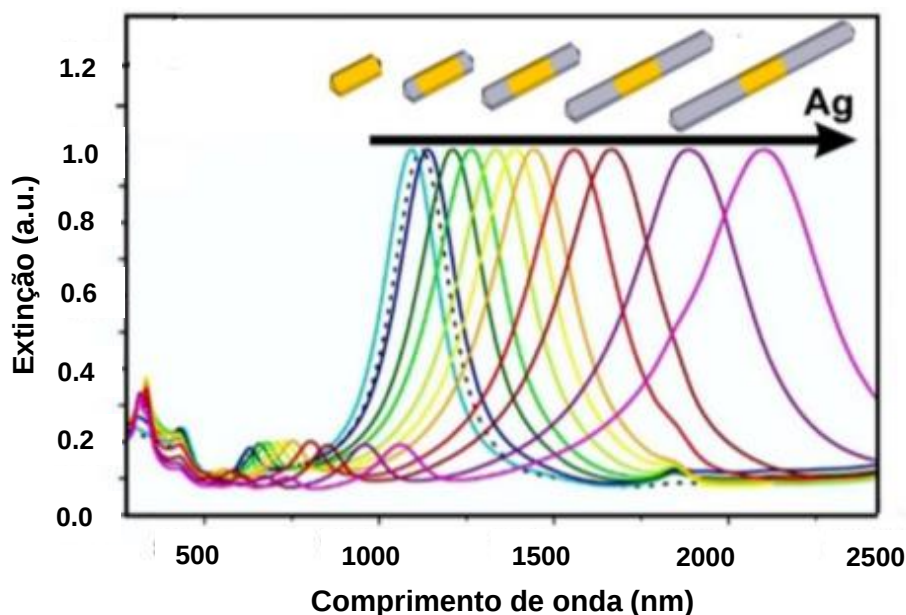


Figura 13: Espectro UV-Vis de um material bimetálico tendo a composição da Ag acrescida gradualmente de Au.⁶⁴

Hu, Y. et al.⁶⁵ realizaram um estudo comparativo a fim de analisar os efeitos da variação da composição frente a atividade e estabilidade eletrocatalítica do catalisador bimetálico Pt-Ni em relação a oxidação do metanol, e notaram que a melhor atividade foi quando a razão molar entre ambos metais foi de 1:1, podendo assim utilizar menor quantidade de Pt no processo. Um outro estudo a respeito da influência da composição das nanopartículas sobre um processo catalítico foi realizado por J. L. Wang, A. Ando e Pedro H. C. Camargo.⁶⁶ Nesse estudo foi realizado a variação da composição entre Ag e Au através do método de corredução, e as composições foram controladas através das razões molares na síntese, de modo a se avaliar a catálise mediada pela ressonância plasmônica de superfície. Desse modo, concluíram que a atividade catalítica tinha grande relação com a composição, obtendo melhores resultados quando a proporção foi de 19% de Ag e 81% de Au.

3.2.5 Efeito da Concentração da Vacância de Oxigênio

Ao longo dos anos a comunidade científica vem estudando a influência do controle da geometria e da estrutura atômica sobre os materiais sólidos, e foi notado que não apenas esses parâmetros são capazes de influenciar suas propriedades, mas também a presença de defeitos em sua estrutura. Dos mais diversos defeitos que existem, a vacância, que é a ausência de um determinado átomo em um cristal, tem sido de suma importância e prevalece em estruturas a base de óxidos. Dentro dessas vacâncias, temos as vacâncias de oxigênio que levam a formação de ânions e são cruciais quando deseja-se uma ótima performance em reações de oxidação.⁶⁷ Como exemplo, Li L. et al.,⁶⁸ estudaram o efeito das vacâncias de oxigênio na estrutura do MnO_2 e como essa variação atua na atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio (Figura 14), e concluem que a melhor conductibilidade atingida foi quando obtiveram uma concentração moderada das vacâncias.

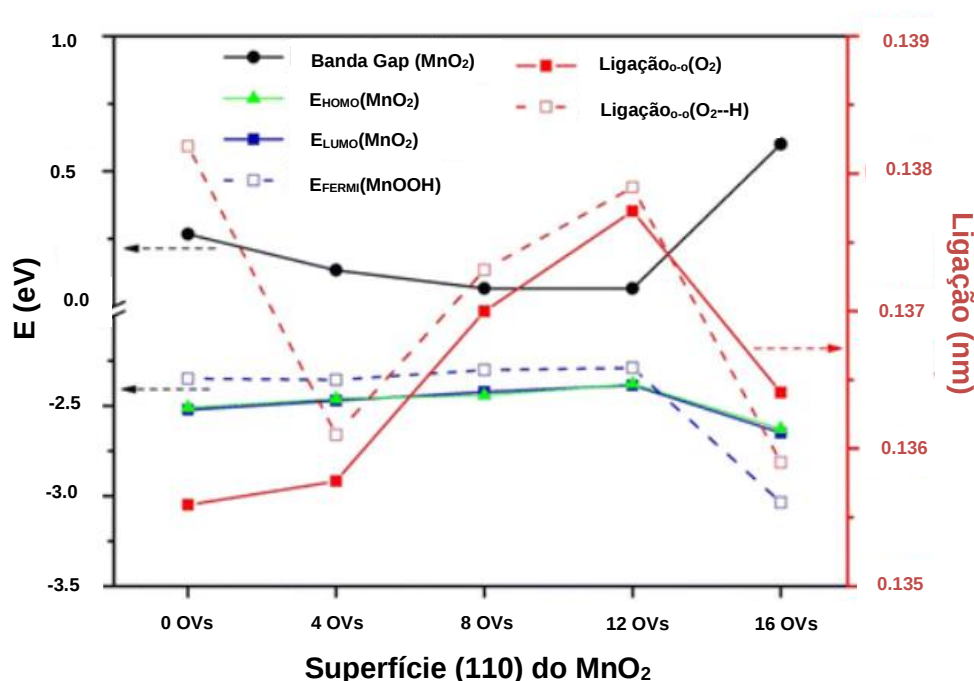


Figura 14: Alterações na banda gap em função da concentração das vacâncias de oxigênio.⁶⁸

Termodinamicamente, quando uma estrutura cristalina possui um defeito, ela deve, necessariamente possuir uma energia livre de Gibbs menor quando comparada a um cristal sem defeito. Lembrando da fórmula da energia livre de Gibbs (eq. 4), temos que ΔH será referente a energia interna necessária para a

formação dessa vacância. Como a energia interna cresce conforme aumentamos o número de defeitos (maior quebra de ligações), o produto $T\Delta S$ também irá crescer, devido a maior desordem estrutural. Então, apesar do gasto energético para quebrar as ligações, a entropia passa a ser grande, levando a diminuição de ΔG .⁶⁹

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

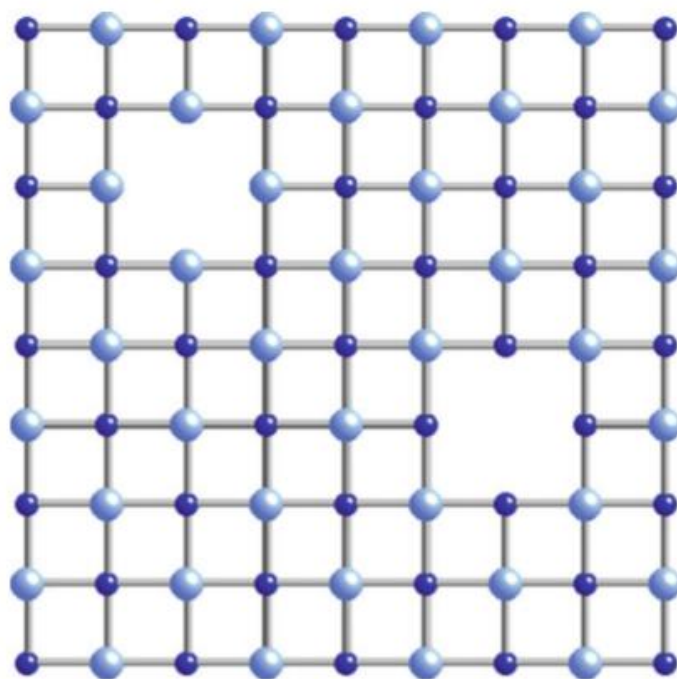
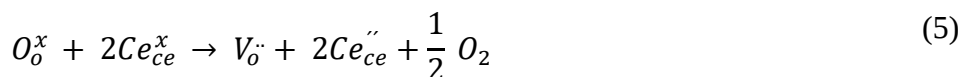


Figura 15: Representação de vacâncias em duas dimensões.

Na nanoescala, o óxido de cério possui uma mistura de seus estados de oxidação $3+$ e $4+$, que possui uma relação direta com a capacidade de estocar e liberar (gerando vacância) oxigênio de sua rede cristalina, tornando-o uma ótima alternativa para reações de oxi-redução.^{70,71} De modo a compreender a formação de vacância, faz-se uso da reação de Kroger-Vink (eq. 5), onde a formação da vacância leva a transferência de dois elétrons por parte do oxigênio para dois átomos de Ce vizinhos. Desse modo, ocorre a redução do estado oxidativo do Ce^{4+} para o Ce^{3+} , e partir desse momento sítios reativos são formados, tornando a estrutura consideravelmente relevante para reações catalíticas de oxi-redução.⁷²



Segundo estudos realizados por Sayle, T.X.T, et al. a superfície (110) da céria é mais exotérmica e menos estável que a faceta (111), o que tenderia ao favorecimento da formação das vacâncias de oxigênio, tornando, por exemplo, a reação de oxidação do CO mais favorável. Sendo assim, favorecer a formação de estruturas do óxido de cério com a faceta (110) levaria a uma atividade catalítica superior.⁷³ No entanto, Nolan, M. et al,⁷⁴ analisaram a geometria e a estrutura eletrônica da superfície da céria, incluindo as vacâncias de oxigênio, e concluíram que a ordem da estabilidade da superfície não prediz, necessariamente, a maior probabilidade de formação das vacâncias. Sendo assim, conclui-se que ainda há muitos estudos a serem realizados a fim de compreender a relação entre a formação desses defeitos com as facetas expostas de um cristal.

3.2.5 Efeito da Interação Entre Metal e Suporte

Um outro método bastante utilizado quando deseja-se melhorar a performance de um catalisador, é a inserção de nanopartículas de um outro material (muitas vezes metálicas) em sua superfície de modo que, além de evitar a sua agregação, gere o que é considerado na literatura, de sinergismo.¹⁹ Esse efeito ocorre devido a união entre os componentes levando a um fortalecimento de suas propriedades catalíticas gerado pela maior dispersão dos sítios ativos, de modo a facilitar a cinética do transporte de massa e da transferência de elétrons.⁷⁵ Ao promovemos a interação entre esses dois materiais uma interface entre metal-suporte passa a existir, levando a modificações nos parâmetros eletrônicos e/ou geométricos, acarretando em modificações nos oxigênios de rede, tornando a reação favorável para a catálise.⁷⁶ Descoberto por Tauster et al.⁷⁷, a forte interação metal-suporte (SMSI em inglês) foi definida como uma encapsulação das nanopartículas, comumente de metais do grupo VIII, por suportes óxidos parcialmente reduzidos em altas temperaturas de H₂ e desde então, passou a ser objeto de estudo de diversos pesquisadores. Apesar da formação do SMSI ocorrer principalmente em metais do

grupo VIII de alta energia de superfície e óxidos metálicos de transição com baixa energia de superfície,⁷⁸ trabalhos teóricos e experimentais recentes demonstraram que o Au pode dissociar a molécula de H₂ e promover a redução de óxidos.^{79,80}

