

# **PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E O SEU SUPORTE EM CARBONO PARA APLICAÇÕES CATALÍTICAS**

**ANA SOFIA MELO LOPES DIAS**

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadoras:

Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro (IST)

Professora Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria (ISEL)

Júri:

Presidente: Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna (ISEL)

Vogais: Professora Doutora Luísa Margarida Dias Ribeiro de Sousa Martins (IST)

Professora Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria (ISEL)

**Lisboa**

**julho de 2021**



**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**

**Área Departamental de Engenharia Química**

**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS  
E O SEU SUPORTE EM CARBONO PARA  
APLICAÇÕES CATALÍTICAS**

**ANA SOFIA MELO LOPES DIAS**

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadoras:

Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro (IST)

Professora Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria (ISEL)

Júri:

Presidente: Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna (ISEL)

Vogais: Professora Doutora Luísa Margarida Dias Ribeiro de Sousa Martins (IST)

Professora Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria (ISEL)

**Lisboa**

**julho de 2021**



## AGRADECIMENTOS

Quero desde já agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que pudesse concluir esta etapa.

À Professora Elisabete Alegria agradeço o seu apoio e constante orientação, assim como todos os conhecimentos transmitidos, disponibilidade e paciência demonstrada ao longo deste percurso.

À Doutora Ana Ribeiro agradeço por toda a paciência, orientação e apoio no decorrer deste trabalho, bem como todos os conhecimentos transmitidos para a realização deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal, pelo suporte financeiro através do projeto PTDC/QUI-QIN/29778/2017.

Ao Mohamed Soliman agradeço o seu apoio, conhecimentos transmitidos que foram essenciais para a realização deste trabalho e em especial à sua paciência.

Aos meus amigos de faculdade agradeço o apoio e conselhos que me deram. Em especial ao Bruno Antunes pelo apoio e pela grande ajuda na realização da apresentação, à Catarina Henriques pela sua paciência e por toda a motivação e apoio que me deu, principalmente nos confinamentos e durante a fase final, ao Luís Correia agradeço o seu apoio e conhecimentos transmitidos ao longo deste percurso e à Rafaela Cabral, que esteve sempre presente e disposta para me ajudar com palavras motivacionais e de força para terminar esta fase. Agradeço também à Carina Pinto, Inês Santos, Gonçalo Catalão, Joana Brás e Sérgio Costa, por todas as palavras de motivação e pela paciência durante este percurso.

E finalmente agradeço à minha família, em especial aos meus pais por todo o apoio, incentivo, força e educação dadas ao longo da minha vida e por me terem proporcionado a possibilidade de ter uma vida académica, de forma a conseguir seguir os meus sonhos.



## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a produção de nanopartículas metálicas de prata e cobre suportadas em materiais de carbono provenientes de desperdícios da biomassa (borras de café) e a sua aplicação em reações catalíticas de oxidação ecossustentáveis de interesse industrial, o 1-feniletanol, álcool benzílico e tolueno e de redução de interesse industrial, o 4-nitrofenol.

Neste trabalho foram sintetizados dois compósitos de cobre/carbono com diferentes teores de metal (23 e 36% m/m) e dois compósitos de prata/carbono (9 e 16% m/m). O material de carbono é proveniente das borras de café tendo sido usado na preparação de vários compósitos. Os compósitos foram caracterizados por SEM e TEM, FT-IR ATR e ICP.

Para a oxidação peroxidativa dos álcoois foram estudados diferentes parâmetros, nomeadamente o tipo e quantidade de catalisador, a quantidade de oxidante (TBHP, aq. 70%), a temperatura e o tempo de reação. Na reação de oxidação peroxidativa do tolueno foi estudado o tipo ( $H_2O_2$  a 30% e TBHP a 70%) e a quantidade de oxidante, a temperatura e o tempo de reação.

Para a oxidação do álcool secundário, 1-feniletanol, o rendimento máximo, em 2 h, foi de 91,5%. Na oxidação peroxidativa do álcool primário, álcool benzílico, o rendimento máximo total, em 2 h, foi de 65,7% com uma seletividade em benzaldeído de 8,3%. Foram ainda estudados derivados do álcool benzílico nas melhores condições reacionais. Por último, na oxidação do tolueno, o rendimento máximo total foi de 55,6% com uma seletividade em benzaldeído de 10,8%.

Para a redução do 4-nitrofenol os parâmetros estudados foram a ordem de adição dos reagentes, o tipo e quantidade de catalisador, a concentração do substrato e a temperatura. O valor de conversão mais elevado e de constante de velocidade foram de 75,8% e  $0,521 \text{ min}^{-1}$ , respetivamente.

**Palavras-chave:** nanopartículas, cobre, prata, borras de café, carbono, oxidação, 1-feniletanol, álcool benzílico, tolueno, redução, 4-nitrofenol.



## ABSTRACT

This work aims to produce metallic silver and copper nanoparticles supported on carbon materials derived from biomass waste and their application in catalytic reactions of eco-sustainable oxidation of industrial interest, namely 1-phenylethanol, benzyl alcohol and toluene and reduction of industrial interest, 4-nitrophenol.

In this work, two copper/carbon composites with different metal contents (23 and 36% m/m) and two silver/carbon composites (9 and 16% m/m) were synthesized. The carbon material derived from coffee grounds, and several composites were prepared using carbon as support. The composites were characterized by SEM and TEM, FT-IR ATR and ICP.

For the peroxidative oxidation of alcohols, different parameters were studied, namely the type and amount of catalyst, the amount of oxidant (TBHP, aq. 70%), the temperature and the reaction time. For the peroxidative oxidation of toluene, the type (30% aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 70% aq. TBHP) and the amount of oxidant, the temperature and the reaction time were studied.

For the oxidation of the secondary alcohol, 1-phenylethanol, the maximum yield, in 2 h, was 91.5%. In the peroxidative oxidation of the primary alcohol, benzyl alcohol, the maximum total yield, in 2 h, was 65.7% with a selectivity on benzaldehyde of 8.3% and these reaction conditions served to study the effect of the substituents of this alcohol. Finally, in the oxidation of toluene, the maximum total yield was 55.6% whose selectivity in benzaldehyde was 10.8%.

For the reduction of 4-nitrophenol the parameters studied were the order of addition of the reactants, the type and amount of catalyst, the concentration of the substrate and the temperature. The highest conversion value and rate constant were 75.8% and 0.521 min<sup>-1</sup>, respectively.

**Keywords:** nanoparticles, copper, silver, coffee grounds, carbon, oxidation, 1-phenylethanol, benzyl alcohol, toluene, reduction, 4-nitrophenol.



## DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Dias, Ana S. M. L., Gonçalves, Catarina B. B. B., Ribeiro, Ana Paula C., Alegria, Elisabete C. B. A., Oliveira-Silva, Rui P., Pombeiro, Armando J. L. *Synthesis and Characterization of Carbon Dots*. 1st CQE Days Meeting: 44 Years Connecting People and Chemistry, 30 e 31 de maio de **2019**, *poster presentation*.

Silva, Marta D., Rosa, Teresa S. C., Ribeiro, Ana Paula C., Alegria, Elisabete C. B. A., Dias, Ana S. M. L., Gonçalves, Catarina B. B. B., Oliveira-Silva, Rui P., Pombeiro, Armando J. L., *Carbon dots for different metals detection*. 1st CQE Days Meeting: 44 Years Connecting People and Chemistry, 30 e 31 de maio de **2019**, *poster presentation*.

Dias, Ana, Alegria, Elisabete C. B., Ribeiro, Ana P. C. *Metal Nanoparticles Supported on Biomass for Catalytic Applications*, CQE Days 2020, 28 e 29 de maio de **2020**, *online poster presentation*.

Dias, Ana, Ribeiro, Ana, Pombeiro, Armando, Alegria, Elisabete. *Copper Nanoparticles Supported on Coffee Biomass for the Catalytic Oxidation of 1-Phenylethanol*, Fórum de Engenharia Química e Biológica 21 – ISEL, 11 a 13 de maio de **2021**, *online poster presentation*.



---

## GLOSSÁRIO, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

### A

---

AC	carvão/carbono ativado
ACN	acetonitrilo
AgNPs	nanopartículas de prata
AP	aminofenol
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>

### B

---

BET	análise de área superficial Brunauer-Emmett-Teller
-----	----------------------------------------------------

### C

---

ca.	<i>circa</i> (origem do Latim, cerca de)
c.d.o.	comprimento de onda
CuNPs	nanopartículas de cobre
CVD	deposição química de vapor

### D

---

d	duplete
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida

### E

---

<i>et al.</i>	<i>et alia</i> (origem do Latim, referência a outros)
---------------	-------------------------------------------------------

### F

---

FT-IR ATR	espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier com a reflexão total atenuada
-----------	--------------------------------------------------------------------------------------------

### G

---

GAC	carvão ativado granular
GC	cromatografia gasosa

### I

---

ICP	espectrometria de emissão atômica por plasma acoplada indutivamente
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

**M**

---

MNPs	nanopartículas metálicas
------	--------------------------

**N**

---

NP	nitrofenol
NPs	nanopartículas

**P**

---

PAC	carvão ativado em pó
PVD	deposição física de vapor
ppm	partes por milhão

**R**

---

RMN	ressonância magnética nuclear
-----	-------------------------------

**S**

---

s	singuleto
SEM	microscopia eletrónica de varrimento

**T**

---

t.a.	temperatura ambiente
TBHP	hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo ( <i>t</i> -BuOOH)
TEM	microscopia eletrónica de transmissão
TOF	<i>turnover frequency</i>
TON	<i>turnover number</i>

**U**

---

u.a.	unidade arbitrária
------	--------------------

**V**

---

VOCs	compostos orgânicos voláteis
------	------------------------------

**X**

---

XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X
XRD	espectroscopia por difração de raio-X de pós

**Símbolos**

---

$\delta$	desvio químico
----------	----------------

## ÍNDICE

Agradecimentos .....	I
Resumo .....	III
Abstract .....	V
Divulgação Científica.....	VII
Glossário, Símbolos e Abreviaturas .....	IX
Índice.....	XI
Índice de Figuras.....	XV
Índice de Tabelas.....	XIX
I. Introdução .....	1
I.1. Química Verde.....	3
I.2. Produção de Nanopartículas Metálicas .....	6
I.2.1. Nanopartículas Metálicas .....	6
I.2.2. Métodos de Produção de Nanopartículas Metálicas.....	6
I.2.3. Nanopartículas de Cobre.....	9
I.2.4. Nanopartículas de Prata .....	10
I.3. Produção de Suportes Catalíticos a partir da Biomassa .....	10
I.3.1. Carbono Ativado.....	10
I.3.2. Biomassa.....	13
I.3.3. Café .....	14
I.4. Reações de Oxidação .....	14
I.4.1. Oxidação de Álcoois.....	15
I.4.1.1. Oxidação de um Álcool Secundário.....	15
I.4.1.2. Oxidação de um Álcool Primário.....	16
I.4.2. Oxidação do Tolueno.....	17
I.5. Reação de Redução.....	18
I.5.1. Redução do 4-Nitrofenol.....	18
II. Síntese e Caracterizações .....	21
II.1. Síntese dos Catalisadores.....	23
II.2. Análise de Microscopia de Varrimento (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	24

---

II.3. Análise de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplada Indutivamente (ICP).....	26
II.4. Análise de Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier com a Reflexão Total Atenuada (FT-IR ATR).....	27
III. Estudos Catalíticos.....	29
III.1. Reações de Oxidação.....	31
III.1.1. Oxidação Peroxidativa de um Álcool Secundário (1-Feniletanol).....	31
III.1.1.1. Efeito do tipo de catalisador.....	31
III.1.1.2. Efeito da quantidade de catalisador.....	33
III.1.1.3. Efeito da quantidade de oxidante.....	35
III.1.1.4. Efeito da temperatura.....	37
III.1.1.5. Efeito do tempo.....	39
III.1.1.6. Reação de Oxidação na Presença de Difenilamina ((C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH) e na Presença de Triclorobromometano (CCl <sub>3</sub> Br).....	41
III.1.2. Oxidação Peroxidativa de um Álcool Primário (Álcool Benzílico).....	42
III.1.2.1. Efeito do tipo de catalisador.....	43
III.1.2.2. Efeito da quantidade de catalisador.....	46
III.1.2.3. Efeito da quantidade de oxidante.....	49
III.1.2.4. Efeito da temperatura.....	53
III.1.2.5. Efeito do tempo.....	57
III.1.2.6. Oxidação peroxidativa dos derivados do álcool benzílico.....	62
III.1.2.7. Reação de oxidação na presença de difenilamina ((C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH) e na presença de triclorobromometano (CCl <sub>3</sub> Br).....	63
III.1.3. Oxidação Peroxidativa do Tolueno.....	65
III.1.3.1. Efeito do tipo de oxidante.....	66
III.1.3.2. Efeito da quantidade de oxidante.....	69
III.1.3.3. Efeito da temperatura.....	72
III.1.3.4. Efeito da presença de solvente.....	75
III.1.3.5. Efeito do tempo.....	78
III.1.3.6. Reação de oxidação na presença de difenilamina ((C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH) e na presença de triclorobromometano (CCl <sub>3</sub> Br).....	81
III.2. Reações de Redução.....	83
III.2.1. Redução do 4-Nitrofenol.....	83

---

III.2.1.1.	Efeito do tipo de catalisador.....	84
III.2.1.2.	Efeito da quantidade de catalisador.....	87
III.2.1.3.	Efeito da ordem de adição dos componentes (sequência) .....	89
III.2.1.4.	Efeito da concentração do 4-nitrofenol .....	92
III.2.1.5.	Efeito da temperatura .....	93
IV.	Procedimentos Experimentais .....	95
IV.1.	Considerações Gerais .....	97
IV.2.	Preparação dos Catalisadores .....	98
IV.3.	Reações de Oxidação .....	101
IV.3.1.	1-Feniletanol.....	101
IV.3.2.	Álcool Benzílico .....	101
IV.3.3.	Tolueno.....	101
IV.4.	Reação de Redução.....	102
IV.4.1.	4-Nitrofenol .....	102
V.	Conclusões e Perspetivas Futuras .....	103
VI.	Bibliografia.....	107
Anexos	.....	119
Anexo I.	Cálculo do rendimento de um produto, através do GC, e do total, seletividade, TON e TOF.....	121
Anexo II	Espetros de $^1\text{H}$ RMN do 4-nitro álcool benzílico e 4-nitrobenzaldeído e cálculo do rendimento através do $^1\text{H}$ RMN .....	123