Atualmente sabe-se que o perímetro interfacial entre as nanopartículas de metais nobres e de um suporte de óxido atua como sítio ativo determinando o processo catalítico frente a diversas reações.⁸¹ Segundo, Na Ta et al,⁸¹ nanopartículas de ouro tendem a aderir a superfície da céria com uma determinada orientação de modo que as colunas da rede cristalina do ouro ficam diretamente ligadas as colunas da céria, o que explica a forte interação entre suas superfícies. De modo a explicar a alta performance entre o Au e o Ce em reações de oxidação, muitos autores tentam compreender o que acontece através da interação metal-suporte.⁸² Uma das justificativas, trazida por Andreeva et al.⁸³ é de que a transferência eletrônica entre o suporte de Ce e a fase ativa (Au) é aumentada devido a existência das vacâncias de oxigênio que leva a formação de um complexo entre partículas de ouro parcialmente carregadas e o suporte, permitindo que a reação de oxidação ocorra na interface entre os dois componentes. Recentemente, estudos realizados por simulações em DFT comprovam o estudo realizado por Andreeva e seu grupo. Segundo a simulação, o contato entre as nanopartículas de Au permite uma ligação com os átomos de oxigênio de superfície, que se encontram carregados positivamente, promovendo a nucleação de clusters metálicos na superfície das vacâncias de oxigênio.⁸⁴

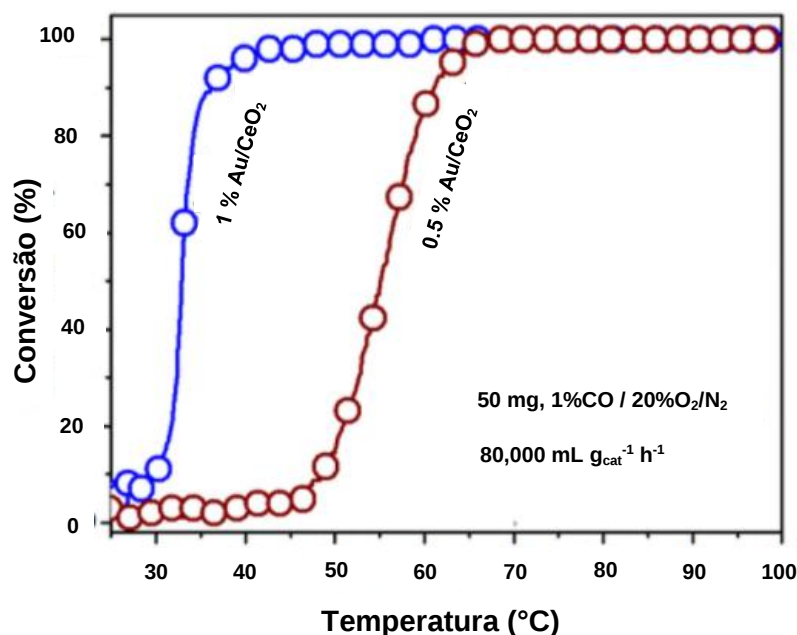


Figura 16: Influência do Au suportado em CeO₂ com diferentes composições de Au na conversão do CO.⁸⁵

3.3 Reação de Oxidação do Tioanisol

As reações de oxidação e redução (redox), são reações onde há a transferência de cargas entre as espécies levando a alteração em seu estado oxidativo, e encontram-se facilmente em nosso dia a dia, seja na produção de alimentos,⁸⁶ seja para produzir energia no nosso corpo,⁸⁷ nas baterias eletrônicas,⁸⁸ conversão de gases nocivos ao meio ambiente,⁸⁹ entre outros. Nesse contexto, o tiól (composto organossulfurado com grupo funcional -SH) é um nucleófilo bastante reativo, ou seja, é capaz de doar elétrons com facilidade (agente redutor), e é largamente utilizado na indústria química e de materiais.⁹⁰ Desse modo, existem quatro estruturas básicas comumente encontradas do tiol: alquil tiois, tiolpropionatos, tiolacetatos e aromáticos (Figura 17) e é devido a grande propensão desses grupos em reagir tanto via radical ou por processos catalisados sob condições amenas (desde que haja uma grande quantidade de substrato) que o torna tão susceptível a múltiplas reações.⁹¹ Sendo assim, aprender como controlá-lo e induzi-lo a uma reação seletiva torna-se um desafio e uma oportunidade para o desenvolvimento de novas sínteses industriais.

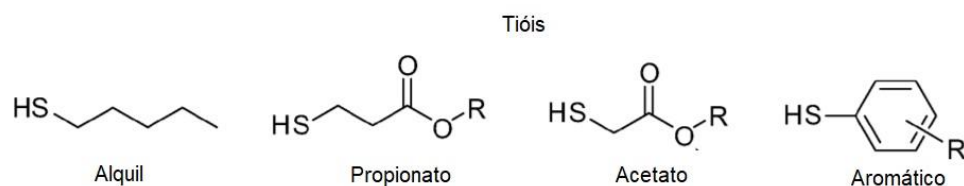


Figura 17: Ilustração das estruturas comumente encontradas dos tióis

No entanto, muitos dos produtos de oxidação desses organossulfetos são repletos de passivos ambientais,⁹² e portanto torna-se necessária a investigação de rotas que façam uso de agentes oxidantes ambientalmente amigáveis, e uma das alternativas para que isso seja possível é realizar a oxidação seletiva e a correta utilização dos solventes. Sendo assim, a utilização do peróxido de hidrogênio vem se tornando uma excelente alternativa nas rotas oxidativas de sulfetos, devido a sua alta seletividade, com a única contrapartida da necessidade de catalisadores nesse processo.⁹³ Como exemplo, Gregori, F. et al.,⁹⁴ que junto com seu grupo de pesquisa realizou as análises utilizando nanopartículas de sílica-vanádia como catalisadores, 30% de H₂O₂ e diferentes solventes, levando a um ótimo resultado frente a seletividade do sulfóxido. Ainda em seus estudos, Gregori, F. et al, demonstra a influência do catalisador em sua reação e observou-se uma significativa queda nos valores de conversão quando o mesmo foi retirado do processo. Confirmando as observações do Gregori, F. e seu grupo, estudos realizados por Kulkarni, A.M. et al.,⁹⁵ com nanopartículas de NiFe₂O₄ como catalisador no processo de oxidação de tióis utilizando H₂O₂ como agente oxidante e acetonitrila como solvente, demonstrou ter bons resultados, o que não foi observado quando foi retirado tanto o catalisador, quando o agente oxidante.⁹⁵

Dentro desse contexto, a oxidação seletiva do tioanisol, levando a formação do metil-fenil-sulfóxido (Figura 18), vem sendo um grande objeto de estudos devido a sua aplicabilidade. No entanto, a maior parte das pesquisas encontradas em literatura levam grandes quantidades de passivos ambientais, um problema relatado previamente em quase todas as rotas de oxidação de tióis. Sendo assim, novas rotas vem sendo sugeridas como o do grupo de Yang, C. et al.,⁹⁶ que estudou a influência do catalisador tetra-(tetralquilamonio)octamolibdato, tendo como agente oxidante o H₂O₂ e o metanol como solvente, o grupo do Yamaguchi, S. et al.,⁹⁷ que utilizou

como catalisador o $[\text{Cu}(\text{terpy})+2]$ encapsulados em zeólitas de Na-Y, usando H_2O_2 como agente oxidante e MeCN como solvente, e o grupo da Cruz, P. et al.,⁹⁸ que utilizou titânio imobilizado em materiais de sílica mesoporosa, H_2O_2 como agente oxidante e etanol como solvente. No entanto, apesar de resultados promissores, ainda existem muitas lacunas a serem preenchidas e melhoradas, como a baixa reciclabilidade dos catalisadores, e reoxidação do sulfóxido, levando ao decréscimo na geração dos produtos desejados.

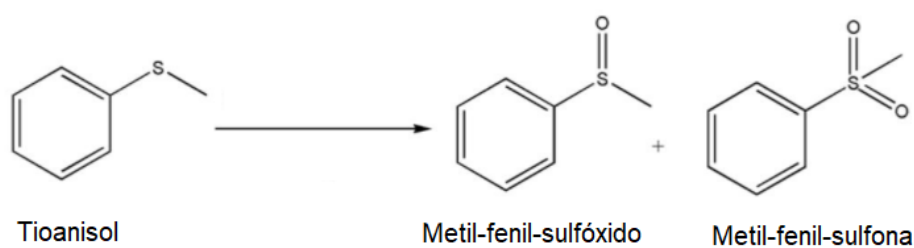


Figura 18: Reação de oxidação do tioanisol

4 Materiais e Metodologia de Pesquisa e de Ensaios

Neste item serão descritos os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados no estudo da oxidação seletiva do tioanisol. Primeiramente, é descrito o procedimento de síntese do material a ser utilizado no estudo, como a síntese dos nanofios de óxido de cério e das nanopartículas de ouro. Em sequência, descrevemos as metodologias experimentais e as condições utilizadas nos estudos de catálise, TPR, XPS, RAMAN, SEM, TEM, HRTEM, XRD.

4.1 Materiais e Métodos Utilizados no Estudo

Todos os materiais utilizados nesse experimento foram adquiridos da Sigma-Aldrich e nenhuma purificação a mais foi realizada. As soluções foram preparadas utilizando água deionizada e as vidrarias utilizadas limpas com água régia (HCl e HNO₃ na proporção 3:1) por 3 h e repetidamente limpada com água deionizada antes de qualquer síntese e medida. Os reagentes químicos utilizados nesse trabalho foram: hidróxido de sódio (NaOH), etileno glicol (EG), nitrato de cério (III) hexahidratado (Ce(NO₃)₃.6H₂O), ácido cloroáurico triidratado (HAuCl₄.3H₂O), polivinilpirrolidona (PVP), boridreto de sódio (NaBH₄), clorofórmio anidro (CHCl₃), tolueno (C₆H₅CH₃), acetonitrila anidra (CH₃CN), N,N-Dimetilacetamida (CH₃CON(CH₃)₂), etanol (C₂H₆O), n-octano (CH₃(CH₂)₆CH₃), solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30% (w/w)), tioanisol (C₆H₅SCH₃), metil-fenil-sulfóxido (CH₃SOC₆H₅), metil-fenil-sulfona (CH₃SO₂C₆H₅), óxido de cério comercial (CeO₂<5µm) e n-dodecano (C₁₂H₂₆).

As propriedades estruturais dos nanohíbridos produzidos (tamanho, forma e etc) foram investigados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com uma energia de 10 kV. As amostras para análise foram preparadas através do método de gotejamento, onde as suspensões de nanopartículas diluídas em água foram depositadas em um wafer de silício, seguido pelo processo de secagem a 30 °C. A análise do microscópio eletrônico de transmissão (TEM e HRTEM) foi realizada em um microscópio Tecnai FEI G20 operado a 200 kV. Os materiais

utilizados para a análise no TEM foram preparadas por gotejamento, onde a suspensão de nanopartículas foi diluída e depositada em um grid de carbono, e levadas a secagem em temperatura ambiente. O teor de ouro (wt%) que foi depositado na superfície dos nanofios de CeO_2 foi quantificado através de uma espectroscopia de absorção atômica de chama (EAA) utilizando um instrumento Shimadzu-GFA-EX7i equipado com um sistema de nebulização pneumática. Em um procedimento padrão, 30 mg do nanomaterial foi transferido para tubos de digestão onde, 5 mL de água régia foi adicionado e deixado em um sistema de refluxo a 100 °C por 2 h antes da análise do EAA. As características texturais para a catálise foram determinadas por isothermas de absorção de nitrogênio, a -196 °C em um Micromeritics (Norcross, GA) Gemini III 2375 de análise de área superficial. As amostras (ca. 100 mg) foram desgaseificadas por 3 h a 150 °C antes da análise. As áreas de superfície foram determinadas pelo método BET através da absorção gerada em uma pressão relativa entre $0.07 < P/P_0 < 0.3$. A média dos diâmetros dos poros foi determinado pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) através das isothermas de dessorção de N_2 . A estrutura cristalina das amostras foi realizada através do DRX utilizando o difratograma Rigaku-Miniflex II em um alcance de 2θ de 25 a 70 ° performado a $1^\circ.\text{min}^{-1}$ com um passo de 0.02° (2θ) utilizando uma radiação de $\text{Cu K}\alpha$ gerado a 40 kV e 30 mA. A reducibilidade dos nanocatalisadores foram determinados por redução de temperatura programada com hidrogênio (H_2 -TPR) usando o equipamento Quantachrome ChemBET-Pulsar com detector TCD. Em um procedimento padrão, 100 mg da amostra, previamente seca em uma atmosfera de nitrogênio a 110 °C por 2h, foram coletadas entre 50 e 1100 °C em um fluxo de 5% de H_2/N_2 com elevação de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. A espectroscopia Raman foi realizada utilizando um equipamento Renishaw InVia Reflex conectado a uma lente Leica DM 2500 M e um detector CCD. A fonte de laser foi 632.8 nm He/Ne e com uma objetiva de 63x. As informações obtidas na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em espectrômetro SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 channeltrons) espectrômetro SPECS, com fonte de Al com $\text{K}\alpha$ ($E = 1486.6\text{ eV}$) operados a 12 kV, energia de passagem (E_{pass}) = 40 eV, 0.1 eV de energia de passo e tempo de aquisição com 1 s por ponto. As amostras foram postas em suportes de stainless steel e transferidas sob uma atmosfera inerte para a pré câmera do XPS e

permaneceu por 2 h em uma atmosfera com vácuo. A pressão residual dentro da câmara da análise foi de $\sim 1 \times 10^{-9}$ Torr. Os picos dos espectros das energias de ligação para o Ce 3d, Au 4f, e O 1s utilizaram o pico de C 1s, a 284.5 eV, fornecendo uma acurácia de ± 0.2 eV.

4.1.1 Síntese de Nanofios de Céria

A síntese dos nanofios de óxido de cério seguiu um protocolo previamente reportado por Silva, A.G.M et al.¹⁸ onde, 19.6 g de NaOH foram dissolvidos em 35 mL de água deionizada e então foram transferidos para um vaso de Teflon de 100 mL. Em seguida, 6.95 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 5 mL de água deionizada e lentamente adicionado à solução de NaOH. O vaso de Teflon foi inserido em uma autoclave Stainless Steel, e o sistema foi deixado aquecendo a 110 °C por 24 h. Após esse período, a autoclave foi retirada de modo que se permitisse o seu esfriamento a temperatura ambiente. O precipitado, foi então retirado por meio da centrifugação e lavado três vezes com etanol (15 mL) e três vezes com água (15 mL) através de sucessivos processos de centrifugação e remoção dos supernadantes. O precipitado formado foi então deixado secando a 60 °C de um dia para o outro.



Figura 19: Esquema ilustrativo da síntese de nanofios de CeO_2 pelo método hidrotermal.⁹⁹

4.1.1 Síntese de nanofios de CeO₂-Au e CeO₂-Au comercial.

De modo a decorar os nanofios com nanopartículas de ouro, 250 mg de nanofios de CeO₂ e 280 mg de PVP foram adicionados a 250 mL de EG. A suspensão obtida foi então, transferida a um balão de fundo redondo de 500 mL e mantido sob agitação vigorosa a 90 °C por 15 minutos. Em seguida, 3.0 mL de uma solução 0.12 M de NaBH₄ e 3 mL de uma solução de 24 mM AuCl₄⁻(aq) foram sequencialmente adicionadas ao sistema reacional. A mistura foi deixada sob agitação por 30 minutos, levando à formação dos nanofios de CeO₂-Au. Os nanofios foram, então, purificados e lavados três vezes com etanol (10 mL) e três vezes com água (10 mL) por sucessivas centrifugações a 7000 rpm por 10 minutos. Em seguida, os CeO₂-Au foram secos a 100 °C por 3 h. Para a síntese do CeO₂-Au comercial, o mesmo procedimento foi realizado, mas utilizando o material comercial de CeO₂ em lugar dos nanofios.

4.1.1 Oxidação do Tioanisol

De modo a se avaliar a performance catalítica dos nanomateriais, 100 µL do tioanisol, 200 µL de H₂O₂, 10 mg do nanocatalisador e 5 mL do solvente (acetonitrila, clorofórmio, DMA, n-octano ou etanol) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um septo. O sistema permaneceu por 12 h a 50 °C sob agitação. Durante o experimento, alíquotas de 100 µL foram retiradas e diluídas em 5 mL do mesmo solvente para quantificação da atividade catalítica frente a oxidação do tioanisol (conversão e seletividade). A análise foi realizada em um instrumento Variant GC-FID CP3380. A oxidação dos produtos obtidas foram analisadas através de uma coluna de capilaridade e quantificado por uma curva de calibração gerada através de diferentes concentrações de cada produto puro. As condições do GC/MS foram: injetor 260 °C; detector: 110 °C; pressão: 100 kPa; temperatura da coluna: 80 °C, 1 °C.min⁻¹ até 280 °C. Para otimizar as condições reacionais, o volume de H₂O₂ foi alterado de 0 para 500 µL assim como a quantidade de nanofios de CeO₂-Au e das outras amostras que foram modificadas de 0 para 20 mg. Para verificar a estabilidade dos nanofios de CeO₂-Au, o nanomaterial foi recuperado da mistura reacional por centrifugação no fim de cada

reação e lavado duas vezes com etanol e duas com água por meio de centrifugação a 6000 rpm. A quantificação foi realizada utilizando curvas de calibração do substrato e dos produtos de oxidação baseados na área dos picos como uma função da concentração molar dos padrões analíticos.

5 Resultados e Discussão

5.1 Síntese dos Nanofios

Começamos sintetizando os nanofios de CeO_2 com exposição predominante das facetas $\{110\} + \{100\}$. Essa estratégia foi inspirada por um método simples e consolidado na literatura, e que permite a produção dos nanofios em uma grande escala quando pensamos em partículas nanométricas (2.7 g), gerando um rendimento eficiente ($> 96\%$) e utilizando reagentes de modo econômico.¹⁸ Os nanofios de céria apresentaram tamanho e forma bem definidos (12 ± 2 nm em comprimento) como pode ser observado na Figura 20 abaixo.

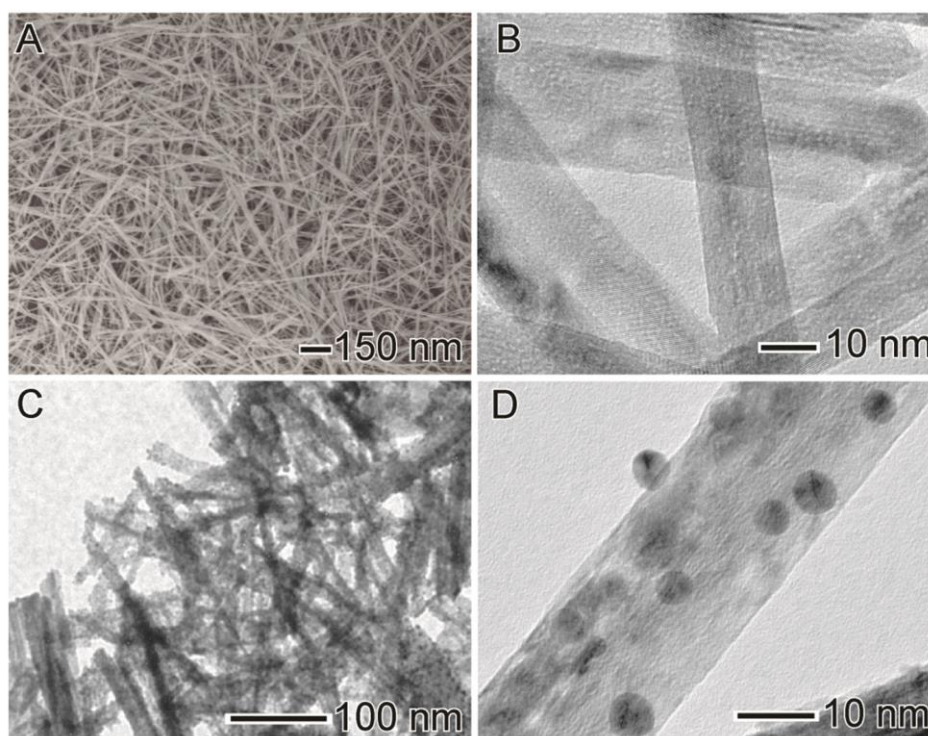


Figura 20: (A) SEM e (B-D) TEM e HRTEM imagens dos nanofios de CeO_2 (A-B) e de pequenas partículas de Au NPs incorporados na superfície da céria (C-D).

As imagens de HRTEM na Figura 20 A e B, mostram nanofios individuais, revelando a exposição das facetas superficiais $\{110\} + \{100\}$ de modo preferencial. Realizada a síntese, os nanofios de céria puderam, então, ser utilizados como plataforma para deposição das NP Au em sua superfície como é possível observar nas imagens 20 C e D. Essa estratégia foi baseada na redução in situ do $\text{AuCl}_{4(aq)}^-$

pelo borohidreto como agente redutor, PVP como estabilizante, e EG como solvente orgânico a 90 °C. A deposição foi realizada de modo uniforme com nanoesferas de Au com tamanho de 6.0 ± 2 nm na superfície da céria mesmo após os processos catalíticos (Figura 21) indicando a sua estabilidade. As imagens realizadas por HRTEM (Figura 22) revelaram que as NP Au sob os nanofios de CeO₂ são monocristalinas, apresentando estrutura de rede CFC.

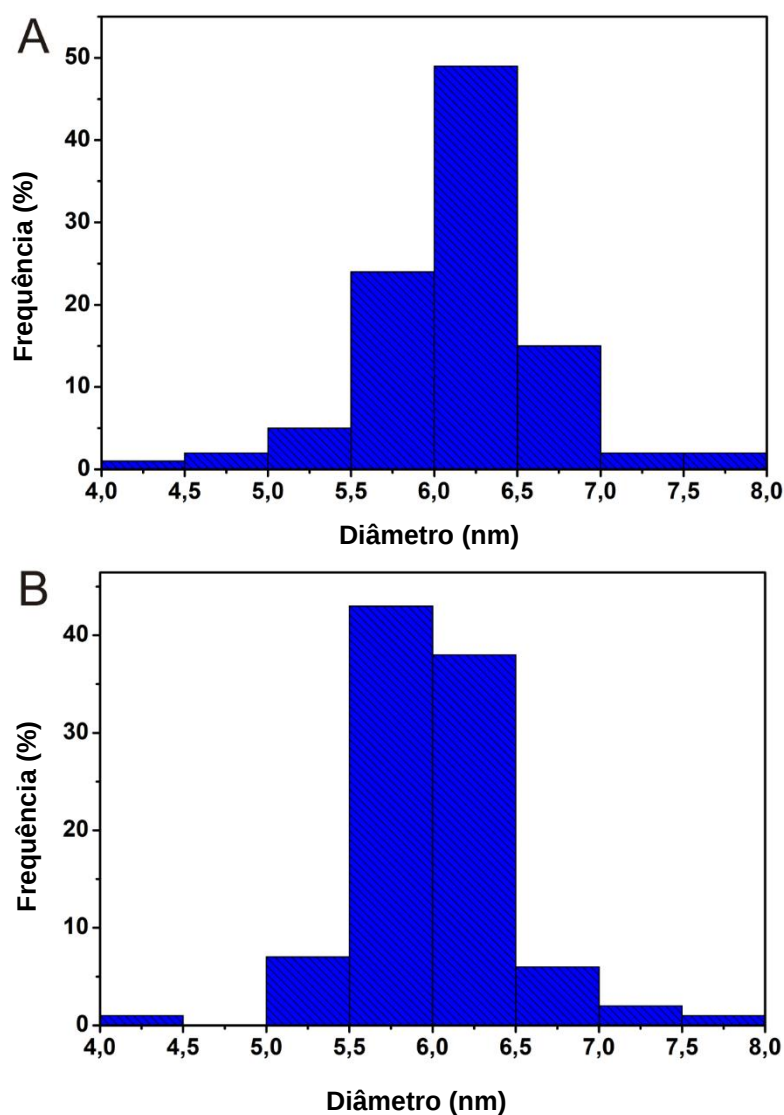


Figura 21: Histograma da distribuição do tamanho das partículas de CeO₂-Au (A) antes e (B) depois dos testes catalíticos.