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 - Os 12 princípios da química verde.....	4
Figura I.2 - Esquema de produção de nanopartículas através do método de <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> . ...	7
Figura I.3 - Esquema representativa do metal no suporte de carbono.....	11
Figura I.4 - Representação das mudanças estruturais que ocorrem durante o tratamento térmico de um carbono grafitizável. ....	13
Figura I.5 - Esquema reacional da oxidação do álcool secundário, 1-feniletanol.....	15
Figura I.6 - Esquema reacional da oxidação do álcool primário, álcool benzílico.....	16
Figura I.7 - Esquema reacional da oxidação do tolueno. ....	17
Figura I.8 - Esquema reacional da redução do 4-nitrofenol.....	18
Figura I.9 - Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood da redução do 4-nitrofenol. ....	19
Figura II.1 - Imagens SEM da borra do café (a) e do carvão ativado (b).....	24
Figura II.2 - Imagens SEM dos catalisadores AgC1 (a), AgC2 (c), CuC1 (e) e CuC2 (g) e imagens BSE dos catalisadores AgC1 (b), AgC2 (d), CuC1 (f) e CuC2 (h).....	25
Figura II.3 - Imagens TEM dos catalisadores AgC2 (a) e CuC2 (b).....	26
Figura II.4 - Espectro de FT-IR ATR dos compósitos de prata, AgC1 (a) e AgC2 (b), e dos compósitos de cobre, CuC1 (c) e CuC2 (d).....	28
Figura III.1 - Esquema reacional para a oxidação peroxidativa do álcool secundário 1-feniletanol. ....	31
Figura III.2 - Estudo do efeito do tipo de catalisador na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 2 h.....	33
Figura III.3 - Estudo do efeito da quantidade de catalisador na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 2 h.....	35
Figura III.4 - Estudo do efeito da quantidade de oxidante na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mg de compósito de cobre, 100 °C, 2 h. ....	37
Figura III.5 - Estudo da temperatura na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mg de compósito de cobre, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h.....	39
Figura III.6 - Estudo do tempo na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mg de compósito de cobre CuC1, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C.....	40
Figura III.7 - Valores de rendimento para as reações realizadas com difenilamina, triclorobrometano ou na ausência destes. Condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol, 20 mg de compósito de cobre CuC1, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 1 h.....	41
Figura III.8 - Esquema reacional para a oxidação peroxidativa do álcool primário álcool benzílico. ....	42
Figura III.9 - Estudo do efeito do tipo de catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 2 h.....	45
Figura III.10 - Estudo do efeito da quantidade de catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 2 h.....	48

Figura III.11 - Estudo do efeito da quantidade de oxidante na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 100 °C, 2 h. ....	52
Figura III.12 - Estudo da temperatura na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 10 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h. ....	56
Figura III.13 - Estudo do tempo na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C. ....	61
Figura III.14 - Esquema reacional para a oxidação peroxidativa dos derivados do álcool benzílico. ...	62
Figura III.15 - Valores de rendimento para as reações realizadas com difenilamina, triclorobrometano ou na ausência destes. Condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico, 10 mg de composto de cobre CuC1, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (aq. 70%), 100 °C, 1 h. ....	64
Figura III.16 - Esquema reacional para a oxidação peroxidativa do tolueno. ....	65
Figura III.17 - Estudo do tipo de oxidante na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 10 mmol de oxidante, 80 °C, 3 mL de solvente, 24 h. ....	68
Figura III.18 - Estudo da quantidade de oxidante na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, oxidante = <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 80 °C, 3 mL de solvente, 24 h. ....	71
Figura III.19 - Estudo da temperatura na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 20mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 3 mL de solvente, 24 h. ....	74
Figura III.20 - Estudo da presença de solvente na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 80 °C, 24 h. ....	77
Figura III.21 - Estudo do efeito do tempo na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 80 °C, 24 h. ....	80
Figura III.22 - Valores de rendimento para as reações realizadas com difenilamina, triclorobrometano ou na ausência destes. Condições reacionais: 5 mmol de tolueno, 20 mg de composto de cobre CuC1, 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%), 3 mL de acetonitrilo, 80 °C, 4 h. ....	81
Figura III.23 - Esquema reacional para a redução do 4-nitrofenol. ....	83
Figura III.24 - Exemplo do espectro da absorvância em função do tempo obtido para o composto de prata AgC1 para a sequência 1. Condições reacionais: [4-NP] = 10 <sup>-4</sup> M, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,1 M, 10 mg de composto AgC1, t.a. ....	85
Figura III.25 - Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para os compostos de prata, AgC1 e AgC2, para a sequência 1. Condições reacionais: [4-NP] = 10 <sup>-4</sup> M, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,1 M, 10 mg de catalisador, t.a., Sequência 1 = adição do 4-NP + NaBH <sub>4</sub> + catalisador. ....	87

---

Figura III.26 – Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2. Condições reacionais: [4-NP] = $10^{-4}$ M, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,1 M, t.a., Sequência 1 = adição do 4-NP + NaBH <sub>4</sub> + catalisador. ....	89
Figura III.27 – Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para o catalisador AgC1, para as sequências 1 e 2. Condições reacionais: [4-NP] = $10^{-4}$ M, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,1 M, 8,1 μmol de catalisador, t.a. ....	91
Figura III.28 – Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, com o aumento da concentração. Condições reacionais: 8,1 μmol de catalisador, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,1 M, t.a., Sequência 1 = adição de 4-NP+ NaBH <sub>4</sub> + catalisador. ....	93
Figura III.29 - Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para o catalisador de prata, AgC2, com o aumento da temperatura. Condições reacionais: 8,1 μmol de catalisador AgC2, [4-NP] = $1 \times 10^{-4}$ M, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,1 M, Sequência 1 = adição de 4-NP + NaBH <sub>4</sub> + catalisador.....	94
Figura IV.1 - Esquema da preparação do suporte em carbono, C. ....	98
Figura IV.2 - Esquema da preparação dos compósitos de cobre, CuC1 e CuC2, e de prata, AgC1 e AgC2. ....	99
Figura IV.3 – Suporte em carbono e catalisadores após o tratamento térmico. ....	100



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 - Valores teóricos e obtidos por ICP para os catalisadores de prata e cobre. ....	26
Tabela III.1 - Influência do tipo de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. ...	32
Tabela III.2 - Influência da quantidade de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. ....	34
Tabela III.3 - Influência da quantidade de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. ....	36
Tabela III.4 - Influência da temperatura com 10 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. ....	38
Tabela III.5 - Influência do tempo na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. ....	39
Tabela III.6 - Influência do tipo de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	44
Tabela III.7 - Influência da quantidade de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	47
Tabela III.8 - Influência da quantidade de oxidante com 10 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	50
Tabela III.9 - Influência da quantidade de oxidante com 20 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	51
Tabela III.10 - Influência da temperatura com 10 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	54
Tabela III.11 - Influência da temperatura com 20 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	55
Tabela III.12 - Influência do tempo com 5 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%) na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	58
Tabela III.13 - Influência do tempo com 10 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%) na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	59
Tabela III.14 - Influência do tempo com 20 mmol de <i>t</i> -BuOOH (sol. aq. 70%) e 100 °C na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	60
Tabela III.15 – Estudo efetuado na reação de oxidação peroxidativa para os substituintes do álcool benzílico. ....	63
Tabela III.16 - Influência do tipo de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ....	67
Tabela III.17 - Influência da quantidade de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ....	70
Tabela III.18 - Influência da temperatura na reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ....	73
Tabela III.19 - Influência da presença de solvente na reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ....	76
Tabela III.20 - Influência do tempo na reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ....	79
Tabela III.21 - Influência do tipo de catalisador para a conversão na reação de redução do 4-nitrofenol. ....	85
Tabela III.22 - Influência do tipo de catalisador na reação de redução do 4 nitrofenol. ....	86
Tabela III.23 - Influência da quantidade de catalisador na reação de redução do 4 nitrofenol. ....	88

Tabela III.24 - Influência da ordem de adição dos componentes para a conversão na reação de redução do 4 nitrofenol.....	90
Tabela III.25 - Influência da ordem de adição dos componentes para a constante de velocidade e fator de correlação na reação de redução do 4 nitrofenol. ....	91
Tabela III.26 - Influência da concentração de 4-NP na reação de redução do 4 nitrofenol. ....	92
Tabela III.27 - Influência da temperatura na reação de redução do 4 nitrofenol. ....	94

## I. INTRODUÇÃO



## I.1. Química Verde

Devido ao progresso acelerado da ciência e da tecnologia em meados do século XX, houve um desenvolvimento significativo na economia e uma melhoria do nível de vida nas zonas mais desenvolvidas do mundo.<sup>1</sup> No entanto, o desenvolvimento da economia resultou numa degradação ambiental considerável, manifestada no agravamento das alterações climáticas, nomeadamente no aparecimento de muitos cursos de água poluídos em todo o mundo, florestas deterioradas pela ação de fenómenos como as chuvas ácidas, buracos na camada de ozono que ameaçam a superfície terrestre e os seus habitantes, devido à acumulação de poluentes orgânicos derivados de produtos químicos na biosfera prejudiciais para o ambiente e para a saúde humana.<sup>1,2</sup>

Esta situação fez com que a comunidade global começasse a procurar soluções para balancear o uso dos recursos naturais, o crescimento da economia e a conservação ambiental e assim, as novas leis e regulamentações passaram a incorporar a proteção dos ecossistemas de substâncias químicas prejudiciais.<sup>1</sup>

Os princípios de química verde foram introduzidos em 1998 por Paul Anastas e John Warner<sup>1,3</sup> e defendem a redução ou remoção de substâncias prejudiciais ou perigosas dos processos de síntese, produção e aplicação de produtos químicos,<sup>4</sup> de modo a que o uso de substâncias perigosas para a saúde humana e para o ambiente seja reduzido ou eliminado.<sup>1</sup> Estes conceitos permitem assim aos cientistas e engenheiros proteger as pessoas e o planeta, bem como beneficiar a economia ao encontrarem formas criativas e inovadoras de reduzir os desperdícios, conservar energia, encontrar opções para as substâncias perigosas, desenvolver processos químicos e produtos “amigos do ambiente” de forma a prevenir a poluição e ter em atenção o fim de vida destes e a forma como são descartados.<sup>2</sup> Estes princípios são os seguintes (Figura I.1):<sup>1-4</sup>


 <b>1. Prevenção</b> <p>“É melhor prevenir a formação de resíduos do que tratar e limpar após a sua formação.”</p>	 <b>2. Economia de átomos</b> <p>“Métodos sintéticos devem ser projetados de forma a maximizar a incorporação de todos os materiais utilizados durante o processo no produto final.”</p>
 <b>3. Sínteses químicas menos perigosas</b> <p>“Sempre que praticável, os métodos sintéticos devem ser concebidos para utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e para o ambiente.”</p>	 <b>4. Produção de produtos químicos mais seguros</b> <p>“Os produtos químicos devem ser desenvolvidos de forma a preservar a eficácia da sua função e ao mesmo tempo minimizar a sua toxicidade.”</p>
 <b>5. Solventes auxiliares mais seguros</b> <p>“O uso de substâncias auxiliares, como solventes, agentes de separação, entre outros, deve ser tornado desnecessário sempre que possível e inócuo quando utilizado.”</p>	 <b>6. Síntese de eficiência energética</b> <p>“As necessidades energéticas dos processos químicos devem ser reconhecidas e minimizadas pelos seus impactes ambientais e económicos. Se for possível, os métodos sintéticos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambiente.”</p>
 <b>7. Uso de matérias-primas renováveis</b> <p>“A matéria-prima deve ser renovável em vez de não renovável sempre que seja tecnicamente e economicamente viável.”</p>	 <b>8. Redução de derivados</b> <p>“Derivatização desnecessária (grupos de bloqueio, proteção/desproteção, modificação temporária de processos físicos/químicos) devem ser evitados sempre que possível.”</p>
 <b>9. Catálise</b> <p>“Reagentes catalíticos (quanto mais seletivos possíveis) são superiores a reagentes estequiométricos.”</p>	 <b>10. Síntese de degradação (Biodegradação)</b> <p>“Os produtos químicos devem ser sintetizados de forma que no fim da sua função não persistam no ambiente e se decomponham em produtos de degradação inócuos.”</p>
 <b>11. Prevenção e análise da poluição em tempo real</b> <p>“Metodologias analíticas precisam de ser mais desenvolvidas para permitir a monitorização e controlo em tempo real do processo antes da formação de substâncias perigosas.”</p>	 <b>12. Química mais segura para a prevenção de acidentes</b> <p>“Os reagentes, e as formas destes, usados ao longo do processo químico devem ser escolhidos de modo a minimizar o potencial para acidentes químicos, como libertações, explosões e fogos.”</p>

Figura I.1 - Os 12 princípios da química verde.

---

Desde a publicação destes princípios até aos dias de hoje novas técnicas foram desenvolvidas e novos campos tecnológicos, como a nanotecnologia começaram a florescer e a criar novas oportunidades para resolver algumas das situações menos “verdes” existentes, no entanto, não existem apenas pontos positivos. Até há pouco tempo, os desenvolvimentos da nanotecnologia não tinham em consideração o seu efeito na saúde humana e a sua degradação no ambiente, não havendo regulamentações específicas para as nanopartículas exceto para os materiais de partida na sua produção. Existe alguma dificuldade na criação destas regulamentações uma vez que as propriedades físico-químicas dos nanomateriais variam em função do seu tamanho, forma e características de superfície.<sup>5</sup>

Recentemente, o desenvolvimento de métodos eficientes “verdes” para a síntese de nanopartículas tornou-se bastante importante para os investigadores,<sup>6</sup> e assim a síntese de nanopartículas metálicas está a tornar-se mais limpa por recorrer a materiais de partida não tóxicos e ambientalmente aceitáveis.<sup>7</sup> É importante mencionar também que as nanopartículas feitas a partir de tecnologia verde são muito superiores em vários aspetos às fabricadas com métodos químicos e físicos, como por exemplo as técnicas verdes eliminam a utilização de químicos caros e consomem menos energia.<sup>4,8</sup>

Além da síntese, outra área que beneficiou com o surgimento dos 12 princípios foi a catálise. Os processos catalíticos surgiram na época da revolução industrial e desde essa época têm continuamente sido melhorados face aos novos desafios que surgem na sociedade. Existem diversos tipos de catálise, sendo que uma delas é a catálise heterogénea, que pode ser definida como aquela que ocorre quando o sistema apresenta mais de uma fase, ou seja, os reagentes e os produtos encontram-se num estado físico diferente do estado físico do catalisador. Por sua vez, a ação de um catalisador é basicamente acelerar o desenvolvimento de uma determinada reação. Isso é possível porque o catalisador muda o mecanismo com que a reação se processa, levando a um “caminho alternativo” que exige uma menor energia de ativação para que a reação inicie e atinja o complexo ativado. Assim, neste trabalho, a catálise heterogénea foi utilizada e o catalisador produzido é uma junção de nanopartícula metálica com um suporte à base de carbono obtido por biomassa.

## I.2. Produção de Nanopartículas Metálicas

### I.2.1. Nanopartículas Metálicas

A nanotecnologia, definida como o controlo a três dimensões de estruturas moleculares para criar materiais e dispositivos com precisão molecular, coopera com diversos campos da ciência.<sup>9</sup>

As nanopartículas (NPs) são partículas cujo tamanho está compreendido entre 1 e 100 nm<sup>10</sup> e nos dias de hoje, têm sido utilizadas em diferentes áreas, como por exemplo na biologia molecular, física, química orgânica e inorgânica, medicina e ciência dos materiais.<sup>10</sup>

As nanopartículas metálicas (MNPs) têm despertado crescente interesse devido às suas propriedades química e físicas únicas, como por exemplo o tamanho uniforme, estabilidade, morfologia e maior área superficial devido ao menor tamanho da partícula, exigindo menor quantidade de catalisador metálico e aumentando a atividade catalítica devido ao facto de existirem maiores interações com as moléculas de substrato, e às suas aplicações em várias áreas como na catálise, biossensores, cosméticos, eletrónicos e na administração de medicamentos.<sup>11-16</sup> Para além destas aplicações, as MNPs apresentam elevado potencial como agentes microbianos, sendo utilizadas em dispositivos médicos, tratamento de águas residuais, embalagens de alimentos, têxteis sintéticos e odontologia.<sup>17-21</sup> Em relação à nanocatálise, espera-se que as NPs metálicas apresentem os benefícios de catalisadores homogéneos e heterogéneos, nomeadamente alta eficiência e seletividade, assim como reciclabilidade.<sup>22,23</sup>

Os nanomateriais metálicos são geralmente monometálicos ou bimetálicos. As NPs monometálicas são compostas por apenas um tipo de metal com propriedades físicas e químicas distintas e podem ser sintetizados por diferentes métodos. Em geral, são utilizados para várias aplicações incluindo em catálise.<sup>9</sup> Em relação às NPs bimetálicas, estas são formadas através da combinação de dois tipos diferentes de metais e podem ter várias morfologias e estruturas e, na última década as NPs bimetálicas têm recebido particular atenção em diferentes domínios tecnológicos e de investigação devido às propriedades óticas, eletrónicas e magnéticas únicas e também às propriedades catalíticas que são bastante diferentes das NPs monometálicas, uma vez que existe uma sinergia entre os dois metais.<sup>9,24</sup>

### I.2.2. Métodos de Produção de Nanopartículas Metálicas

De uma forma geral, os métodos de preparação de nanopartículas metálicas podem classificar-se em duas categorias, *top-down* e *bottom-up* (Figura I.2).<sup>10,25</sup> A grande diferença entre estes dois métodos é o material de partida utilizado na preparação das NPs. O método *top-down* consiste em reduzir materiais sólidos de maiores dimensões, normalmente microestruturas, em nanopartículas, através de processos químicos, físicos ou mecânicos.<sup>25</sup> Por outro lado, o método *bottom-up* tem como materiais de partida átomos ou moléculas que reagem através de processos químicos ou físicos até se formarem nanopartículas.<sup>25</sup>

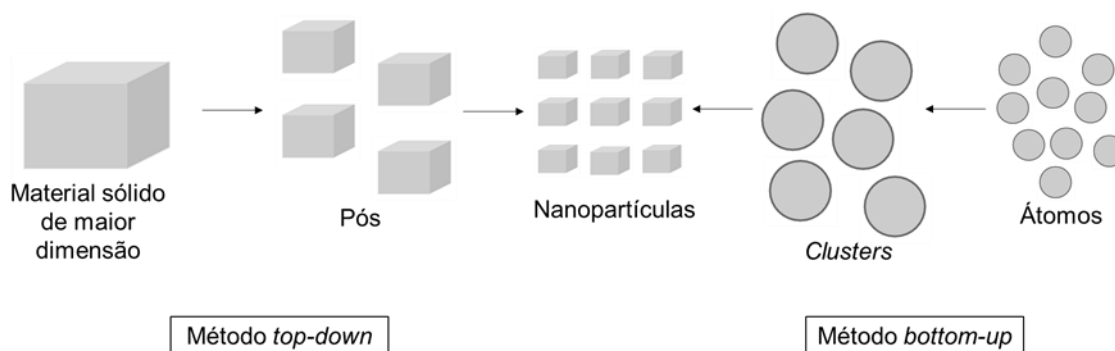


Figura I.2 - Esquema de produção de nanopartículas através do método de *top-down* e *bottom-up*.

O método *top-down* inclui processos como moagem mecânica, ablação por laser e pulverização,<sup>10</sup> e apesar destes processos serem fáceis de executar, este método não é adequado para a preparação de partículas de tamanho muito reduzido, nomeadamente abaixo dos 200 nm.<sup>10</sup>

Em relação ao processo de moagem mecânica este encontra-se dividido em duas partes, a moagem por esferas e o método mecanoquímico.<sup>10</sup>

O princípio de funcionamento da moagem por esferas é basicamente a redução da dimensão das partículas por moagem, sendo este um processo mecânico.<sup>26</sup> Este método é útil quando queremos obter pós finos com propriedades físicas superiores aos materiais tradicionais e,<sup>26</sup> como vantagem adicional certas propriedades relacionadas com o tamanho podem ser seleccionadas.<sup>26</sup> Por outro lado, este método necessita de mais energia que os métodos tradicionais, normalmente tem um extenso período de tempo de moagem, o pó pode ficar contaminado devido às bolas de metal.<sup>10</sup>

O método de síntese mecanoquímica baseia-se na deformação repetida, pulverização e sintetização da mistura dos reagentes através de um processo mecânico.<sup>27</sup> Várias reações químicas ocorrem na interface entre o substrato e o reagente, o que faz com que este processo possa ocorrer a baixas temperaturas, não exigindo a aplicação de uma fonte de calor externa.<sup>27</sup> No entanto, para a formação de partículas de tamanho inferior a 20 nm é necessário um longo período de moagem.<sup>28</sup> É de notar que este método pode utilizar os equipamentos utilizados no processo de moagem por esferas, como por exemplo o *ball milling*, no entanto com este método ocorre em simultâneo uma reação química, enquanto que no método de moagem por esferas, esta não acontece.

O método *bottom-up* inclui métodos no estado sólido, líquido e gasoso e métodos biológicos.<sup>10</sup>

O método em estado sólido incluiu a deposição física de vapor (PVD) e a deposição química de vapor (CVD).<sup>10</sup>

No método PVD, o material é depositado sobre uma superfície quer como uma película fina quer como nanopartículas. A técnica de vácuo altamente controlada, como a evaporação térmica e deposição pulverizada, provoca a vaporização do material, que condensa num substrato.<sup>29</sup> Este método de formação de películas finas de metais é bastante simples,<sup>10</sup> no entanto é dispendioso, gera pouca

quantidade de material e para uma implementação bem sucedida a nível industrial é necessário um elevado rendimento a baixo custo.<sup>10</sup>

Para o método CVD, a película fina do material alvo é depositada sobre uma superfície através de uma reação química de moléculas gasosas que contêm átomos para a formação desta película.<sup>30</sup> O material alvo é libertado sob a forma de uma molécula volátil e funciona como precursor onde de seguida ocorrem uma série de reações químicas entre este e a superfície do substrato para produzir uma película fina.<sup>30</sup> Neste método as propriedades das partículas das nanoestruturas podem ser controladas, como a morfologia da superfície e a estrutura cristalina, este método apresenta uma elevada durabilidade da película e é fácil aumentar a escala.<sup>10,31,32</sup> É necessário ter-se cuidado pois há possibilidade de riscos químicos devido a precursores de gases tóxicos, corrosivos e explosivos e além disso, a deposição de materiais multicomponentes é difícil.<sup>10,31</sup>

Dentro dos métodos em estado líquido encontram-se os métodos sol-gel e o hidrotérmico.<sup>10</sup>

Inicialmente no método sol-gel, é preparada uma solução homogénea de um ou mais alcóxidos selecionados e é adicionado um catalisador para iniciar a reação a um pH controlado. A formação de sol-gel envolve quatro etapas principais, hidrólise, condensação, crescimento das partículas e aglomeração destas.<sup>10</sup> É possível controlar a morfologia e o tamanho das partículas através de uma monitorização sistemática dos parâmetros da reação.<sup>33</sup>

O método hidrotérmico baseia-se na reação dos vapores de uma solução aquosa com um material sólido a alta pressão e temperatura, conduzindo à deposição de pequenas partículas. Neste método os cátions precipitam em forma de hidróxido polimérico e, estes hidróxidos ficam desidratados acelerando assim a formação da estrutura cristalina do óxido metálico.<sup>28</sup> Este processo permite a preparação de nanopartículas com o tamanho e forma desejadas<sup>28</sup> e pode formar-se também pó bem cristalizado.<sup>10</sup> No entanto, estes processos são difíceis de controlar<sup>10</sup> e há limitações quanto à fiabilidade e reprodutibilidade.<sup>28</sup>

Os métodos em estado gasoso são todos de pirólise, quer seja através de uma chama, *spray* ou laser.<sup>10</sup> Em relação à pirólise de chama, as nanoestruturas formam-se por meio de pulverização direta de um precursor líquido em chama. Este método é o mais eficaz para materiais de partida menos voláteis, pois estes materiais podem ser dissolvidos em solventes orgânicos ou até mesmo em água.<sup>10,34</sup>

Os métodos biológicos são métodos de síntese verde e envolvem a aplicação de diferentes microrganismos e as suas enzimas, produtos isolados de plantas e extratos de plantas para a preparação de nanopartículas.<sup>10</sup> Os microrganismos podem ser bactérias, fungos, algas e leveduras.<sup>10</sup> Estes métodos têm inúmeras vantagens em relação aos métodos físicos e químicos uma vez que são métodos rentáveis, “amigos” do ambiente e facilmente escaláveis para a produção em grande escala, além disso, estes métodos não envolvem o uso de altas pressões, energia e temperaturas e produtos químicos tóxicos.<sup>35</sup>

Neste trabalho o método utilizado foi o método *top-down* onde se optou pela moagem combinada com técnicas mais tradicionais para a síntese dos compósitos com potencial atividade catalítica. A sua caracterização e aplicação em reações catalisadas com interesse industrial e/ou farmacêutico está em

linha com a necessidade de melhorar os processos existentes e assim conseguir uma química mais “verde”. Optou-se por utilizar metais com reconhecida atividade catalítica nas áreas de aplicação selecionadas e assim, os metais selecionados para produzirmos as nanopartículas foram o cobre e a prata. O método final utilizado para a sua produção e suporte foi desenvolvido durante este trabalho e assim é original, ao momento da escrita desta tese.

### **I.2.3. Nanopartículas de Cobre**

Os metais de transição têm sido associados à prosperidade das civilizações humanas através do seu uso em aplicações medicinais e joalheira.<sup>36</sup> O cobre é um dos materiais mais usados no mundo e tem grande significância em todas as indústrias particularmente no sector elétrico devido ao seu baixo custo,<sup>37</sup> elevada resistência à corrosão, alta condutividade térmica e elétrica e devido ao facto de ser dúctil.<sup>38,39</sup>

A síntese de nanopartículas de cobre (CuNPs) tem atraído bastante interesse devido à sua elevada estabilidade, importantes propriedades catalíticas, excelente condutividade elétrica e custo reduzido.<sup>40–42</sup> As nanoestruturas de cobre têm sido aplicadas em sistemas de transferência de calor,<sup>43</sup> sistemas antimicrobianos,<sup>44</sup> sensores<sup>45</sup> e sistemas catalíticos.<sup>46</sup>

Na síntese de CuNPs é muito importante controlar a morfologia, bem como o tamanho e a forma das nanopartículas. Para esta síntese existem vários métodos químicos e físicos conhecidos. Os métodos físicos, como a ablação por laser e o mecânico (*ball milling*), são processos relativamente complexos e requerem equipamento e tecnologia sofisticados enquanto que os métodos químicos, como a redução química, microemulsões, decomposição térmica e a síntese eletroquímica são bastante utilizados devido à sua facilidade de controlo, ao facto de serem fáceis de operar e produzirem partículas de elevada pureza.<sup>47</sup>

No método da redução química, os sais de cobre podem ser reduzidos recorrendo a agentes redutores, como por exemplo o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ),<sup>48</sup> e sendo possível controlar o tamanho e morfologia das nanopartícula.<sup>49</sup> O método de decomposição térmica ocorre dentro de um equipamento, como a autoclave, onde se consegue controlar a pressão e temperatura, de forma a manter as temperaturas acima dos pontos de ebulição dos solventes.<sup>49</sup> Caso o solvente escolhido seja a água, este método é denominado de processo hidrotérmico.<sup>50</sup> A síntese eletroquímica ocorre através da passagem de corrente elétrica entre dois eléctrodos, sendo que um é de cobre, separados por um eletrólito e os sais de cobre depositam-se no eléctrodo de cobre formando nanopartículas.<sup>49</sup>

### **I.2.4. Nanopartículas de Prata**

A prata tem muitos usos na indústria moderna, no entanto já é utilizada desde as civilizações antigas. Este metal nobre é maleável, dúctil, resiliente, antibacteriano e bom condutor.<sup>51</sup>

A formação de nanopartículas de prata (AgNPs) tem despertado interesse devido às suas aplicações em catálise,<sup>52</sup> pela sua atividade antimicrobiana,<sup>53</sup> na tecnologia de limpeza de águas,<sup>54</sup> entre outras.<sup>55</sup> Os principais métodos de síntese destas nanopartículas são a evaporação-condensação, ablação por laser e irradiação elétrica.<sup>51</sup> Como métodos químicos, utilizam-se mais uma vez o método de redução química, microemulsões e a técnica assistida por micro-ondas.

Para a síntese de AgNPs através do método de redução química, em conformidade com a síntese para a produção de CuNPs, são usados diversos agentes redutores, como o NaBH<sub>4</sub> e a dimetilformamida (DMF) para a redução de íons prata (Ag<sup>+</sup>) em soluções aquosas ou não aquosas.<sup>51</sup> A técnica assistida por micro-ondas permite acelerar reações químicas de horas ou dias para minutos, originando assim resultados rápidos, para além disso a irradiação por micro-ondas promove um aquecimento uniforme na preparação de NPs metálicas e auxilia na síntese destes materiais sem haver agregação.<sup>51</sup>

## **I.3. Produção de Suportes Catalíticos a partir da Biomassa**

A aplicação de nanomateriais sólidos como suportes para espécies ativas, que são normalmente usadas como catalisadores homogêneos, é uma estratégia promissora para reduzir o custo do processo catalítico, uma vez que aparece como solução possível para a separação do catalisador e posterior aplicação em ciclos sucessivos, bem como, permite aumentar a área de superfície e consequentemente permitir maior dispersão dos centros ativos e promover o contacto com as moléculas do substrato. Neste sentido as propriedades físico-químicas do suporte são fundamentais no momento da sua escolha.<sup>56-59</sup>

Os materiais à base de carbono têm sido utilizados em grande escala para várias aplicações como suportes ou catalisadores devido à sua elevada estabilidade em meios agressivos nomeadamente básicos ou ácidos, assim como pela sua elevada área de superfície e resistência mecânica, entre outros.<sup>60-64</sup> No último século, os materiais de carbono com a grafite, diamante, fibras de carbono e carvão/carbono ativado (AC) têm proporcionado um grande desenvolvimento para a sociedade humana, em termos de energia, tecnológicos e ambientais.<sup>65</sup>

### **I.3.1. Carbono Ativado**

O carbono ativado é definido como “um material poroso proveniente da carbonização e ativação de matrizes que apresentam alto teor de carbono amorfo” e que tem como características básicas o elevado grau de porosidade e a elevada área superficial.<sup>66</sup> A composição elementar de um AC médio é geralmente igual a 88% de C, 6-7% de O, 1% de S, 0,5% de H com vestígios de cinzas orgânicas, em que esta última juntamente com todas as espécies químicas não carbonosas eventualmente presentes, devem ser removidas do substrato carbonáceo para melhorar as suas características.<sup>67</sup>

Existem três propriedades fundamentais que determinam o uso do carvão ativado:

- O tamanho e distribuição do tamanho das partículas, que definem o estado de agregação e consequentemente, a dispersão e a condutividade elétrica do material;<sup>67</sup>
- A porosidade e distribuição dos poros, que definem a viscosidade e propriedades adsorventes;<sup>68</sup>
- A presença de características de superfície, que afetam a molhabilidade, viscosidade, condutividade elétrica e propriedades de adsorção.<sup>68</sup>

Este material à base de carbono tem sido utilizado em conjunto com vários metais de transição, com o objetivo de maximizar a dispersão do metal e por conseguinte dos centros ativos assim como potencializar a sua reutilização.<sup>69-74</sup>

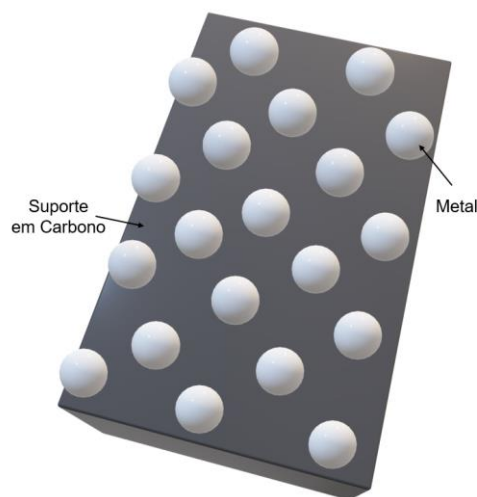


Figura I.3 - Esquema representativa do metal no suporte de carbono.