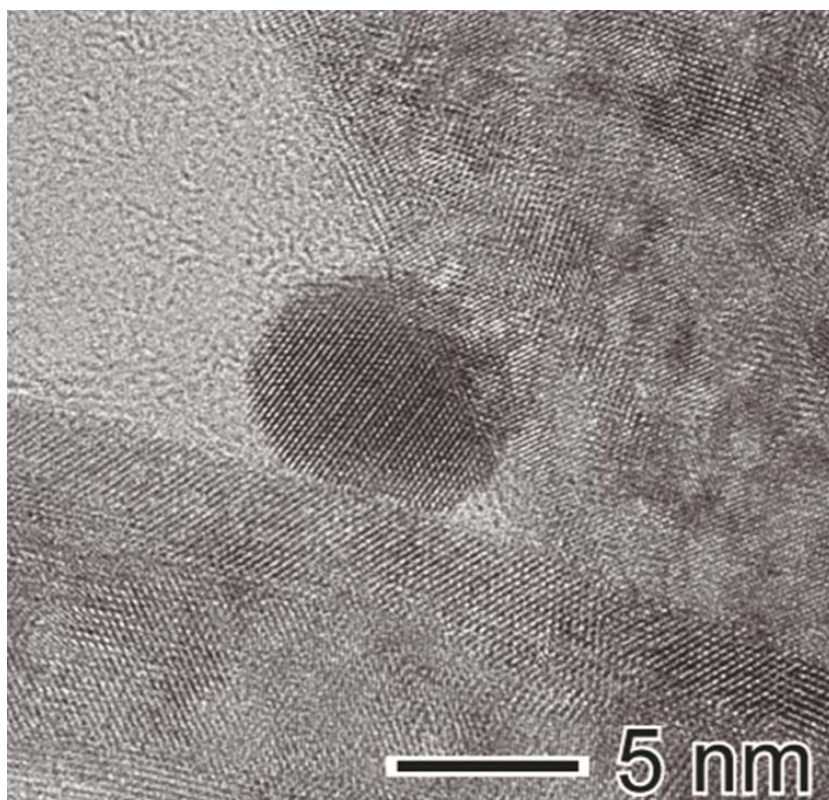


Figura 22: Imagem de MET das nanopartículas de ouro incorporadas à superfície da cérria.

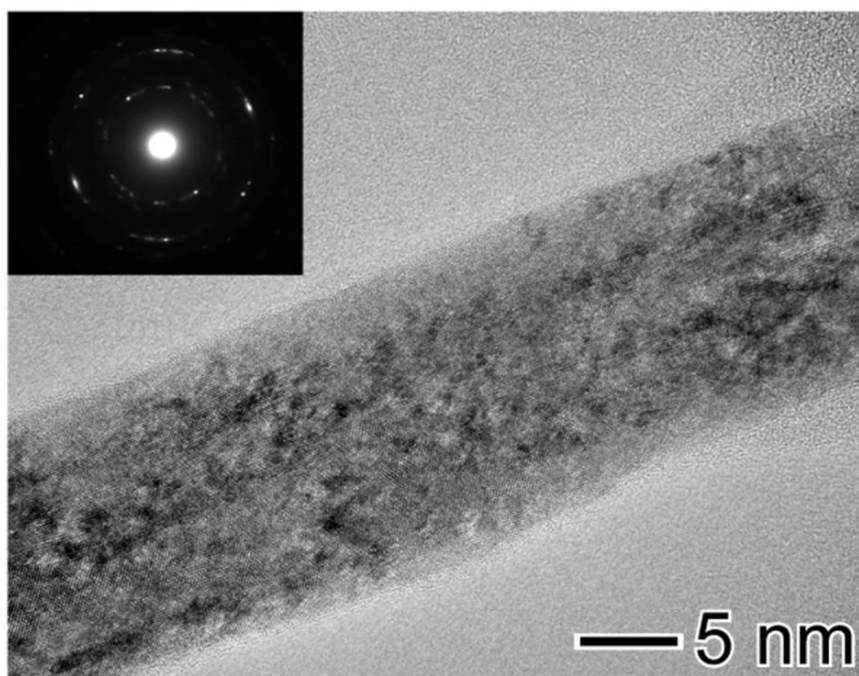


Figura 23: Imagem de MET dos nanofios de CeO₂ obtidos através da síntese hidrotermal. "Inset" mostra o padrão do difractograma de elétron para um nanofio de cérria.

Para fins comparativos, nanopartículas de ouro foram depositadas na superfície do CeO₂ comercial utilizando o mesmo procedimento descrito previamente. A Figura 24 abaixo apresenta imagens de MET e MEV para o CeO₂ e o CeO₂-Au. As nanopartículas de ouro formadas foram uniforme e com tamanho de 7 ± 2 nm com nenhuma agregação significativa.

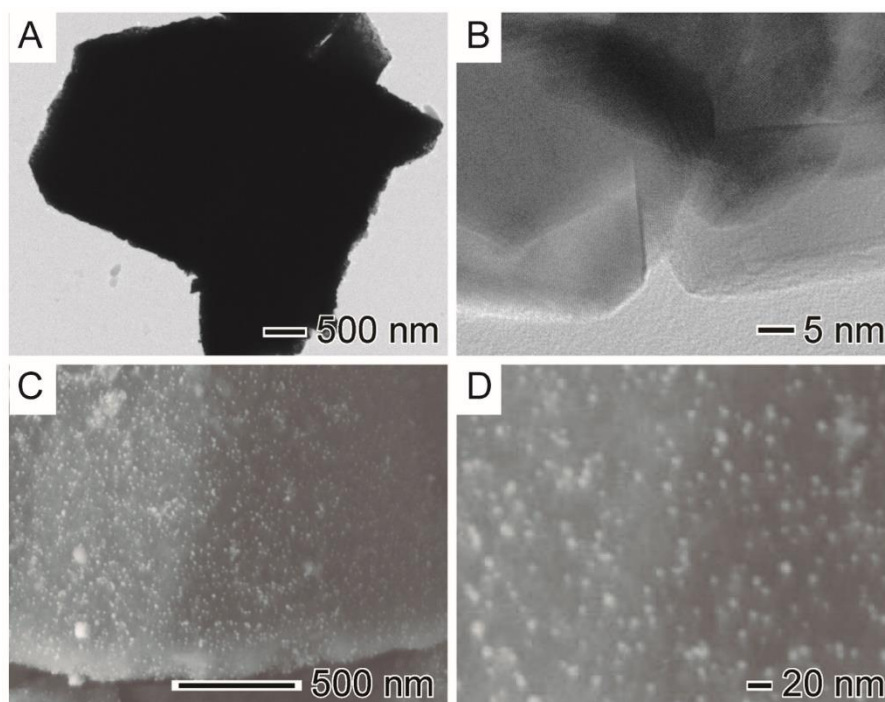


Figura 24: Imagens (A-B) MET e (C-D) MEV do CeO₂ comercial (A-B) e com deposição de NP de Au (C-D).

5.2 Caracterização Textural

As propriedades texturais dos nanomateriais foram obtidas através da adsorção de N₂ (métodos BET e BJH), como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Características texturais obtidas por fisiossorção de N₂ (métodos BET e BHJ) para os catalisadores preparados.

Catalisador	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume total de Poros (cm ³ /g)	Diâmetro dos Poros (Å)
Nanofios de CeO ₂	89	0.35	36
Nanofios de CeO ₂ -Au	91	0.34	39
CeO ₂ Comercial	13	0.07	142
CeO ₂ -Au Comercial	14	0.06	149

Como é possível observar na tabela 1 acima, os nanofios de CeO₂ apresentaram uma área superficial específica consideravelmente maior (89 m² g⁻¹) que o material comercial (13 m² g⁻¹). A deposição das nanopartículas de ouro gerou um pequeno acréscimo na área superficial específica. A quantificação do ouro (Au wt %) no CeO₂-Au dos nanofios e do material comercial foi realizada pela espectroscopia de chama atômica (FAAS), obtendo 1.6 e 1.7 wt.% para nanofios e comercial, respectivamente.

5.3 Difração de Raios-X, Temperatura Programada de Redução e Espectroscopia Raman

Os padrões de XRD para os nanofios e comercial (Figura 25) obtiveram linhas de difração correspondentes aos planos cristalinos referentes a estrutura da fluorita para o CeO₂ de (111), (200), (220), (311), (222), e (400) demonstrando consistência com JCPDS #34-0394. As informações para os nanofios de CeO₂ apresentaram picos mais largos quando comparados a amostra comercial, demonstrando a concordância com a formação de nanopartículas de CeO₂. A formação de nanopartículas metálicas nos nanofios e no material comercial também foram detectadas, e suas linhas de difração (111) e (200) correspondem aos planos da rede cristalina CFC do ouro.

Os catalisadores foram submetidos a análise de TPR e espectroscopia Raman de modo que pudéssemos compreender as vacâncias de oxigênio, assim como a sua capacidade de redução, considerados importantes em processos catalíticos.¹⁰⁰⁻¹⁰² O espectro gerado para o catalisador comercial CeO_2 apresentou apenas um pico de redução, que pode ser atribuído a redução da céria bulk.¹⁰⁰ Quando ocorre a redução de tamanho, os nanofios de CeO_2 demonstraram uma alteração em seu espectro, onde o pico se deslocou de 1005 °C para 954 °C e um novo surgiu em 654 °C, devido a formação de vacâncias de oxigênio.¹⁰² Essas informações obtidas vão ao encontro com dados previamente reportados, onde demonstram que catalisadores compostos por nanomateriais que apresentam uma alta área de superfície levaram a um aumento de suas capacidades de redução devido a uma maior interação entre gás e catalisador.¹⁸ Devido à forte interação entre metal e suporte,^{101,103} a deposição das nanopartículas metálicas possui a capacidade de tornar as reações de oxidação mais eficientes.¹⁰⁴ Curiosamente, o perfil de TPR quando ocorre a adição das NPs de Au possui uma significativa alteração, levando a redução do CeO_2 a três passos: 208, 580 e 895 °C. Essa alteração também pode ser observada no nanomaterial comercial de CeO_2 -Au, mas com menor intensidade.

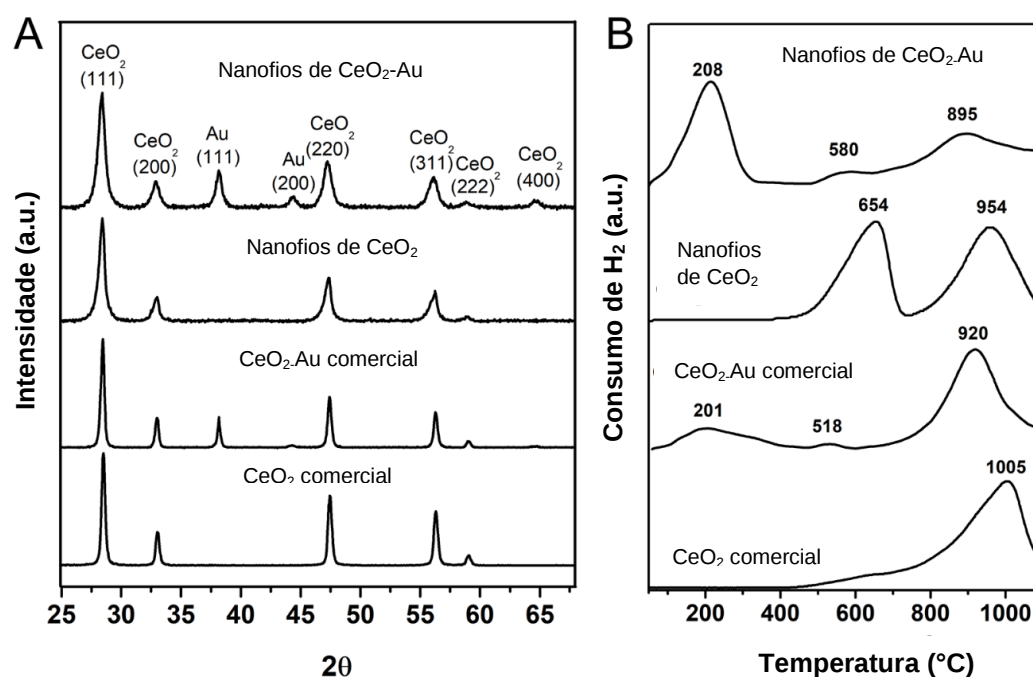


Figura 25: (A) XRD e (B) TPR obtidos para os nanocatalisadores.