O AC pode ser usado em soluções líquidas para a preparação de bebidas alcoólicas, descoloração de óleos e gorduras, purificação de compostos químicos ou enzimas, descafeinação do café e recuperação de ouro, destilação de combustíveis e cosméticos. Na fase gasosa existem aplicações na recuperação de solventes orgânicos ou purificação do biogás. Para além destas aplicações, também é utilizado para aplicações veterinárias, corretivo de solos e para a remoção de agrotóxicos. Comercialmente o carvão ativado encontra-se disponível em pó e em grãos.<sup>67</sup>

O carvão ativado em pó (PAC) consiste em partículas trituradas de tal forma que 95-100% destas passam por uma peneira de 0,297 nm, de acordo com a American Water Works Association (AWWA),<sup>75</sup> ou por uma peneira de 0,177 nm de acordo com a American Society for Testing Materials (ASTM).<sup>76</sup> Geralmente, o PAC é produzido a partir de madeira na forma de serradura e a sua regeneração pode ser difícil, uma vez que as espécies químicas adsorvidas devem ser separadas antes da reutilização.<sup>77</sup>

O carvão ativado granular (GAC) é encontrado na forma de grãos de carvão triturado e também pode ser preparado a partir da granulação de pós com ligantes ou com derivados de alcatrão.<sup>78</sup> As partículas do GAC têm uma faixa de tamanhos compreendida entre 0,2 e 5 nm e são usadas nos processos de

purificação de água potável e águas residuais. A área superficial do GAC varia entre os 500 e 1500 m<sup>2</sup>/g e os volumes dos poros variam entre 0,7 e 1,8 cm<sup>3</sup>/g.<sup>67</sup>

Como dito anteriormente, uma das características principais do carbono ativado é a porosidade e, de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) pode haver:<sup>79</sup>

- Microporos, que têm uma dimensão inferior a 2 nm e o seu volume varia entre 0,15 a 0,70 m<sup>3</sup>/g. A adsorção destes materiais ocorre por enchimento de volume e não por condensação capilar e, a sua área de superfície específica ocupa cerca de 95% da área de superfície total do carvão ativado.

- Mesoporos, também chamados de “poros de transição”, com dimensões efetivas entre 2 e 50 nm, com um volume variável entre 0,1 e 0,2 cm<sup>3</sup>/g e onde a área de superfície não excede os 5% da área superficial do carbono ativado. A presença destes materiais garante uma condensação capilar do adsorvente e a formação de um adsorvato liquefeito na superfície dos próprios poros.

- Macroporos, que têm uma dimensão superior a 50 nm mas não são considerados importantes para o processo de absorção pois a sua contribuição na superfície do adsorvato é muito pequena e não ultrapassa os 0,5 m<sup>2</sup>/g, no entanto garante acesso a meso e microporos.

Todos os poros têm dois tipos de superfície, a superfície interna, S<sub>i</sub>, e uma superfície externa, S<sub>e</sub>, sendo que esta última representa as “paredes” dos poros e tem uma área de várias centenas de m<sup>2</sup>/g de carvão. A diferença entre a área superficial interna e a área superficial externa está na energia de adsorção. Esta energia diminui rapidamente com o aumento da largura dos poros.<sup>80</sup> Nos microporos, a largura do poro, L, é muito pequena, o que faz com que a área seja muito superior à área dos mesoporos ou macroporos.<sup>67</sup>

Diferentes modelos têm sido apresentados a fim de descrever a rede e a porosidade da estrutura do carbono ativado. Em relação à porosidade, tem origem no processo de carbonização através da remoção de compostos voláteis, que origina um esqueleto no qual os átomos de carbono se ligam e que corresponde à situação de energia mínima em relação à temperatura. Este esqueleto, pode conter anéis com 5, 6 e 7 átomos de carbono, que podem não se encontrar em camadas planas, e quanto maior a quantidade de carbono, mais estável é a estrutura formada (Figura I.4). Através da observação por microscópio eletrónico, vários modelos foram desenvolvidos que mostram que a morfologia depende da temperatura, como mostrado na Figura I.4.<sup>68</sup>

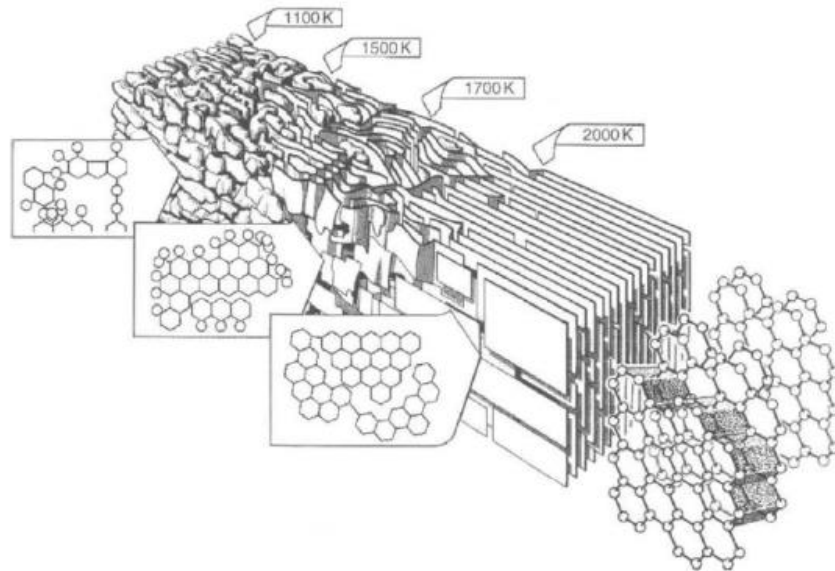


Figura I.4 - Representação das mudanças estruturais que ocorrem durante o tratamento térmico de um carbono grafitizável.<sup>68</sup>

### I.3.2. Biomassa

A biomassa proveniente da fotossíntese de dióxido de carbono, água e luz solar é a fonte de carbono renovável mais rica na natureza. De acordo com estatísticas, a produção global de biomassa anual é de ca. de 146 mil milhões de toneladas, sendo que é produzido 20 mil milhões de toneladas de carbono. Por outro lado, a biomassa é também produzida em grandes quantidades como subproduto de indústrias, agrícola e silvícola, como fermentação de bioetanol, fabrico de pasta e papel, plantação de cereais e mineração florestal. É estimado que aproximadamente 30 mil milhões de toneladas de desperdícios de biomassa são gerados todos os anos pela produção agrícola, e que a indústria da pasta e papel atinge os 70 milhões de toneladas. Devido à produção destes desperdícios de biomassa natural, que gera não só um problema de recursos, mas também um urgente problema ambiental é necessário desenvolver e utilizar estas grandes quantidades de biomassa.<sup>65</sup>

Hoje em dia, os investigadores sugerem que as aplicações mais promissoras para estes desperdícios sejam a preparação de biocombustíveis e químicos. A biomassa pode ser transformada em combustíveis gasosos ou líquidos a partir vários métodos, como a gasificação, pirólise, digestão anaeróbia, fermentação e transesterificação. Também pode ser utilizado como combustível sólido para arder diretamente e originar calor e potência. A partir da biomassa pode-se obter metano, etanol, gás de síntese rico em hidrogénio, benzeno e fenol, assim como os seus derivados.<sup>65,81</sup>

Ao mesmo tempo, a biomassa pode funcionar como fonte de materiais de carbono como o carvão vegetal e AC, entre outros. Derivado da elevada procura de novos materiais de carbono, os investigadores fizeram grandes esforços para a preparação destes materiais a partir de biomassa com excelentes propriedades, como elevada condutividade térmica e elétrica e boa estabilidade química e ambiental. No entanto, ainda é complicado preparar estes materiais, uma vez que a biomassa

apresenta uma estrutura tridimensional complexa, ligações químicas fortes e um elevado conteúdo em oxigénio. Contudo, a biomassa é a única fonte de carbono renovável no mundo e, o desenvolvimento dos materiais de carbono a partir da biomassa irá contribuir bastante para o progresso de outras energias renováveis como a energia eólica e solar.<sup>65</sup> Para além disto, a utilização de desperdícios da biomassa para a síntese de catalisadores irá reduzir o custo dos materiais de partida para a produção de catalisadores, mas serve também para a eliminação destes resíduos produzidos pelas atividades agrícolas, industriais e humanas.<sup>82</sup>

### **I.3.3. Café**

A planta do café é um arbusto com diversas variedades conhecidas, mas apenas três das setes espécies de café são cultivadas, a *coffea arabica* que representa 75% da produção mundial, a *coffea canephora*, cujo nome comercial é robusta, representa 25% desta produção e a *coffea liberica* que representa menos de 1%. Estas espécies diferem no conteúdo da cafeína e na adaptabilidade a climas diferentes dos de origem. O grão de café provém das sementes de frutos avermelhados, dos quais o pericarpo mais externo e a casca são totalmente removidos e pode ser utilizado cru ou torrado e interno ou picado. O café é composto por vários elementos, sendo os maioritários os lípidos, proteínas, carboidratos e melanoidinas, e a cafeína também presente representa entre 1 a 2% (para as duas espécies de café mais cultivadas) destes elementos.<sup>83</sup>

O café é o segundo material comercial mais trocado em todo o mundo a seguir ao petróleo e após a produção do café são originadas borras de café em quantidades enormes que correspondem a 8 milhões de toneladas todos os anos e que iam em grande parte para aterros.<sup>84</sup> No entanto, os resíduos produzidos por um processo industrial podem ser utilizados como precursores para outro e assim estes resíduos começaram a ser utilizados em processos de biodiesel, biogás, fontes de energia renovável, para aumentar a fertilidade do solo, para extrair compostos orgânicos de valor acrescentado e têm sido estudados devido à suas propriedades antioxidantes, uma vez que as borras de café têm mais propriedades antioxidantes que os próprios grãos de café.<sup>84-87</sup>

## **I.4. Reações de Oxidação**

As reações de oxidação são o segundo maior processo da indústria química, a seguir à polimerização, sendo responsáveis por 30% da produção desta indústria e, as reações de oxidação seletivas, ou seja, com um produto específico, têm um papel importante nesta indústria, no entanto, ainda é necessário que as reações sejam mais seletivas, de forma a evitar produtos secundários, e que sejam criados novos processos de oxidação que satisfaçam os princípios de química verde.<sup>88</sup>

### I.4.1. Oxidação de Álcoois

A oxidação parcial dos álcoois pode originar produtos de valor acrescentado, uma vez que produtos como os aldeídos (para álcoois primários), cetonas (para álcoois secundários) e ácidos carboxílicos (produtos secundários dos álcoois primários) podem ser utilizados nas indústrias farmacêuticas, agroquímicas e de perfumaria, e posteriormente ser utilizados noutros processos.<sup>89-91</sup>

Em geral os álcoois são relativamente baratos e não tóxicos, e para além disso são fáceis de armazenar, transportar e dissolver, o que fez com que em 2019 a estimativa para o mercado global de álcool fosse ca. de 108 mil milhões de euros.<sup>89,91-94</sup>

#### I.4.1.1. Oxidação de um Álcool Secundário

O álcool secundário estudado neste trabalho foi o 1-feniletanol ( $C_8H_{10}O$ ) (Figura I.5), de onde se obtém como produto uma cetona, a acetofenona ( $C_6H_5COCH_3$ ).

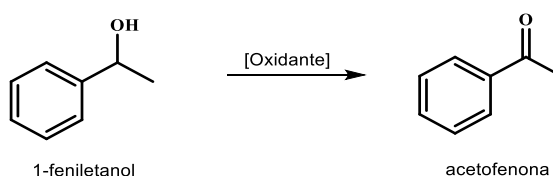


Figura I.5 - Esquema reacional da oxidação do álcool secundário, 1-feniletanol.

O 1-feniletanol é um álcool aromático que apresenta elevada reatividade e tem como produto principal uma cetona simples, que contém um grupo aromático e um grupo alifático, a acetofenona.<sup>95,96</sup> A oxidação deste álcool secundário encontra-se bastante estudada, quer em catálise homogénea quer em catálise heterogénea, no entanto, a reação em condições homogéneas apresenta algumas desvantagens, como por exemplo a impossibilidade de reciclagem do catalisador, sendo mais proveitoso o uso de compósitos heterogéneos.<sup>95</sup> A eliminação de resíduos prejudiciais para o ambiente e para a saúde humana é um tema muito importante e para tal, devem ser desenvolvidos processos de oxidação catalítica que envolvam o uso de oxidantes verdes, como o peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e o hidroperóxido de terc-butil (TBHP), uma vez que os produtos obtidos por estes são a água e o terc-butanol.<sup>97,98</sup>

A acetofenona é um líquido incolor, cujo odor é doce e penetrante e já foi utilizada como material de partida na síntese de gás lacrimogénico<sup>96</sup> e hoje em dia, tem várias aplicações como a sua utilização como material de partida na indústria de corantes, perfumes e farmacêutica.<sup>97,99</sup> Este produto é solúvel em benzeno e clorofórmio.<sup>96</sup>

O aumento da procura no mercado da acetofenona está previsto chegar aos 233 milhões de euros em 2026 e deve-se às suas múltiplas aplicações como ingrediente de fragâncias na comida e bebidas, o facto de ser utilizado como solvente no fabrico de medicamentos devido ao seu efeito calmante, detergentes, sabonetes, loções, cremes, tabaco e pastilhas elásticas e é ainda um precursor importante

para as resinas.<sup>95,100–102</sup> Esta cetona também se encontra presente na maçã, couve-flor, queijo, banana, damasco e na carne bovina.<sup>100,101</sup>

#### I.4.1.2. Oxidação de um Álcool Primário

Neste trabalho o álcool primário estudado foi o álcool benzílico ( $C_7H_8O$ ) que teve como produto pretendido o benzaldeído ( $C_7H_6O$ ) e como produto secundário o ácido benzóico ( $C_7H_6O_2$ ), sendo o esquema reacional para esta oxidação o representado na Figura I.6.

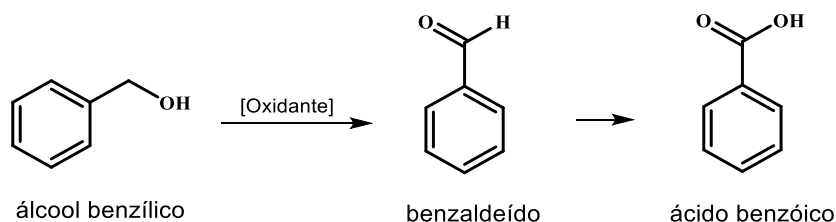


Figura I.6 - Esquema reacional da oxidação do álcool primário, álcool benzílico.

O álcool benzílico é utilizado como um solvente de uso geral para tintas, ceras, polimentos e corantes e, tem vindo a crescer na indústria farmacêutica.<sup>103</sup> Este álcool primário tem uma variedade de reações, que dependem da natureza do catalisador e das condições reacionais, sendo as principais a oxidação parcial em benzaldeído e ácido benzóico.<sup>104</sup>

A oxidação do álcool benzílico a nível industrial é limitada, uma vez que apresenta problemas sérios, relacionadas com o custo, pós-tratamento, recuperação e reciclagem de catalisadores homogêneos e poluição ambiental. Desta forma, nos últimos anos têm sido exploradas formas de tornar esta reação mais “amiga” do ambiente e tem sido testado o uso de catalisadores metálicos suportados, como por exemplo nanopartículas metálicas, uma vez que a oxidação com metais nobres é um processo dispendioso, tem sido investigada a possibilidade de utilização de nanopartículas de cobre suportadas.<sup>105,106</sup>

Atualmente o benzaldeído, ou seja, produto de elevado interesse, tem sido produzido por oxidação em fase gasosa do tolueno e por oxidação em fase líquida do álcool benzílico, quer a nível industrial, quer a nível laboratorial, no entanto, estas oxidações levam à geração de quantidades enormes de subprodutos, que são difíceis de separar e são seletivamente pobres, no produto de interesse.<sup>107</sup>

Este aldeído apresenta-se como um líquido incolor com um agradável aroma a amêndoa e pode ser encontrado naturalmente em vários frutos, como amêndoa, cereja e damascos.<sup>108</sup> O benzaldeído é uma das moléculas aromáticas mais importantes, pois têm uma elevada gama de aplicações comerciais, como a indústria cosmética, farmacêutica, perfumaria e alimentar, pois é utilizado como um aditivo alimentar.<sup>104,107</sup> Estima-se que a procura em benzaldeído chegue aos 231 milhões de euros em 2022.<sup>108</sup>

## I.4.2. Oxidação do Tolueno

Por fim, foi estudada a oxidação do tolueno ( $C_7H_8$ ) que teve como principais produtos o álcool benzílico ( $C_7H_8O$ ), o benzaldeído ( $C_7H_6O$ ), o ácido benzóico ( $C_7H_6O_2$ ) e os isómeros de cresol (*orto*-, *meta*- e *para*-). O esquema reacional para esta reação encontra-se presente na Figura I.7.

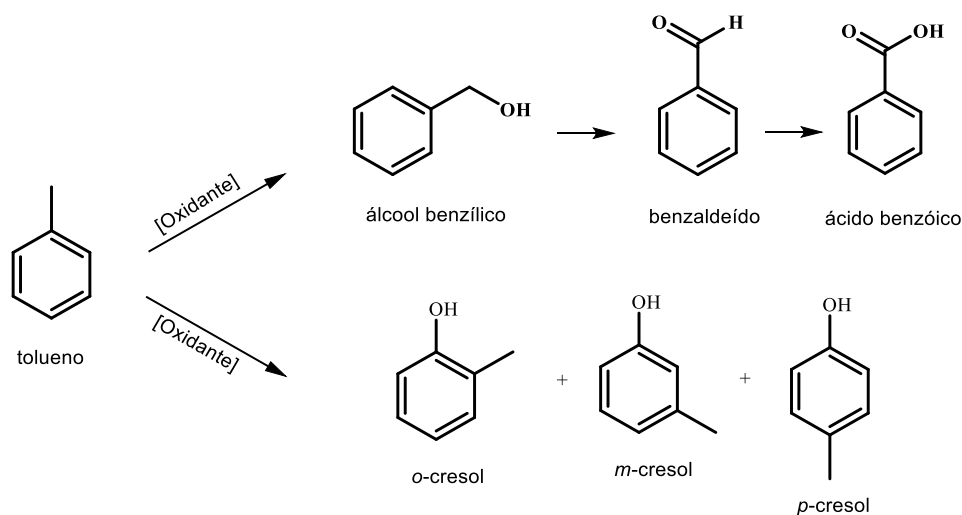


Figura I.7 - Esquema reacional da oxidação do tolueno.

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são dos principais poluidores atmosféricos e a sua libertação na atmosfera provoca problemas a nível de saúde pública, ambiental e nas estruturas das construções.<sup>109</sup> Os VOCs são maioritariamente emitidos pela indústria e pelos escapes automóveis. Com as regulações para estes compostos mais restritas há uma necessidade urgente de desenvolver uma tecnologia para os remover. Várias técnicas foram desenvolvidas nas últimas décadas, como a adsorção, fotocatalise, filtração biológica e oxidação catalítica.<sup>110</sup> Entre estas, a oxidação catalítica é bastante utilizada para a remoção destes compostos orgânicos voláteis devido à sua eficiência energética e permite que os VOCs sejam totalmente oxidados a dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ), a temperaturas muito inferiores à oxidação térmica direta. Desta forma, a preparação dos catalisadores é bastante importante para estas oxidações.<sup>109,110</sup> Um dos componentes mais comuns quando se refere a remoção de VOCs é o tolueno, cuja maior fonte de emissão é a indústria petrolífera.<sup>109</sup>

A oxidação do tolueno é uma das transformações mais importante na síntese orgânica devido aos seus produtos, nomeadamente o álcool benzílico, benzaldeído e ácido benzóico. Normalmente esta oxidação é realizada em fase gasosa e em fase líquida, no entanto, a reação em fase gasosa necessita de temperaturas e pressões mais elevadas enquanto que a reação em fase líquida decorre em condições mais suaves.<sup>111</sup>

O tolueno é um líquido incolor, como um odor doce, inflamável e insolúvel em água, e é utilizado como aditivo na gasolina para aumentar o número de octanos, pinturas, óleos de aquecimento e espuma e estima-se que a procura no mercado em 2023 chegue aos 19 milhões de euros.<sup>112,113</sup>

## I.5. Reação de Redução

As MNPs têm sido utilizadas para degradar poluentes orgânicos, devido à elevada área superficial e à sua alta reatividade e por terem preços relativamente baixos, como os nitrofenóis e nitrobenzenos, entre outros que são encontrados normalmente em águas residuais, águas para consumo e águas subterrâneas. A presença de poluentes orgânicos tóxicos, como o 4-nitrofenol (4-NP) e corantes na água representa um problema bastante sério para a saúde humana, uma vez que a exposição a estes contaminantes por um curto período de tempo pode provocar irritações na pele e nos olhos, convulsões, inconsciência, confusão, tosse, náuseas, dores de cabeça e abdominal, vômitos e tonturas.<sup>114</sup>

### I.5.1. Redução do 4-Nitrofenol

A degradação ou remoção dos corantes e nitrofenóis de águas residuais tem sido bastante investigada para reduzir ou até mesmo eliminar os efeitos tóxicos destes contaminantes do ambiente. De entre os vários métodos de tratamento, a redução catalítica de nitrofenóis através do borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e MNPs tem recebido bastante atenção, uma vez que a reação é bem controlada na presença das nanopartículas metálicas, sem a formação de subprodutos e a análise cinética da taxa de reação em função da temperatura é facilmente monitorizada através da espectroscopia Ultravioleta/Visível, pois a presença de pontos isobésticos nos espetros obtidos em diferentes momentos fornece a prova clara que o 4-nitrofenol foi totalmente reduzido a 4-aminofenol (4-AP), sem a geração de produtos colaterais. Além disto, esta reação ocorre em condições suaves, isto é, à temperatura ambiente e usando água como solvente.<sup>114,115</sup>

Desta forma, na reação estudada para a redução deste poluente, 4-NP, foi utilizado o  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor, tendo como produto principal o 4-AP (Figura I.8).

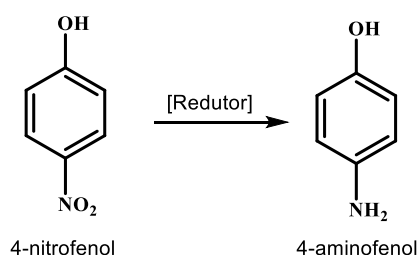


Figura I.8 - Esquema reacional da redução do 4-nitrofenol.

O 4-nitrofenol ou *p*-nitrofenol, é um contaminante em vários processos industriais, provenientes das indústrias de aço, borracha, eletrônicas, têxteis, explosivos e pesticidas.<sup>116</sup> Este composto também produzido por processos fotoquímicos quando o nitrobenzeno, tolueno e bromobenzeno reagem com óxidos nítricos presentes no ar e pela hidrólise e biodegradação de compostos de enxofre ou fósforo.<sup>116,117</sup>

A redução do 4-NP, que é um líquido incolor, consiste na conversão do grupo nitro-funcional em um grupo amina-funcional, produzindo assim o 4-AP, que é um líquido amarelo significativamente menos

tóxico e utilizado como precursor farmacêutico vital para drogas antipiréticas e analgésicas como o paracetamol (acetaminofenol) e acetanilida e é também usado como componente para outros processos industriais.<sup>115,118,119</sup>

Existem vários mecanismos propostos para a redução catalítica heterogênea do 4-nitrofenol, como o modelo de Langmuir-Hinshelwood, o modelo de Eley-Rideal, o modelo supercondutor e o modelo fotocatalítico. O modelo corroborado pelos pesquisadores é o modelo Langmuir-Hinshelwood, que propõe que ambos os reagentes que participam na reação catalítica devem ser adsorvidos pelo catalisador de maneira reversível antes que a reação ocorra e posteriormente, são desadsorvidos após a reação, ou seja, para esta reação o 4-NP seria adsorvido pelo catalisador, provavelmente através dos seus átomos de oxigênio no grupo nitro e, o borohidreto, do sal borohidreto de sódio, seria adsorvido no catalisador e a interação do borohidreto com o catalisador forneceria o hidrogênio necessário para que esta redução ocorresse.<sup>115,120</sup>

O mecanismo Langmuir-Hinshelwood proposto encontra-se então apresentado na Figura I.9 para melhor compreensão.

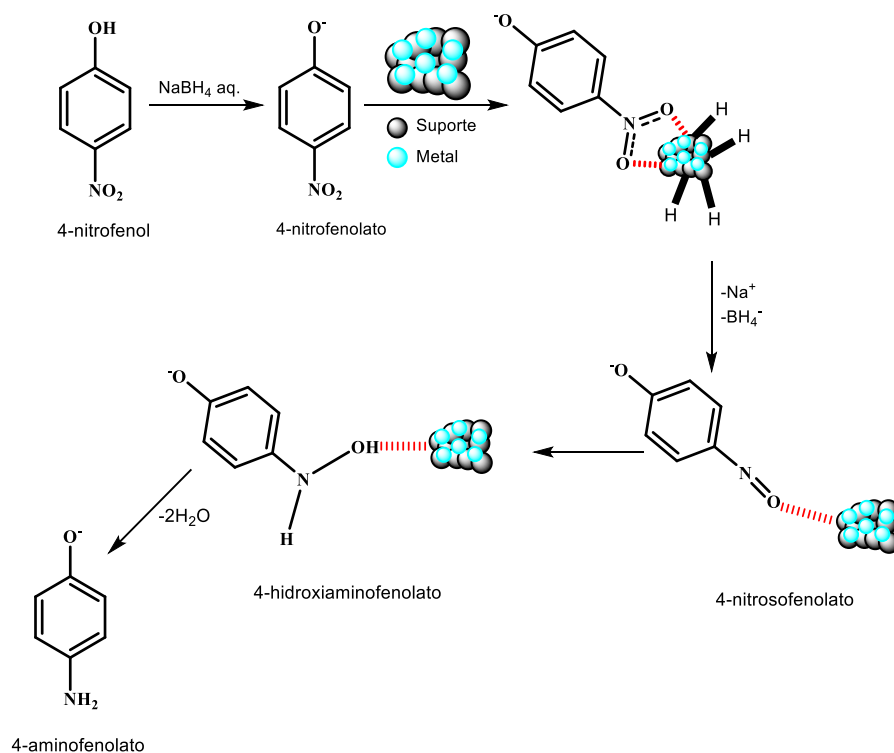


Figura I.9 - Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood da redução do 4-nitrofenol. (Adaptado de Wunder S. *et al.*<sup>115</sup> e Mogudi B. *et al.*<sup>120</sup>)



## **II. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES**



## II.1. Síntese dos Catalisadores

Foram sintetizados dois catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, e dois de cobre, CuC1 e CuC2, suportados em carbono obtido a partir de desperdícios do café, ou seja, café usado (borras), assim como apenas o suporte em carbono. Variou-se a percentagem de metal a suportar de forma a entender a sua atividade catalítica e como o suporte intervém/altera a reatividade do catalisador em solução.

Para tal, foram preparadas duas soluções, onde foram adicionadas borras de café, bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e de seguida filtrou-se. Não foram adicionados mais reagentes na primeira solução apenas filtrou-se de forma a obter-se apenas o sólido ficando esta apenas com o suporte em carbono (**C**). A segunda solução foi separada em dois copos volumétricos, onde no primeiro foi adicionado sulfato de cobre(II) ( $\text{CuSO}_4$ ), de modo a que a quantidade de carbono seja igual à de cobre (**CuC2**) e no segundo foi adicionado sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), de forma a ter-se 18% de prata (**AgC2**). Estas duas soluções ficaram a agitar à t.a. durante 24 h e foram filtradas de forma a obter-se apenas o sólido.

De seguida, preparou-se uma nova solução com borras de café,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e separou-se em dois copos volumétricos, onde novamente num adicionou-se  $\text{CuSO}_4$ , de modo que a quantidade de cobre no compósito fosse de 25% (**CuC1**) e no outro copo volumétrico,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  de forma a obter-se um compósito com 9% de prata (**AgC1**). Estas soluções ficaram também a agitar durante 24 h e foram por fim filtradas de forma a obter-se o sólido.

Por fim, o suporte em carbono **C** e os compósitos **AgC1**, **AgC2**, **CuC1** e **CuC2** foram para a mufla a 300 °C durante 1 h.

Os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, e de cobre, CuC1 e CuC2, foram caracterizados por diferentes métodos. Para definir a morfologia à superfície dos catalisadores, recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microscopia eletrónica de transmissão (TEM). De forma a determinar a quantidade de metal presente no suporte de carbono, foi feita espectrometria de emissão atómica por plasma acoplada indutivamente (ICP) e por último para entender melhor a estrutura foi feita a análise de espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier com a reflexão total atenuada (FT-IR ATR).

## II.2. Análise de Microscopia de Varrimento (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Foi realizada a análise SEM do café antes de ser convertido a carvão ativado e após a conversão, sem metal (Figura II.1). A conversão reduziu significativamente o tamanho das partículas e aumentou a porosidade da superfície. Estes dois parâmetros são dos mais importantes para a escolha do suporte e para a validação do método escolhido de produção do carvão ativado.