Ao observarmos o espectro Raman (Figura 26), pode-se notar que para a amostra de CeO_2 comercial obteve-se um forte e agudo pico em 463.3 cm^{-1} , correspondente ao modo F_{2g} da estrutura fluorita, originado pelo estiramento do oxigênio.¹⁰⁵ De modo interessante, essa força diminui quando olhamos o espectro dos nanofios de CeO_2 que se desloca para a esquerda em um valor de 459.1 cm^{-1} , como consequência de um maior confinamento quântico.¹⁰⁵ Adicionalmente, no espectro dos nanofios de CeO_2 um outro pico, de intensidade fraca, pode ser observado a 600 cm^{-1} , e encontra-se relacionado a formação intrínseca de vacâncias de oxigênio, efeito esse que se acentua quando adicionamos nanopartículas de ouro em sua superfície, levando a um deslocamento para a esquerda maior referente ao F_{2g} no valor de 457.8 cm^{-1} . Picos largos e de baixa intensidade surgem também no espectro dos nanofios de $\text{CeO}_2\text{-Au}$ nos valores de 500 e 850 cm^{-1} , e são atribuídos a formação de vacâncias de oxigênio devido a presença de Ce^{3+} que surge com a deposição das NPs de Au.¹⁷

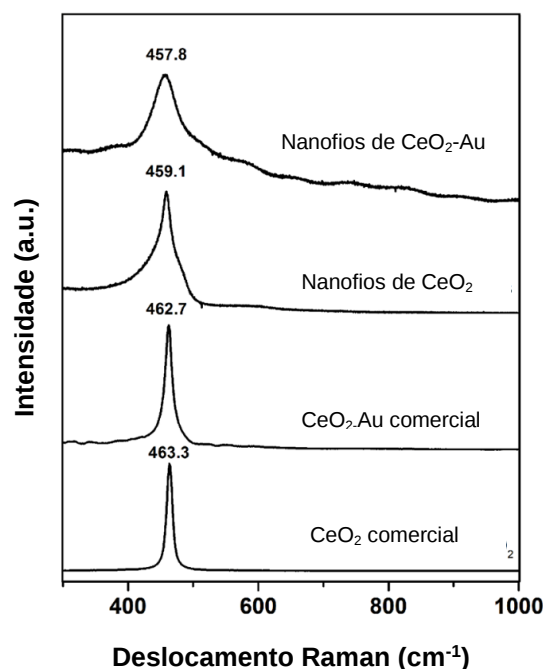


Figura 26: Espectro Raman para os nanocatalisadores

5.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

Sendo assim, as análises de XPS foram realizadas com o intuito de obtermos informações a respeito do estado das espécies e do comportamento referente a transferência de carga entre as NPs de Au e os nanofios de CeO_2 (Figura 27 e Tabela 2).

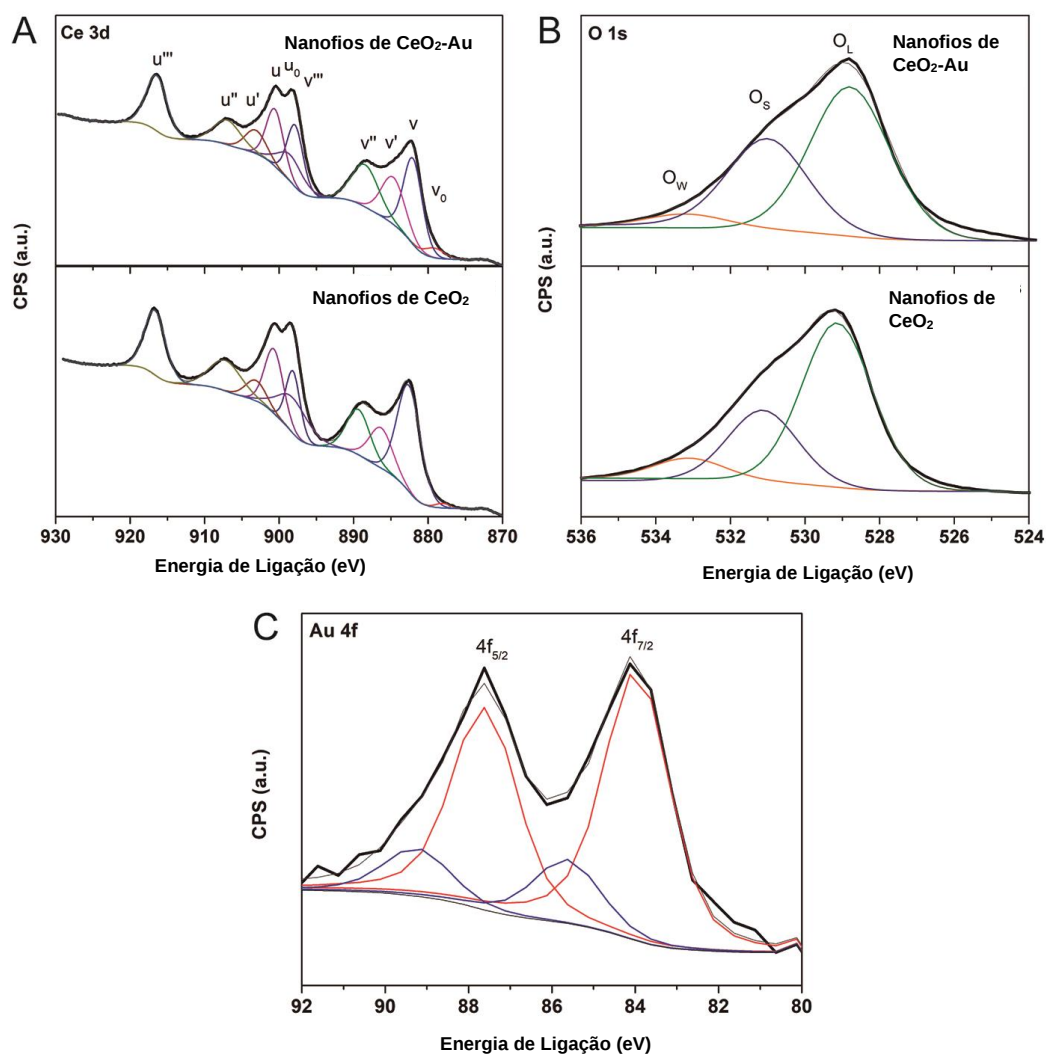


Figura 27: Espectro XPS do Ce 3d (A), O 1s (B), e Au 4f (C) para as NPs de Au incorporadas no nanofio de CeO_2 e aos nanofios puros.

Tabela 2: Resultados do XPS da região Ce 3d e O 1s dos nanofios de CeO₂-Au e nanofios CeO₂.

Energia de Ligação (eV)							
Amostra	Ce 3d		O 1s		Au 4f		O _s /O _L
	v'	v'''	O _L	O _s	Au ⁰	Au ^{δ+}	
Nanofios de CeO ₂ -Au	885.6	897.8	528.8	531.0	83.9	85.6	0.81
	(12)	(11)	(63)	(31)	(83)	(17)	
Nanofios de CeO ₂	886.3	898.1	529.1	531.1	--	--	0.55
	(9)	(11)	(60)	(32)			

De modo a investigar as variações de superfície e da composição antes e após as deposições, as regiões Ce 3d, O 1s e Au 4f foram analisadas. A energia de ligação do Ce 3d demonstrou que, em relação ao material bulk, teve uma ligeira alteração devido a presença de estruturas nano que, comumente, alteram as propriedades de superfície. Além disso, essa variação indica a presença dos estados Ce³⁺ e Ce⁴⁺, que pode ser discernido pelos picos: Ce³⁺ (V₀, V' + u₀, e u') e Ce⁴⁺ (v, v', v''', u, u', e u''').¹⁸ De modo a sustentar a argumentação da existência do Ce³⁺/Ce⁴⁺, a região O 1s foi analisada. Nessa região foi possível observar três sítios de oxigênio: oxigênio de rede (O_L) demarcado em 528.8-529.1 eV; oxigênio de superfície ou vacância de oxigênio (O_s); e oxigênio referente a água adsorvida (O_w), assinalado em 533.9 eV.¹⁰⁶ Ao observarmos a razão entre O₂/O_L, nota-se que ao depositarmos nanopartículas de ouro, ocorre um aumento de 0.55 para 0.81, indicando que ocorreu uma transferência de carga entre o Au e os nanofios de CeO₂, que é diretamente relacionado ao aumento da concentração de vacâncias de oxigênio na superfície dos nanofios. Foi estudado, também, a região do Au 4f, que indicou a presença de diferentes espécies de ouro. Desse modo, o espectro foi deconvoluído em dois picos: um em 85.6 eV, devido a presença de Au^{δ+}, e em 83.9 eV, referente ao Au⁰. Podemos observar que, no espectro referente a adição do Au na superfície da céria, a formação da concentração de Au^{δ+} torna-se 17%, aproximadamente, maior do que o Au sozinho. Previamente reportado na literatura, os catalisadores a base de nanopartículas de ouro demonstram que é mais provável

encontrar estados oxidados de Au, e mais ativos, que o ouro metálico para uma série de reações.^{107,108} Interessantemente, os nanofios de CeO₂-Au apresentaram uma concentração significativa das espécies catiônicas de ouro, que são visadas quando pensamos em reações catalíticas.

A estrutura dos nanofios de céria compostas por pequenos diâmetros fornecem uma alta área específica, alto número de vacâncias de oxigênio, que, em conjunto com as nanopartículas de ouro, que fornecem uma quantidade boa de sítios de Au oxidados, permitem que a síntese do nanohíbrido possua uma excelente perspectiva de aplicação como um nanocatalisador. Sendo assim, observamos em nosso estudo, a utilização dessas estruturas (nanofios de CeO₂-Au, nanofios de CeO₂, CeO₂-Au comercial e CeO₂ comercial puro) frente a oxidação seletiva do tioanisol. Como dito previamente, a oxidação do tioanisol leva a formação de sulfóxidos largamente utilizado na indústria química, no entanto a oxidação desse composto químico leva a dois produtos, metil fenil sulfóxido e metil fenil sulfona. Sendo assim, desenvolver um catalisador altamente seletivo, ativo e reciclável torna-se indispensável, de modo que se evite o produto indesejável.

5.5 Análise Catalítica

Na Figura 28 abaixo, temos a atividade catalítica do tioanisol em relação ao volume de H₂O₂ e do catalisador. Nela, podemos observar que as melhores conversões se dão para os nanofios de CeO₂-Au, comprovando que a adição das nanopartículas de Au depositadas nos nanofios de CeO₂ agem conforme esperado. Importante observar que a conversão do tioanisol atinge um máximo de conversão com 500 µL de H₂O₂ e 20 mg de catalisador a 50 °C depois de 2 h de reação. No entanto, a seletividade para o metil fenil sulfóxido decai após 200 µL, levando a um ajuste dos parâmetros para 10 mg de catalisador e 200 µL de agente oxidante, levando a uma taxa de 53% de conversão com 100% de seletividade para o metil fenil sulfóxido após 2 h de reação.