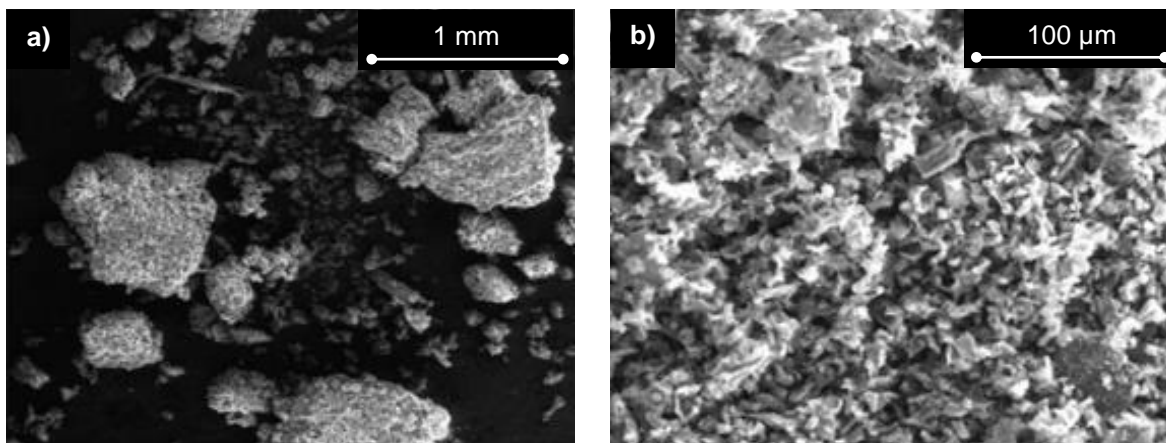


Figura II.1 - Imagens SEM da borra do café (a) e do carvão ativado (b).

A Figura II.2 mostra as imagens obtidas por SEM para os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, e cobre, CuC1 e CuC2. Os materiais produzidos mostram tamanhos micro e estruturas irregulares e no modo de elétrons retrodifundidos (BSE), conseguiu-se diferenciar os metais do suporte por contraste, sendo que os elementos com maior massa atômica, ou seja, os metais de prata e cobre em comparação com o carbono, apareceram mais brilhantes através deste método.

A Figura II.2 a) e b), correspondente ao catalisador AgC1, e c) e d), correspondente ao composto AgC2, apresentam formas semiesféricas para os metais de prata, enquanto que a Figura II.2 e) e f), correspondente ao composto CuC1, e g) e h), correspondente ao catalisador CuC2, apresentam uma forma granulada para os metais de cobre. Como foi possível verificar através destas imagens, os metais não formam um filme uniforme, mas sim zonas onde o metal se encontra e outras que apenas têm o suporte. Na síntese destes compostos existe um passo que é o aquecimento a 300 °C de modo a evaporar todos os contaminantes e ativar o metal, reduzindo o seu tamanho por ficar sem os contaminantes e resíduos da redução. Assim, o depósito de metal corresponde aos locais onde ele ficou depositado, enquanto os espaços com apenas o suporte eram os que tinham resíduos e que ficaram limpos depois do tratamento térmico.

Através das imagens TEM, para os compostos de cobre e prata com maior quantidade em metal (Figura II.3 a) e b)), verifica-se que a amostra de carbono tem demasiadas camadas para ser perceptível o tamanho das partículas.

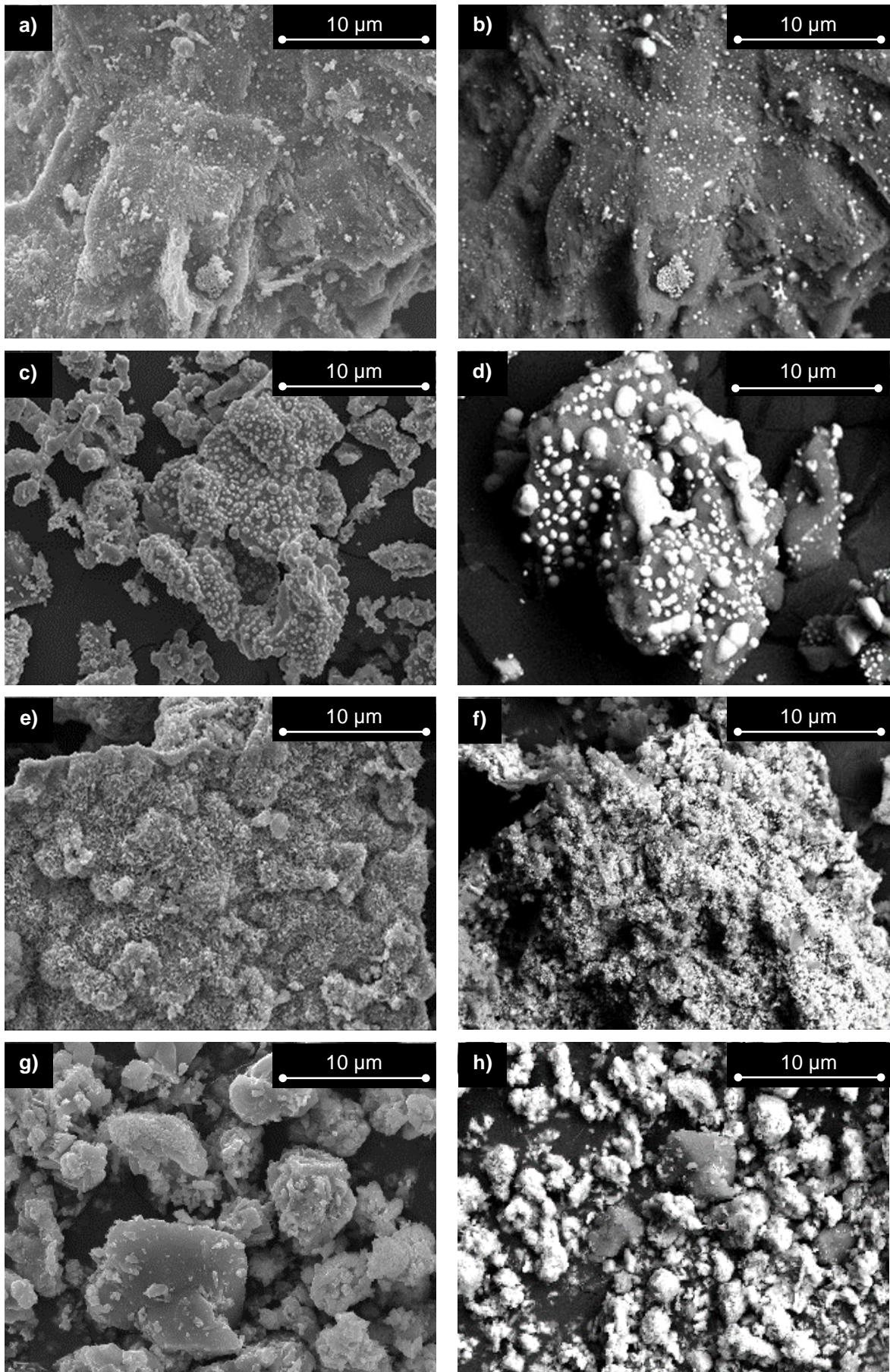


Figura II.2 - Imagens SEM dos catalisadores AgC1 (a), AgC2 (c), CuC1 (e) e CuC2 (g) e imagens BSE dos catalisadores AgC1 (b), AgC2 (d), CuC1 (f) e CuC2 (h).

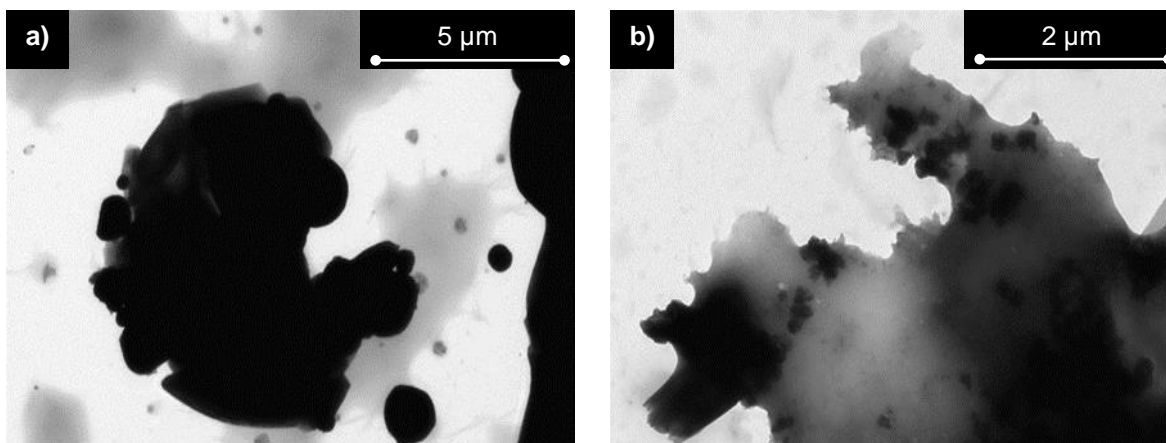


Figura II.3 - Imagens TEM dos catalisadores AgC2 (a) e CuC2 (b).

### II.3. Análise de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplada Indutivamente (ICP)

A Tabela II.1 mostra os valores teóricos esperados para os catalisadores de prata e cobre, quando se sintetizou estes compósitos, e os valores obtidos por ICP. Foi verificado que para ambos os compósitos de prata, AgC1 e AgC2, e para o compósito de cobre com menor quantidade de metal, CuC1, os valores obtidos nesta análise encontravam-se próximos dos valores esperados, enquanto o compósito CuC2 tinha uma diferença de ca. de 14%.

Tabela II.1 - Valores teóricos e obtidos por ICP para os catalisadores de prata e cobre.

Código	ICP (%)	
	Teórico	Obtido
AgC1	9,0	8,8
AgC2	18,0	15,6
CuC1	25,0	23,2
CuC2	50,0	35,7

## II.4. Análise de Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier com a Reflexão Total Atenuada (FT-IR ATR)

De seguida, encontra-se a caracterização feita por FT-IR ATR para os catalisadores de prata e de cobre. A Figura II.4 mostra os espectros obtidos por esta caracterização para os compósitos de prata, AgC1 (a) e AgC2 (b), e de cobre, CuC1 (c) e CuC2 (d).

A Figura II.4 a) mostra o espectro obtido para o catalisador AgC1 contendo menor quantidade de metal, onde foi possível observar uma banda a  $3485\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao grupo hidroxilo, OH, a  $1428\text{ cm}^{-1}$  obteve-se a banda característica da ligação C-H, aos  $1107\text{ cm}^{-1}$  foi possível observar a banda característica da ligação C=O e por fim aos  $611\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda do grupo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).<sup>121-123</sup>

Através da Figura II.4 b), foi possível observar para o catalisador AgC2, apenas duas bandas, uma a  $1066\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação C=O e aos  $608\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda característica do grupo sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ .<sup>121-123</sup>

De seguida, para o compósito de cobre CuC1, a Figura II.4 c) mostra o espectro obtido por FT-IR, onde foi possível observar uma banda a  $1442\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à ligação C-H, uma banda a  $1107\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação C=O e aos  $619\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao grupo sulfato.<sup>121-123</sup>

Por último para esta caracterização, a Figura II.4 d) mostra o espectro para o catalisador CuC2, onde se pode ver uma banda a  $1101\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à ligação C=O, a  $876$  e  $477\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda característica da ligação Cu-O e aos  $600\text{ cm}^{-1}$  verificou-se a banda característica do grupo sulfato.<sup>121-123</sup>

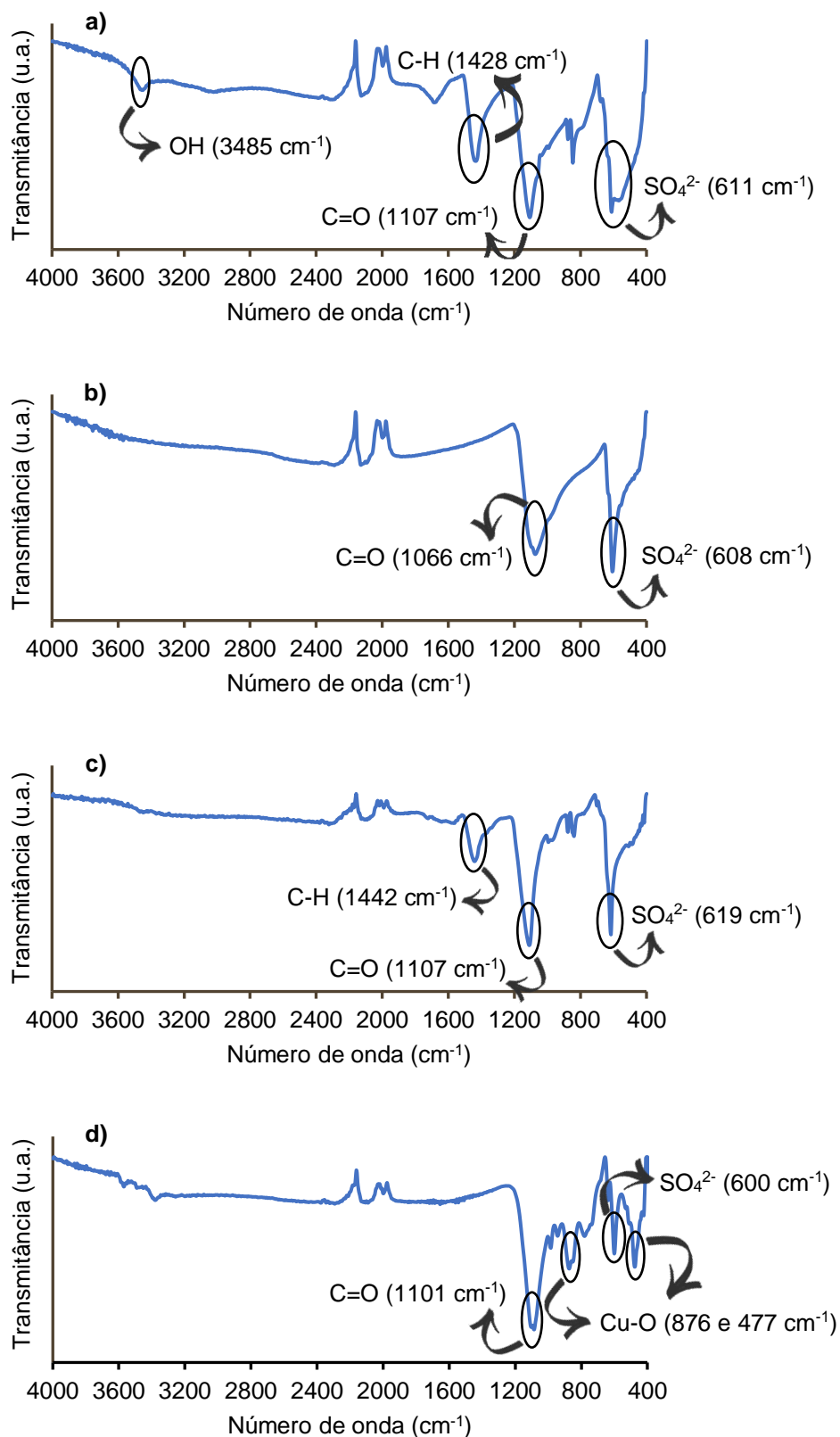


Figura II.4 - Espectro de FT-IR ATR dos compósitos de prata, AgC1 (a) e AgC2 (b), e dos compósitos de cobre, CuC1 (c) e CuC2 (d).