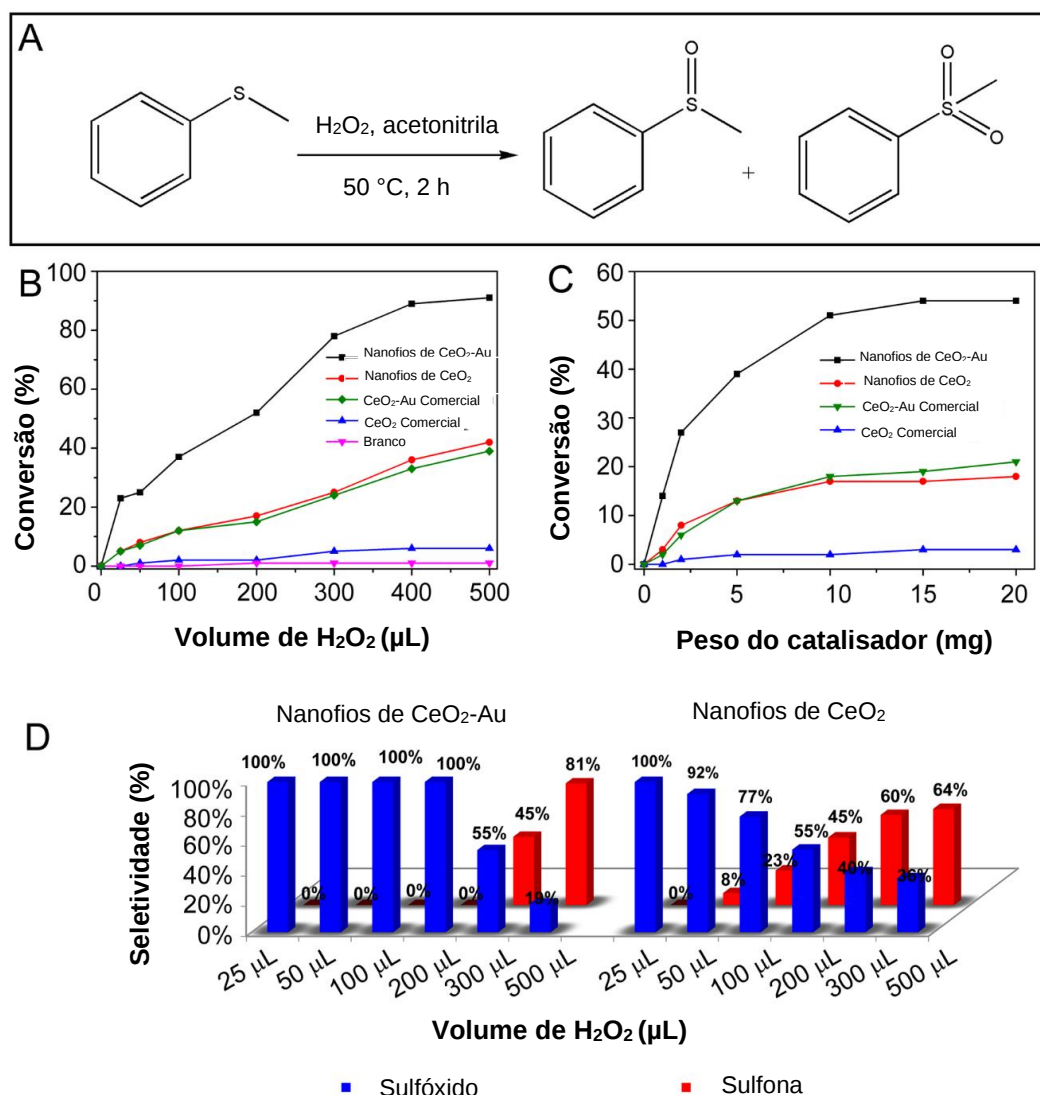


Figura 28: (A) oxidação do tioanisol catalisado por CeO₂-Au e CeO₂. (B-C) Conversão do tioanisol (%) em função do volume do H₂O₂ (B) e peso (C) de nanofios de CeO₂-Au (preto), nanofios de CeO₂ (vermelho), CeO₂-Au comercial (verde), CeO₂ comercial (azul) e branco (rosa). (D) Seletividade (%) para o metil fenil sulfóxido (barras azuis) e metil fenil sulfona (barras vermelhas). Condições: 50 °C por 2 h em acetonitrila.

De modo a determinar a influência do solvente na reação, foram realizados testes com n-octano, tolueno, DMA, clorofórmio, acetonitrila e etanol (tabela 3) e foi possível observar que existe uma clara relação entre a performance e a polaridade da molécula. No entanto, apesar da conversão do tioanisol ser maior para o etanol, a sua seletividade foi de 68.3 %, enquanto para a acetonitrila foi de 100 %. Esse baixo valor para o etanol pode ser explicado pela maior presença de sítios catalíticos peróxi, que favoreceria a oxidação secundária do sulfóxido para sulfona.¹⁰⁹

Tabela 3: Influência de diferentes solventes na performance da oxidação seletiva do tioanisol.

Solvente	Conversão (%)	Seletividade (%)	
		Sulfóxido	Sulfona
Tolueno	17.3	39.4	61.6
Acetonitrila	54.0	100	0
Clorofórmio	32.4	56.3	43.7
DMA	22.2	95.4	5.6
n-octano	12.5	20.1	79.9
Etanol	63.0	68.7	31.3

Com o intuito de examinar a atividade catalítica do $\text{CeO}_2\text{-Au}$, foram realizados ensaios experimentais em relação a oxidação do tioanisol, assim como a sua seletividade para o metil fenil sulfóxido como função do tempo. Os resultados nos mostraram que a atividade do nanofio de óxido de cério com deposição de nanopartículas de ouro obteve os melhores resultados em toda a faixa estudada, obtendo o máximo de conversão em 12 h. No entanto, como a seletividade para a formação do produto desejado foi maior em 2 h de reação (100 %), a seletividade decaiu consideravelmente após esse tempo como pode ser observado na Figura 29 abaixo.

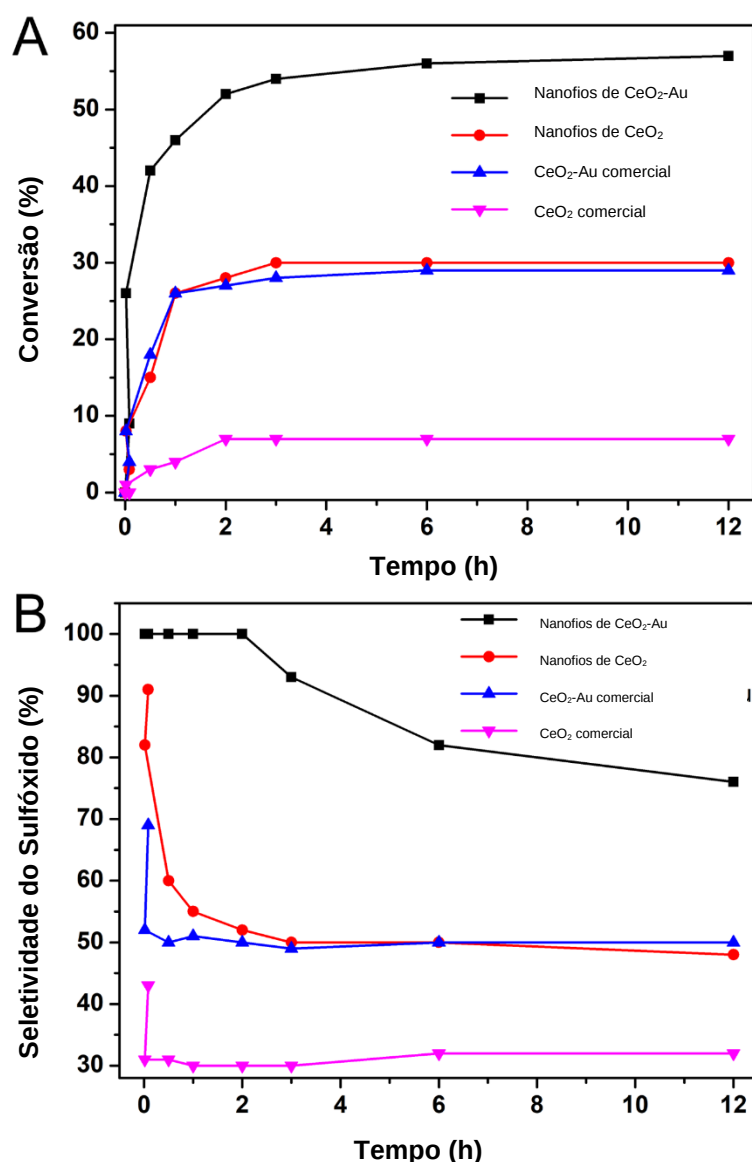


Figura 29: (A) Conversão do Tioanisol e (B) seletividade para o metil fenil sulfóxido em função do tempo de reação para os diferentes nanocatalisadores. Condições de operação: 10 mg de catalisador, 200 μ L de H₂O₂ a 50 °C em acetonitrila

A variação da temperatura frente a seletividade também foi investigada (Figura 30). A conversão do tioanisol aumentou conforme a temperatura, chegando a um máximo de conversão a 80 °C, entretanto, quando ultrapassada essa temperatura, a conversão diminui. Essa redução ocorre, provavelmente, devido a decomposição do agente oxidante (H₂O₂), que é acentuada acima de 80 °C. Em contrapartida, enquanto os nanofios de CeO₂-Au possuem uma alta seletividade (100%) para a formação do metil fenil sulfóxido a temperaturas até 50 °C, a seletividade cai a partir desse valor, o que indica uma oxidação do sulfóxido para

sulfona. Ao analisarmos a reciclabilidade do $\text{CeO}_2\text{-Au}$, obtivemos uma excelente estabilidade após 10 ciclos, onde muito pouco foi alterado.

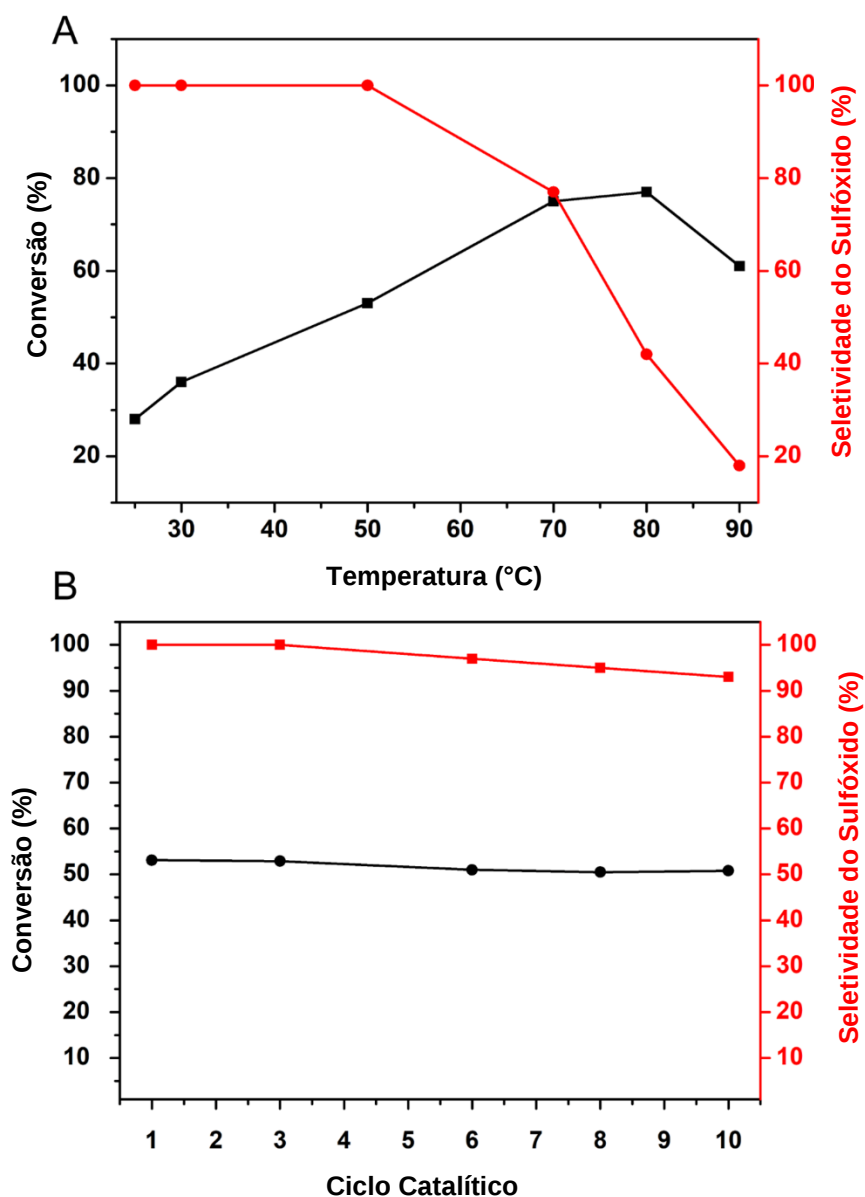


Figura 30: (A-B) Oxidação e seletividade do tioanisol para o metil fenil sulfóxido em função da temperatura e (A) número de ciclos catalíticos (B) para os nanofios de $\text{CeO}_2\text{-Au}$. Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 200 μL de H_2O_2 a 50 °C em acetonitrila

Por fim, foi realizado um teste onde, a partir de meia hora de reação retiraram-se os nanofios com ouro depositado, de modo que pudesse se comprovar a influência da conversão do nanocatalisador, e se houve perda das nanopartículas de ouro para o meio reacional. Desse modo, conforme se observa na figura 31, podemos notar um decaimento significativo nos valores de conversão ao retirarmos

os nanohíbridos. Curiosamente, não houve mais consumo do tioanisol, e o supernadante da solução retirada não apresentou nanopartículas de Au, comprovando a estabilidade do nosso material.