### III. ESTUDOS CATALÍTICOS



### III.1. Reações de Oxidação

#### III.1.1. Oxidação Peroxidativa de um Álcool Secundário (1-Feniletanol)

Os compósitos de cobre, CuC1 e CuC2, e de prata, AgC1 e AgC2, descritos no capítulo II foram testados como catalisadores heterogêneos na oxidação peroxidativa de um álcool secundário. Para este trabalho foi selecionado o 1-feniletanol como substrato modelo que teve como único produto detetado a acetofenona (Figura III.1).

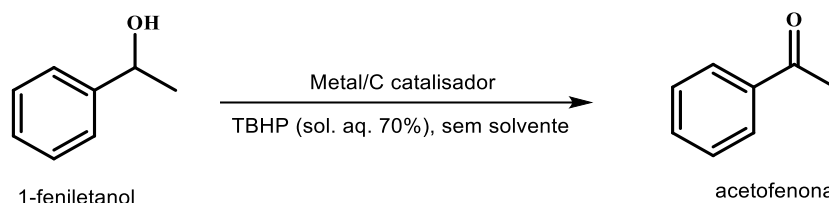


Figura III.1 - Esquema reacional para a oxidação peroxidativa do álcool secundário 1-feniletanol.

De forma a otimizar a oxidação peroxidativa do 1-feniletanol com os catalisadores heterogêneos mencionados acima foram variados alguns parâmetros nomeadamente o tipo e quantidade de catalisador (5, 10, 20 e 40 mg), a quantidade de oxidante, *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) (5, 10 e 20 mmol), a temperatura (50, 80 e 100 °C) e o tempo de reação (0,25, 0,5, 1, 1,5 e 2 horas). Os resultados desses ensaios, em termos de rendimento (moles de produto/moles de substrato), *Turnover Number* TON (moles de produto/moles de catalisador) e *Turnover Frequency* TOF (TON/tempo de reação) estão resumidos nas Tabelas III.1-5. No Anexo I encontra-se um exemplo para o cálculo destes valores.

É importante mencionar que para todos os estudos, exceto o do tempo de reação, as reações tiveram todas uma duração de 2 h.

Verificou-se também se o mecanismo para este álcool secundário seguia um comportamento radicalar.

##### III.1.1.1. Efeito do tipo de catalisador

Neste estudo foram testados os catalisadores de cobre, CuC1 e CuC2, e os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, com o objetivo de estudar o efeito do centro metálico bem como o teor de metal em cada compósito. Este estudo foi realizado para as condições iniciais de 10 mg de catalisador, 10 mmol de oxidante, 80 °C e 2 horas e, posteriormente para as condições otimizadas para este álcool, 20 mg de catalisador, 20 mmol de oxidante, 100 °C e 2 h.

De acordo com a Tabela III.1 foi possível concluir que os catalisadores de cobre apresentam maior rendimento que os catalisadores de prata e, que relativamente aos valores de TON e TOF, os catalisadores de cobre e de prata apresentam valores mais elevados, para menores quantidades de metal existente no catalisador. Por fim, observou-se também que os valores obtidos nesta Tabela são mais elevados para as condições otimizadas relativamente às condições iniciais, como era esperado e

que o composto CuC1 para 20 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) apresenta o valor de rendimento mais elevado, 91,5%, para este estudo.

Tabela III.1 - Influência do tipo de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador		Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
	Tipo	Quantidade (mg)					
1	AgC1	10	10	80	8,3	51	26
2	AgC2				10,4	36	18
3	CuC1				21,1	29	14
4	CuC2				16,5	15	7
5	AgC1	20	20	100	24,3	75	37
6	AgC2				39,4	68	34
7	CuC1				91,5	63	31
8	CuC2				68,4	30	15

<sup>a</sup>Condições reacionais: 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h;

<sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Turnover number = moles de produto por moles de metal suportado em carbono;

<sup>d</sup>Turnover frequency = moles de produto por moles de metal suportado em carbono/hora.

A Figura III.2 apresenta os valores de rendimento para as condições de 20 mg de catalisador, 20 mmol de oxidante, a 100 °C durante 2 h e, foi possível concluir que os catalisadores de cobre apresentam melhor performance catalítica na oxidação do 1-feniletanol a acetofenona em comparação com os de prata. Para esta diferença de comportamento contribuiu, além da natureza do metal, a diferente quantidade de metal detetada nos compósitos, ou seja, 8,8 e 15,6%, para os compósitos AgC1 e AgC2, respetivamente e, 23,2 e 35,7% para os compósitos de CuC1 e CuC2, respetivamente.

Ao comparar o catalisador AgC2 (15,6% de prata) com o catalisador CuC1 (23,2% de cobre) existe um acréscimo de metal de ca. de 7,6% e uma diferença de atividade de 52,1%, uma vez que o compósito CuC1 converte 91,5% deste álcool secundário e o compósito AgC2 converte apenas 39,4%. Observou-se também que para os catalisadores de prata, com o aumento da quantidade de metal detetada, o rendimento aumenta de 24,3% (AgC1) para 39,4% (AgC2), no entanto para os compósitos de cobre, com o aumento da quantidade de metal existente no catalisador, o rendimento diminui de 91,5% (CuC1) para 68,4% (CuC2).

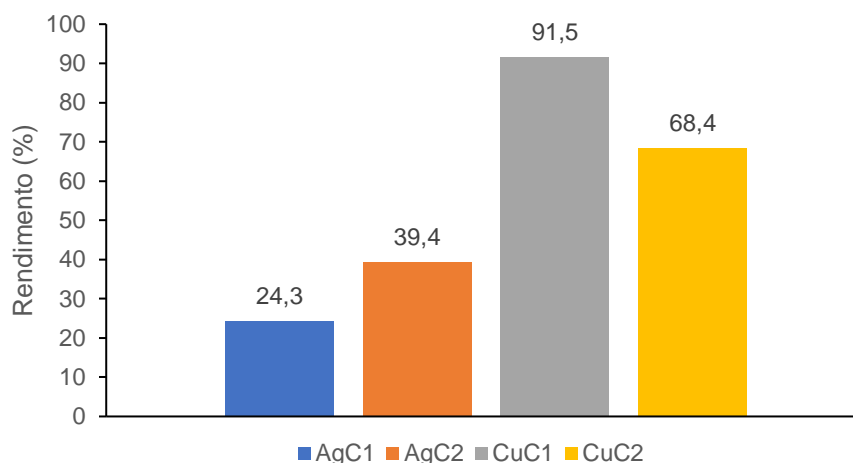


Figura III.2 - Estudo do efeito do tipo de catalisador na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 2 h.

Tendo em atenção os resultados obtidos para este estudo, os próximos estudos serão feitos apenas para os compósitos de cobre, CuC1 e CuC2.

### III.1.1.2. Efeito da quantidade de catalisador

No estudo do efeito da quantidade de catalisador foram testadas as quantidades mássicas de 10 e 20 mg para diferentes condições reacionais e, para os valores de rendimento mais elevados foram também testadas as quantidades de 5 e 40 mg. Os valores de rendimento, TON e TOF encontram-se apresentados na Tabela III.2.

Através da análise da Tabela III.2 relativamente à quantidade de catalisador presente foi possível observar que os resultados de rendimento obtidos não apresentaram um comportamento constante. No entanto, em relação aos valores de TON e TOF estes diminuíram sempre que a quantidade de catalisador aumentou.

Concluiu-se também que os valores de rendimento, TON e TOF foram sempre superiores para o compósito com menor quantidade de cobre detetada, CuC1, e que foram mais elevados para as reações com 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C e 2 h, sendo que para 20 mg deste compósito o valor de rendimento obtido foi de 91,5% (Tabela III.2, entrada 31) e, de forma a ter-se um estudo mais completo para estas condições testou-se também para as quantidades de 5 e 40 mg para ambos os catalisadores de cobre. Desta forma, observou-se que os valores de rendimento obtidos para 40 mg foram de 99,7 (Tabela III.2, entrada 32) e 70,3% (Tabela III.2, entrada 36), para o compósito CuC1 e CuC2, respetivamente. Assim, o valor de rendimento mais elevado para o efeito da quantidade de catalisador corresponde a 40 mg do compósito CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C e 2 h. Ao observar os valores de TON e TOF, foi verificado que para 5 mg de catalisador CuC1, 20 mmol de oxidante 100 °C e 2 h estes valores foram os mais elevados, sendo que o valor de TON chegou aos 172 e o de TOF aos 86 h<sup>-1</sup> (Tabela III.2, entrada 29).

Tabela III.2 - Influência da quantidade de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador		Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
	Tipo	Quantidade (mg)					
1	CuC1	10	5	50	23,8	33	16
2		20			23,5	16	8
3	CuC2	10			15,1	13	7
4		20			15,6	7	3
5	CuC1	10		34,3	47	24	
6		20		42,0	29	14	
7	CuC2	10		25,6	23	11	
8		20		20,0	9	4	
9	CuC1	10	10	50	15,7	22	11
10		20			15,5	11	5
11	CuC2	10			10,3	9	5
12		20			12,6	6	3
13	CuC1	10		21,1	29	14	
14		20		48,2	33	16	
15	CuC2	10		16,5	15	7	
16		20		20,2	9	4	
17	CuC1	10		45,6	63	31	
18		20		48,0	33	16	
19	CuC2	10		19,0	17	8	
20		20		23,2	10	5	
21	CuC1	10	20	50	18,1	25	12
22		20			19,0	13	7
23	CuC2	10			13,7	12	6
24		20			13,3	6	3
25	CuC1	10		45,0	62	31	
26		20		69,4	48	24	
27	CuC2	10		25,9	23	12	
28		20		40,7	18	9	
29	CuC1	5		62,7	172	86	
30		10		70,1	96	48	
31		20		91,5	63	31	
32		40		99,7	34	17	
33	CuC2	5	27,6	49	25		
34		10	32,1	29	14		
35		20	68,4	30	15		
36		40	70,3	16	8		

<sup>a</sup>Condições reacionais: 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h;

<sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Turnover number = moles de produto por moles de metal suportado em carbono;

<sup>d</sup>Turnover frequency = moles de produto por moles de metal suportado em carbono/hora.

A Figura III.3 mostra o comportamento da quantidade de catalisador, com o aumento de 5 até 40 mg, no rendimento, para as condições reacionais de 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h. Foi possível observar que o aumento da atividade catalítica foi maior quando se aumentou a quantidade de catalisador de 10 para 20 mg para ambos os compósitos, sendo que para o CuC1 este aumento foi de 21,4% e para o CuC2 foi de 36,3%. Verificou-se também que o compósito com menor teor de metal detetado, CuC1, originou sempre rendimentos mais elevados em comparação com o CuC2.

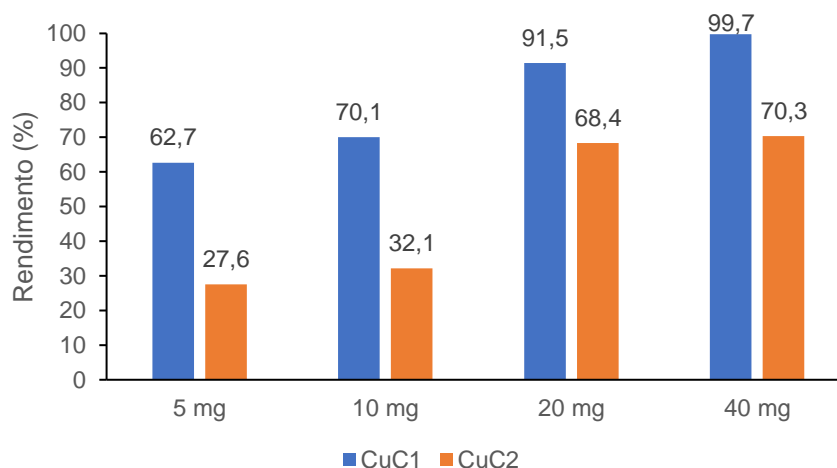


Figura III.3 - Estudo do efeito da quantidade de catalisador na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 2 h.

### III.1.1.3. Efeito da quantidade de oxidante

A Tabela III.3 apresenta os valores obtidos de rendimento, TON e TOF em relação ao efeito da quantidade de oxidante, com razões molares substrato/oxidante de 1:1, 1:2 e 1:4, para diferentes condições reacionais. Ao estudar-se este efeito, verificou-se mais uma vez que os valores obtidos para as diferentes condições com o aumento da quantidade de oxidante não apresentam um comportamento coerente. Este estudo começou a ser feito para as quantidades de TBHP 70% a 10 e 20 mmol, no entanto, para os valores mais elevados foi testado também para 5 mmol deste oxidante.

De acordo com a Tabela verificou-se que o composto com menor quantidade de metal detetada, CuC1 apresentou praticamente sempre valores de rendimento, TON e TOF mais elevados que o composto CuC2, sendo que o valor de rendimento para 20 mg de composto CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h, foi o mais elevado deste estudo, 91,5% (Tabela III.3, entrada 29), relativamente aos valores de TON e TOF estes foram mais elevados, apresentando um valor de 96 e 48 h<sup>-1</sup> (Tabela III.3, entrada 13), respetivamente, para 10 mg do composto CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h.

Tabela III.3 - Influência da quantidade de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador		Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
	Tipo	Quantidade (mg)					
1	CuC1	10	10	50	15,7	22	11
2			20		18,1	25	12
3	CuC2		10		10,3	9	5
4			20		13,7	12	6
5	CuC1		5	80	23,8	33	16
6			10		21,1	29	14
7			20		45,0	62	31
8	CuC2		5		15,1	13	7
9			10		16,5	15	7
10			20		25,9	23	12
11	CuC1		5	100	34,3	47	24
12			10		45,6	63	31
13			20		70,1	96	48
14	CuC2		5		25,6	23	11
15			10		19,0	17	8
16			20		32,1	29	14
17	CuC1	20	10	50	15,5	11	5
18			20		12,6	6	3
19	CuC2		10		19,0	13	7
20			20		13,3	6	3
21	CuC1		5	80	23,5	16	8
22			10		48,2	33	16
23			20		69,4	48	24
24	CuC2		5		15,6	7	3
25			10		20,2	9	4
26			20		40,7	18	9
27	CuC1		5	100	42,0	29	14
28			10		48,0	33	16
29			20		91,5	63	31
30	CuC2		5		20,0	9	4
31			10		23,2	10	5
32			20		68,4	30	15

<sup>a</sup>Condições reacionais: 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h;

<sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Turnover number = moles de produto por moles de metal suportado em carbono;

<sup>d</sup>Turnover frequency = moles de produto por moles de metal suportado em carbono/hora.

A Figura III.4 apresenta o estudo do efeito da quantidade de oxidante onde se obteve o rendimento mais elevado, ou seja, para 20 mg de compósito, 100 °C, 2 h. A partir desta Figura conseguiu-se observar que o aumento da quantidade de oxidante foi superior, para ambos os catalisadores, de 10 para 20 mmol, uma vez que para o compósito CuC1 este aumento foi de 43,5% e para o catalisador CuC2 foi de 45,2%. Observou-se também que para 20 mmol de oxidante, a diferença no rendimento de ambos os compósitos de cobre foram de 23,1%.