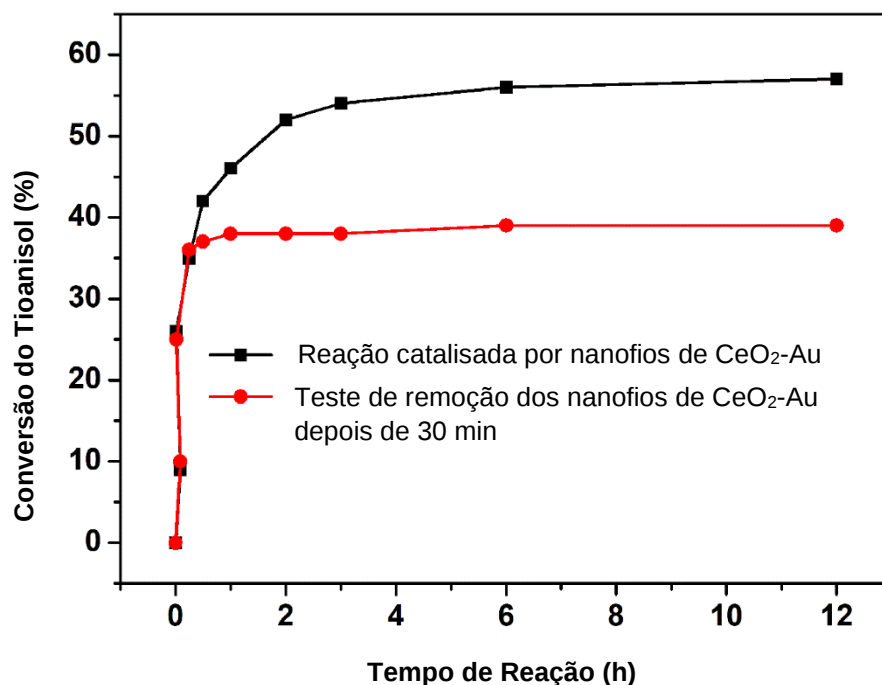


Figura 31: Experimento realizado durante o processo de oxidação do tioanisol catalisado por nanofios de $\text{CeO}_2\text{-Au}$.

6 Conclusões

A síntese dos nanofios $\text{CeO}_2\text{-Au}$ com nanopartículas de ouro com pequenos diâmetros permitiu a incorporação de modo uniforme e, proveram uma alta área superficial, significativa concentração de vacâncias de oxigênio e espécies de ouro oxidadas. O método hidrotermal utilizado para a formação dos nanofios de óxido de cério, além de gerar uma quantidade significativa de material (2.7 g por reação), permitiu uma fácil incorporação das nanopartículas de Au em sua superfície, sem a necessidade de uma funcionalização do suporte. Demonstramos que os nanofios de $\text{CeO}_2\text{-Au}$ funcionaram como um nanocatalisador eficiente frente a oxidação seletiva do tioanisol produzindo metil fenil sulfóxido, além de apresentar uma ótima reciclabilidade com sua estrutura praticamente inalterada após os 10 ciclos. O nosso nanocatalisador apresentou uma excelente performance catalítica quando em comparação aos nanofios puros, ao $\text{CeO}_2\text{-Au}$ comercial e ao puro CeO_2 comercial.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Nessa dissertação foram apresentados resultados promissores na área da nanocatálise, demonstrando que é possível aprimorar a performance de um material quando compreendemos melhor a influência dos parâmetros e como manipulá-los de modo a favorecer o objetivo desejado. Acreditamos assim, que esse conhecimento trouxe uma gama de informações capazes de dar prosseguimento a estudos catalíticos, não apenas com os nanofios de CeO_2 com NP Au em sua superfície, mas também com outras composições, geometrias, interações metal-suporte, e demais fatores que podem alterar a eficiência dos materiais.

8 Referências Bibliográficas

1. Khalil, M., Jan, B. M., Tong, C. W. & Berawi, M. A. Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges. *Appl. Energy* **191**, 287–310 (2017).
2. Golchin, A., Hosseinzadeh, S. & Roshangar, L. The role of nanomaterials in cell delivery systems. *Med. Mol. Morphol.* **51**, 1–12 (2018).
3. Santhosh, C. *et al.* Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chem. Eng. J.* **306**, 1116–1137 (2016).
4. Eberhard, W. G. & Wcislo, W. T. Plenty of room at the bottom? *Am. Sci.* **100**, 226–233 (2012).
5. Roco, M. C. The long view of nanotechnology development: The National Nanotechnology Initiative at 10 years. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 427–445 (2011).
6. Bergendal, E. 基因的改变NIH Public Access. *Bone* **23**, 1–7 (2008).
7. Chaturvedi, S., Dave, P. N. & Shah, N. K. Applications of nano-catalyst in new era. *J. Saudi Chem. Soc.* **16**, 307–325 (2012).
8. Safari, J. & Zarnegar, Z. Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design A review. *J. Saudi Chem. Soc.* **18**, 85–99 (2014).
9. Kalidindi, S. B. & Jagirdar, B. R. Nanocatalysis and prospects of green chemistry. *ChemSusChem* **5**, 65–75 (2012).
10. Teizer, J., Venugopal, M., Teizer, W. & Felkl, J. Nanotechnology and its impact on construction: Bridging the gap between researchers and industry professionals. *J. Constr. Eng. Manag.* **138**, 594–604 (2012).
11. Souza, V. G. L. & Fernando, A. L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review. *Food Packag. Shelf Life* **8**, 63–70 (2016).
12. Rangel, C. Divulgação. **26**, 265–277 (2003).
13. Anastas, P. T. & Kirchhoff, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.* **35**, 686–694 (2002).
14. Rodrigues, T. S., Da Silva, A. G. M. & Camargo, P. H. C. Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: Controlled synthesis for the optimization and understanding of activities. *J. Mater. Chem. A* **7**, 5857–5874 (2019).

15. Rao, R. *et al.* A facile synthesis for hierarchical porous CeO₂ nanobundles and their superior catalytic performance for CO oxidation. *J. Mater. Chem. A* **3**, 782–788 (2015).
16. Li, P., Chen, X., Li, Y. & Schwank, J. W. A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control. *Catal. Today* **327**, 90–115 (2019).
17. Silva, A. G. M. *et al.* Ce_{1-x}Sm_xO_{1.9-δ} nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal processing: An efficient application for catalytic oxidation of α -bisabolol. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 814–821 (2014).
18. Da Silva, A. G. M. *et al.* Sub-15 nm CeO₂ nanowires as an efficient non-noble metal catalyst in the room-temperature oxidation of aniline. *Catal. Sci. Technol.* **8**, 1828–1839 (2018).
19. Yang, Q., Xu, Q. & Jiang, H. L. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: Synergistic effect for enhanced catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4774–4808 (2017).
20. Cruz, P., Fajardo, M., Del Hierro, I. & Pérez, Y. Selective oxidation of thioanisole by titanium complexes immobilized on mesoporous silica nanoparticles: Elucidating the environment of titanium(IV) species. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 620–633 (2019).
21. Zhang, J., Chen, G., Chaker, M., Rosei, F. & Ma, D. Gold nanoparticle decorated ceria nanotubes with significantly high catalytic activity for the reduction of nitrophenol and mechanism study. *Appl. Catal. B Environ.* **132–133**, 107–115 (2013).
22. Sibbald, M. S., Chumanov, G. & Cotton, T. M. Reduction of cytochrome C by halide-modified, laser-ablated silver colloids. *J. Phys. Chem.* **100**, 4672–4678 (1996).
23. Zhang, J. *et al.* Synthesis of metal alloy nanoparticles in solution by laser irradiation of a metal powder suspension. *J. Phys. Chem. B* **107**, 6920–6923 (2003).
24. Yeh, M. S. *et al.* Formation and characteristics of Cu colloids from CuO powder by laser irradiation in 2-propanol. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6851–6857 (1999).

25. Kwiat, M., Cohen, S., Pevzner, A. & Patolsky, F. Large-scale ordered 1D-nanomaterials arrays: Assembly or not? *Nano Today* **8**, 677–694 (2013).
26. Betke, A. & Kickelbick, G. Bottom-up, wet chemical technique for the continuous synthesis of inorganic nanoparticles. *Inorganics* **2**, 1–15 (2014).
27. Pan, C. J. *et al.* Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **74**, 154–186 (2017).
28. Yang, J., Deivaraj, T. C., Too, H. P. & Lee, J. Y. Acetate stabilization of metal nanoparticles and its role in the preparation of metal nanoparticles in ethylene glycol. *Langmuir* **20**, 4241–4245 (2004).
29. Zahmakiran, M. & Özkar, S. Dimethylammonium hexanoate stabilized rhodium(O) Nanoclusters identified as true heterogeneous catalysts with the highest observed activity in the dehydrogenation of dimethylamine-borane. *Inorg. Chem.* **48**, 8955–8964 (2009).
30. Cui, H., Zayat, M. & Levy, D. Nanoparticle synthesis of willemite doped with cobalt ions (Co 0.05Zn1.95SiO4) by an epoxide-assisted sol-gel method. *Chem. Mater.* **17**, 5562–5566 (2005).
31. Reetz, M. T. & Helbig, W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7401–7402 (1994).
32. Dhas, N. A. & Suslick, K. S. Sonochemical preparation of hollow nanospheres and hollow nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2368–2369 (2005).
33. Meziani, M. J., Rollins, H. W., Allard, L. F. & Sun, Y. P. Protein-protected nanoparticles from rapid expansion of supercritical solution into aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* **106**, 11178–11182 (2002).
34. Brabazon, D. *et al.* Commercialization of nanotechnologies-A case study approach. *Commer. Nanotechnologies-A Case Study Approach* 1–315 (2017) doi:10.1007/978-3-319-56979-6.
35. Geonmonond, R. S., Da Silva, A. G. M. & Camargo, P. H. C. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: Motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis. *An. Acad. Bras. Cienc.* **90**, 719–744 (2018).
36. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem. Rev.* **114**, 7610–7630

- (2014).
37. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 60–103 (2009).
 38. Xiong, Y. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of palladium. *Adv. Mater.* **19**, 3385–3391 (2007).
 39. Barmparis, G. D., Lodziana, Z., Lopez, N. & Remediakis, I. N. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 361–368 (2015).
 40. Chen, Q. & Richardson, N. V. Surface facetting induced by adsorbates. *Prog. Surf. Sci.* **73**, 59–77 (2003).
 41. Xiong, Y. *et al.* Size-dependence of surface plasmon resonance and oxidation for Pd nanocubes synthesized via a seed etching process. *Nano Lett.* **5**, 1237–1242 (2005).
 42. Wiley, B. J., Xiong, Y., Li, Z. Y., Yin, Y. & Xia, Y. Right bipyramids of silver: A new shape derived from single twinned seeds. *Nano Lett.* **6**, 765–768 (2006).
 43. Thomas, J. M. & Williams, R. J. P. Catalysis: Principles, progress, prospects. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **363**, 765–791 (2005).
 44. Armor, J. N. A history of industrial catalysis. *Catal. Today* **163**, 3–9 (2011).
 45. Hu, Z., Wan, C. Z., Lui, Y. K., Dettling, J. & Steger, J. J. Design of a novel Pd three-way catalyst: Integration of catalytic functions in three dimensions. *Catal. Today* **30**, 83–89 (1996).
 46. Copéret, C., Chabanas, M., Petroff Saint-Arroman, R. & Basset, J. M. Surface organometallic chemistry: Homogeneous and heterogeneous catalysis: Bridging the gap through surface organometallic chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 156–181 (2003).
 47. Ted Oyama, S. & Somorjai, G. A. Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis. *J. Chem. Educ.* **65**, 765–769 (1988).
 48. Singh, S. B. & Tandon, P. K. Catalysis : A Brief Review on Nano-Catalyst. **2**, 106–115 (2014).

49. Li, Y., Liu, Q. & Shen, W. Morphology-dependent nanocatalysis: Metal particles. *Dalt. Trans.* **40**, 5811–5826 (2011).
50. Wiley, B., Sun, Y. & Xia, Y. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties. *Acc. Chem. Res.* **40**, 1067–1076 (2007).
51. Li, H. H. & Yu, S. H. Recent Advances on Controlled Synthesis and Engineering of Hollow Alloyed Nanotubes for Electrocatalysis. *Adv. Mater.* **31**, 1–23 (2019).
52. Liang, A., Liu, Q., Wen, G. & Jiang, Z. The surface-plasmon-resonance effect of nanogold/silver and its analytical applications. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **37**, 32–47 (2012).
53. Xie, D., Wang, M. P., Qi, W. H. & Cao, L. F. Thermal stability of indium nanocrystals: A theoretical study. *Mater. Chem. Phys.* **96**, 418–421 (2006).
54. Zhang, H., Chen, B. & Banfield, J. F. The size dependence of the surface free energy of titania nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2553–2558 (2009).
55. Andoy, N. M. *et al.* Single-molecule catalysis mapping quantifies site-specific activity and uncovers radial activity gradient on single 2D nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1845–1852 (2013).
56. Xie, S., Choi, S. Il, Xia, X. & Xia, Y. Catalysis on faceted noble-metal nanocrystals: Both shape and size matter. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2**, 142–150 (2013).
57. Roldan Cuenya, B. & Behafarid, F. Nanocatalysis: Size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 135–187 (2015).
58. Ahmadi, T. S., Wang, Z. L., Henglein, A. & El-Sayed, M. A. ‘Cubic’ colloidal platinum nanoparticles. *Chem. Mater.* **8**, 1161–1163 (1996).
59. Li, G. *et al.* Shape-dependent hydrogen-storage properties in Pd nanocrystals: Which does hydrogen prefer, octahedron (111) or cube (100)? *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10222–10225 (2014).
60. Pastrián, F. A. C. *et al.* Why Could the Nature of Surface Facets Lead to Differences in the Activity and Stability of Cu₂O-Based Electrocatalytic Sensors? *ACS Catal.* **8**, 6265–6272 (2018).
61. Siahrostami, S. *et al.* Enabling direct H₂O₂ production through rational

- electrocatalyst design. *Nat. Mater.* **12**, 1137–1143 (2013).
62. Kim, D., Resasco, J., Yu, Y., Asiri, A. M. & Yang, P. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold-copper bimetallic nanoparticles. *Nat. Commun.* **5**, 1–8 (2014).
63. Mayrhofer, K. J. J. *et al.* The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis. *J. Phys. Chem. B* **109**, 14433–14440 (2005).
64. Gilroy, K. D., Ruditskiy, A., Peng, H. C., Qin, D. & Xia, Y. Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications. *Chem. Rev.* **116**, 10414–10472 (2016).
65. Hu, Y., Wu, P., Yin, Y., Zhang, H. & Cai, C. Effects of structure, composition, and carbon support properties on the electrocatalytic activity of Pt-Ni-graphene nanocatalysts for the methanol oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **111–112**, 208–217 (2012).
66. Wang, J. L., Ando, R. A. & Camargo, P. H. C. Investigating the plasmon-mediated catalytic activity of agau nanoparticles as a function of composition: Are two metals better than one? *ACS Catal.* **4**, 3815–3819 (2014).
67. Aschauer, U., Pfenninger, R., Selbach, S. M., Grande, T. & Spaldin, N. A. Strain-controlled oxygen vacancy formation and ordering in CaMnO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 1–7 (2013).
68. Li, L. *et al.* Insight into the Effect of Oxygen Vacancy Concentration on the Catalytic Performance of MnO₂. *ACS Catal.* **5**, 4825–4832 (2015).
69. Carter, C. B. & Norton, M. G. Ceramic materials: Science and engineering. *Ceram. Mater. Sci. Eng.* 1–766 (2013) doi:10.1007/978-1-4614-3523-5.
70. Dhall, A. & Self, W. Cerium oxide nanoparticles: A brief review of their synthesis methods and biomedical applications. *Antioxidants* **7**, 1–13 (2018).
71. Nolan, M. Enhanced oxygen vacancy formation in ceria (111) and (110) surfaces doped with divalent cations. *J. Mater. Chem.* **21**, 9160–9168 (2011).
72. Nolan, M., Fearon, J. E. & Watson, G. W. Oxygen vacancy formation and

- migration in ceria. *Solid State Ionics* **177**, 3069–3074 (2006).
73. Down, C. & Uk, B. B. Monoxide. 977–978.
 74. Nolan, M., Parker, S. C. & Watson, G. W. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. *Surf. Sci.* **595**, 223–232 (2005).
 75. Wang, J. *et al.* Synergistic Effect between Metal-Nitrogen-Carbon Sheets and NiO Nanoparticles for Enhanced Electrochemical Water-Oxidation Performance. *Angew. Chemie* **127**, 10676–10680 (2015).
 76. Suchorski, Y. *et al.* The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during CO oxidation. *Nat. Mater.* **17**, 519–522 (2018).
 77. Tauster, S. J., Fung, S. C. & Garten, R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 170–175 (1978).
 78. Wu, P. *et al.* Harnessing strong metal–support interactions via a reverse route. *Nat. Commun.* **11**, 1–10 (2020).
 79. Sun, K., Kohyama, M., Tanaka, S. & Takeda, S. A study on the mechanism for H₂ dissociation on Au/TiO₂ catalysts. *J. Phys. Chem. C* **118**, 1611–1617 (2014).
 80. Dyrbeck, H., Hammer, N., Rønning, M. & Blekkan, E. A. Catalytic oxidation of hydrogen over Au/TiO₂ catalysts. *Top. Catal.* **45**, 21–24 (2007).
 81. Ta, N. *et al.* Stabilized gold nanoparticles on ceria nanorods by strong interfacial anchoring. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20585–20588 (2012).
 82. Longo, A. *et al.* Structure of the metal-support interface and oxidation state of gold nanoparticles supported on ceria. *J. Phys. Chem. C* **116**, 2960–2966 (2012).
 83. Andreeva, D. *et al.* Gold based catalysts on ceria and ceria-alumina for WGS reaction (WGS Gold catalysts). *Top. Catal.* **44**, 173–182 (2007).
 84. Song, W. & Hensen, E. J. M. Mechanistic Aspects of the Water – Gas Shift Reaction on Isolated and Clustered Au Atoms on CeO₂ (110): A Density Functional Theory Study. **2**, (2014).
 85. Wang, X. L. *et al.* Effect of Structural Evolution of Gold Species Supported on Ceria in Catalyzing CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **123**, 9001–9012

- (2019).
86. Odebunmi, E. O. & Owalude, S. O. Kinetic and thermodynamic studies of glucose oxidase catalysed oxidation reaction of glucose. *J. Appl. Sci. Environ. Manag. December* **11**, 95–100 (2007).
 87. Jobgen, W. S., Fried, S. K., Fu, W. J., Meininger, C. J. & Wu, G. Regulatory role for the arginine-nitric oxide pathway in metabolism of energy substrates. *J. Nutr. Biochem.* **17**, 571–588 (2006).
 88. Suntivich, J. *et al.* Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. *Nat. Chem.* **3**, 546–550 (2011).
 89. Neeft, J. P. A., Makkee, M. & Moulijn, J. A. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study. *Appl. Catal. B Environ.* **8**, 57–78 (1996).
 90. Dondoni, A. The emergence of thiol-ene coupling as a click process for materials and bioorganic chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 8995–8997 (2008).
 91. Hoyle, C. E., Lowe, A. B. & Bowman, C. N. Thiol-click chemistry: A multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1355–1387 (2010).
 92. Sprecher, M., Breslow, R., Uziel, O. & Link, T. M. Rapid Oxidation of Sulfides and Sulfoxides with Sodium Hypochlorite. *Org. Prep. Proced. Int.* **28**, 234–236 (1996).
 93. Fraile, J. M., García, J. I., Lázaro, B. & Mayoral, J. A. A mild, efficient and selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *Chem. Commun.* **2**, 1807–1808 (1998).
 94. Gregori, F. *et al.* Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using 30% aqueous hydrogen peroxide and silica-vanadia catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **286**, 124–127 (2008).
 95. Kulkarni, A. M., Desai, U. V., Pandit, K. S., Kulkarni, M. A. & Wadgaonkar, P. P. Nickel ferrite nanoparticles-hydrogen peroxide: A green catalyst-oxidant combination in chemoselective oxidation of thiols to disulfides and sulfides to sulfoxides. *RSC Adv.* **4**, 36702–36707 (2014).
 96. Yang, C. *et al.* Tetra-(tetraalkylammonium)octamolybdate catalysts for

- selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide. *Green Chem.* **11**, 1401–1405 (2009).
97. Yamaguchi, S., Suzuki, A., Togawa, M., Nishibori, M. & Yahiro, H. Selective Oxidation of Thioanisole with Hydrogen Peroxide using Copper Complexes Encapsulated in Zeolite: Formation of a Thermally Stable and Reactive Copper Hydroperoxo Species. *ACS Catal.* **8**, 2645–2650 (2018).
 98. Cruz, P., Fajardo, M., del Hierro, I. & Pérez, Y. Selective oxidation of thioanisole by titanium complexes immobilized on mesoporous silica nanoparticles: elucidating the environment of titanium(iv) species. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 620–633 (2019).
 99. Rodrigues, T. S. *et al.* Ni supported Ce_{0.9}Sm_{0.1}O₂- Δ nanowires: An efficient catalyst for ethanol steam reforming for hydrogen production. *Fuel* **237**, 1244–1253 (2019).
 100. Feng, Z. *et al.* Effect of CeO₂ morphologies on toluene catalytic combustion. *Catal. Today* **332**, 177–182 (2019).
 101. Liu, G. *et al.* Ambient Electrosynthesis of Ammonia on a Core–Shell-Structured Au@CeO₂ Catalyst: Contribution of Oxygen Vacancies in CeO₂. *Chem. – A Eur. J.* **25**, 5904–5911 (2019).
 102. Kong, J., Xiang, Z., Li, G. & An, T. Applied Catalysis B : Environmental Introduce oxygen vacancies into CeO₂ catalyst for enhanced coke resistance during photothermocatalytic oxidation of typical VOCs. *Appl. Catal. B Environ.* **269**, 118755 (2020).
 103. Guo, Z., Kang, X., Zheng, X., Huang, J. & Chen, S. PdCu alloy nanoparticles supported on CeO₂ nanorods: Enhanced electrocatalytic activity by synergy of compressive strain, PdO and oxygen vacancy. *J. Catal.* **374**, 101–109 (2019).
 104. Fiorenza, R., Bellardita, M., Palmisano, L. & Scirè, S. A comparison between photocatalytic and catalytic oxidation of 2-Propanol over Au/TiO₂–CeO₂ catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **415**, 56–64 (2016).
 105. Lee, Y. *et al.* Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle CeO₂- δ and Au-CeO₂- δ during CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12952–12955 (2011).
 106. da Silva, A. G. M. *et al.* Controlling Size, Morphology, and Surface

Composition of AgAu Nanodendrites in 15 s for Improved Environmental Catalysis under Low Metal Loadings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25624–25632 (2015).

107. da Silva, A. G. M. *et al.* Combining active phase and support optimization in MnO₂-Au nanoflowers: Enabling high activities towards green oxidations. *J. Colloid Interface Sci.* **530**, 282–291 (2018).
108. Kolobova, E. *et al.* Selective oxidation of n-octanol on unmodified and La-modified nanogold catalysts: Effect of metal content. *Catal. Today* **333**, 127–132 (2019).
109. Silva, A. G. M., Rodrigues, T. S., Dias, A., Fajardo, H. V & Godinho, M. Catalysis Science & Technology. 814–821 (2014) doi:10.1039/c3cy00788j.