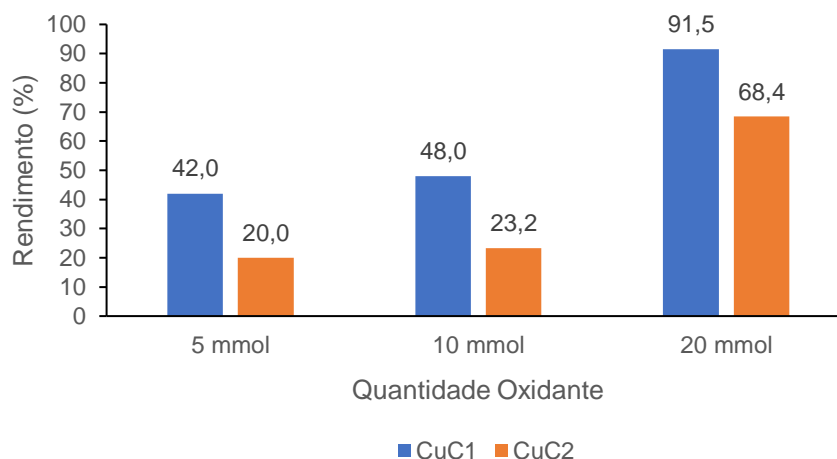


Figura III.4 - Estudo do efeito da quantidade de oxidante na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mg de compósito de cobre, 100 °C, 2 h.

#### III.1.1.4. Efeito da temperatura

Este estudo serviu para mostrar o efeito da variação da temperatura em diferentes condições reacionais. Para tal, foram testadas diferentes condições reacionais, sendo que para 5 mmol de oxidante as temperaturas estudadas foram de 80 e 100 °C e para 10 e 20 mmol de oxidante foram 50, 80 e 100 °C. Na Tabela III.4 encontram-se os valores obtidos de rendimento, TON e TOF para este estudo. Mais uma vez, estes resultados não apresentam um comportamento concordante para todos os ensaios, no entanto a maioria dos valores de TON e TOF aumenta com o aumento da temperatura e os valores de rendimento ou aumentam ou mantêm-se semelhantes com este aumento da temperatura.

Para todas as reações, os valores obtidos de rendimento, TON e TOF são mais elevados para o compósito CuC1 em relação ao compósito CuC2 e, mais uma vez o valor mais elevado de rendimento foi de 91,5% (Tabela III.4, entrada 29) para as condições de 20 mg de compósito CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h enquanto que para os valores de TON e TOF, estes atingiram os valores mais elevados de 96 e 48 h<sup>-1</sup> (Tabela III.4, entrada 13), respectivamente, para 10 mg do catalisador CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h.

Tabela III.4 - Influência da temperatura com 10 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador		Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
	Tipo	Quantidade (mg)					
1	CuC1	10	5	80	23,8	33	16
2				100	34,3	47	24
3	CuC2			80	15,1	13	7
4				100	25,6	23	11
5	CuC1		10	50	15,7	22	11
6				80	21,1	29	14
7				100	45,6	63	31
8	CuC2			50	10,3	9	5
9				80	16,5	15	7
10				100	19,0	17	8
11	CuC1		20	50	18,1	25	12
12				80	45,0	62	31
13				100	70,1	96	48
14	CuC2			50	13,7	12	6
15				80	25,9	23	12
16				100	32,1	29	14
17	CuC1	20	5	80	23,5	16	8
18				100	42,0	29	14
19	CuC2			80	15,6	7	3
20				100	20,0	9	4
21	CuC1		10	50	15,5	11	5
22				80	48,2	33	16
23				100	48,0	33	16
24	CuC2			50	12,6	6	3
25				80	20,2	9	4
26				100	23,2	10	5
27	CuC1		20	50	19,0	13	7
28				80	69,4	48	24
29				100	91,5	63	31
30	CuC2			50	13,3	6	3
31				80	40,7	18	9
32				100	68,4	30	15

<sup>a</sup>Condições reacionais: 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h;

<sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Turnover number = moles de produto por moles de metal suportado em carbono;

<sup>d</sup>Turnover frequency = moles de produto por moles de metal suportado em carbono/hora.

De acordo com a Figura III.5 observou-se uma grande diferença no rendimento, para o compósito CuC1 com o aumento de 50 para 80 °C, 50,4%, enquanto que para o compósito CuC2, a diferença de 50 para 80 °C ou de 80 para 100 °C foi praticamente a mesma ca. de 27-28%. Relativamente às diferenças entre os dois compósitos, para 50 °C a diferença foi bastante pequena, 5,7%, para 80 °C esta diferença foi de 28,7% e para 100 °C foi de 23,1%, sendo sempre o compósito CuC1 com maior rendimento.

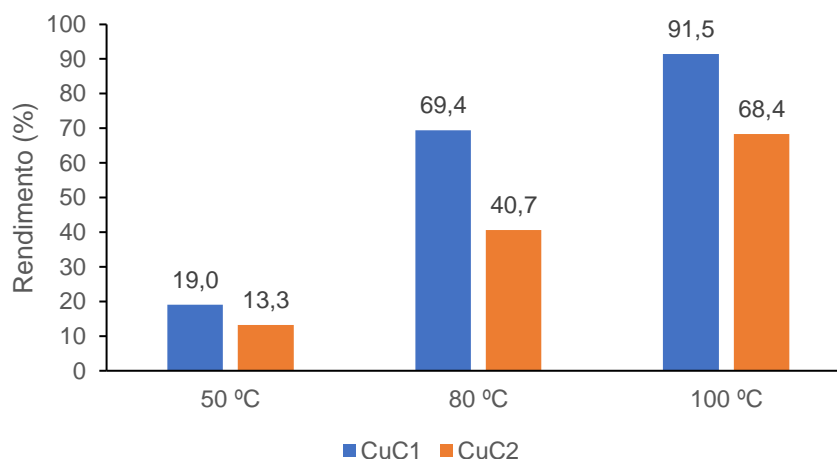


Figura III.5 - Estudo da temperatura na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mg de compósito de cobre, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h.

### III.1.1.5. Efeito do tempo

O estudo do efeito do tempo foi feito para as melhores condições testadas na oxidação do 1-feniletanol, ou seja, 20 mg do compósito CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C. A Tabela III.5 mostra os resultados obtidos de rendimento, TON e TOF para este estudo. Como foi possível observar, de 0,25 a 1,5 h, os valores de rendimento aumentaram, atingindo o máximo de 98,6% (Tabela III.5, entrada 4) e ao fim de 2 h diminuiu para 91,5% (Tabela III.5, entrada 5). Os valores de TON seguiram o mesmo comportamento, isto é, o máximo foi atingido ao fim de 1,5 h com o valor de 68 (Tabela III.5, entrada 4). Em relação aos valores de TOF, o máximo foi atingido ao fim de 0,5 h, 110 h<sup>-1</sup> (Tabela III.5, entrada 2), e depois houve um decréscimo com o aumento do tempo.

Tabela III.5 - Influência do tempo na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Entrada	Tempo (h)	Rendimento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
1	0,25	29,9	20	82
2	0,5	80,0	55	110
3	1	94,5	65	65
4	1,5	98,6	68	45
5	2	91,5	63	31

<sup>a</sup>Condições reacionais: 1-feniletanol (600 μL, 5 mmol), 20 mg de catalisador CuC1, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Turnover number = moles de produto por moles de metal suportado em carbono; <sup>d</sup>Turnover frequency = moles de produto por moles de metal suportado em carbono/hora.

Através da Figura III.6 consegue-se observar um aumento significativo no rendimento da acetofenona entre 0,25 e 0,5 h, esta diferença apresentou um valor de 50,1%, uma vez que ao fim de 0,25 h o valor de rendimento foi de 29,9% e ao fim de 0,5 h aumentou para 80%, o que mostra que ao fim de 0,5 h já se tem uma boa conversão de 1-feniletanol em acetofenona e esta conversão vai aumentando e ao fim de 1,5 h, obteve-se um valor de 98,6% que depois diminuiu para 91,5%, ao fim de 2 h.

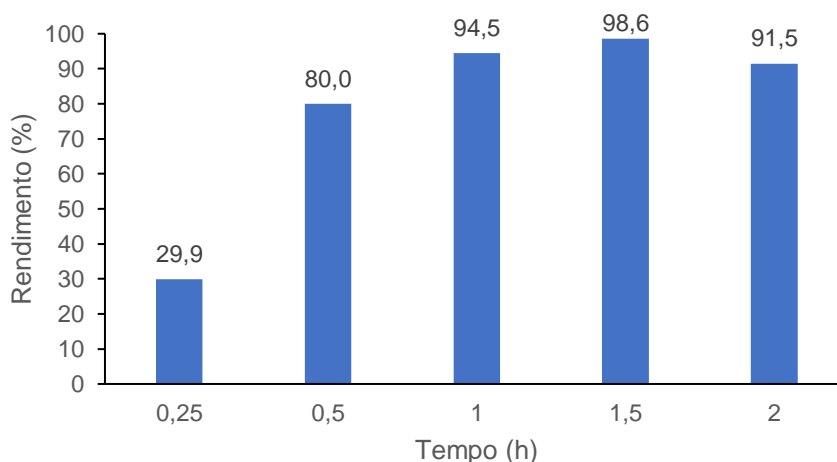


Figura III.6 - Estudo do tempo na reação de oxidação do 1-feniletanol. Condições reacionais: 20 mg de composto de cobre CuC1, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C.

Como a preparação destes catalisadores foi um processo inovador não foi possível comparar estes valores de rendimento em acetofenona com catalisadores semelhantes. No entanto, foi encontrado um exemplo, com condições reacionais semelhantes às estudadas para este álcool contendo cobre como catalisador e, verificou-se que para 10  $\mu\text{mol}$  do sal  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5 mmol de 1-feniletanol, 10 mmol de TBHP 70%, 100 °C, durante 1 h para a reação realizada por micro-ondas o rendimento obtido foi de 6,2%.<sup>124</sup> Ao comparar este valor com os valores de rendimento obtido neste trabalho para 10 mg de CuC1 (37  $\mu\text{mol}$ ), 5 mmol de 1-feniletanol, 5 mmol de TBHP 70%, 100 °C, 2 h, cujo valor foi de 34,3% e para 10 mg de CuC1, 5 mmol de 1-feniletanol, 10 mmol de TBHP 70%, 100 °C, 2 h, que apresentou um valor de 45,6%, verificou-se que estes valores foram superiores, quer para uma menor quantidade de oxidante, quer para a mesma quantidade de oxidante. É de notar que a quantidade de catalisador utilizada neste trabalho foi superior à utilizada no sal. Apesar de o tempo de reação neste trabalho ser de 2 h, é importante não esquecer que as reações feitas pela técnica do micro-ondas deveriam ser mais eficientes, ou seja, obter-se um valor mais elevado de rendimento em menos tempo ao comparar com o método convencional, o que não aconteceu.

### III.1.1.6. Reação de Oxidação na Presença de Difenilamina ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH) e na Presença de Triclorobromometano (CCl<sub>3</sub>Br)

Para compreender o tipo de mecanismo envolvido nas reações de oxidação do 1-feniletanol, foram efetuados ensaios na presença de *traps* radicalares, onde foi utilizado num ensaio, a difenilamina ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH), que é a *trap* de oxigénio radicalar e, noutro ensaio o triclorobromometano (CCl<sub>3</sub>Br) que é a *trap* de carbono radicalar.<sup>125,126</sup>

Os ensaios efetuados foram de 1 h, na presença de 5 mmol de substrato, 20 mg de CuC1, 20 mmol de TBHP (sol. aq. 70%) e 20 mmol de difenilamina ou 5 mmol de triclorobromometano a 100 °C e os resultados obtidos encontram-se na Figura III.7.

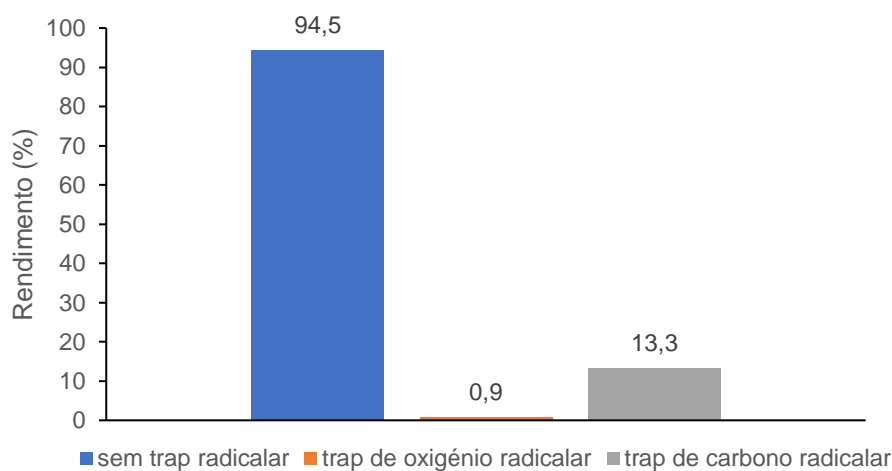
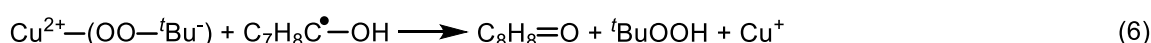
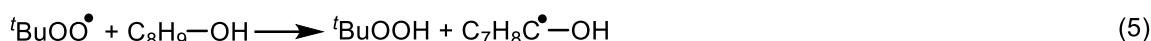
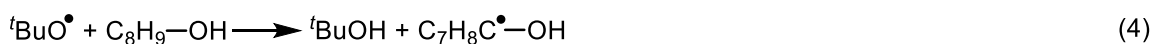
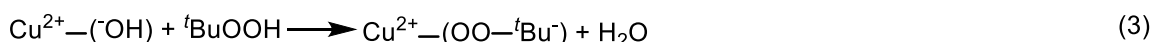


Figura III.7 - Valores de rendimento para as reações realizadas com difenilamina, triclorobromometano ou na ausência destes. Condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol, 20 mg de composto de cobre CuC1, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 1 h.

Pelos resultados obtidos, na Figura III.7, compreende-se que a difenilamina funcionou com *trap* de oxigénio radicalar, isto é, reage mais rapidamente com os radicais formados respetivo ao oxidante, enquanto que a *trap* de carbono radicalar, reage com os radicais formados do substrato, inibindo a oxidação do 1-feniletanol no seu produto correspondente, ou seja, a acetofenona.

Desta forma, comprova-se que o mecanismo da oxidação peroxidativa do 1-feniletanol segue um mecanismo radicalar e, apesar de ainda não ter sido definido detalhadamente este mecanismo para a oxidação de álcoois, demonstra-se nas Equações (1)-(6) o mecanismo proposto para esta oxidação na presença do metal de cobre(II) tendo como oxidante o TBHP (sol. aq. 70%). Este mecanismo envolve a formação de *t*-BuO<sup>•</sup> e *t*-BuOO<sup>•</sup> através da redução do TBHP promovida pelo centro metálico de cobre.<sup>125,126</sup>



### III.1.2. Oxidação Peroxidativa de um Álcool Primário (Álcool Benzílico)

Da mesma forma que os compósitos de cobre, CuC1 e CuC2, e de prata, AgC1 e AgC2 descritos no capítulo II foram testados como catalisadores heterogêneos para a oxidação de um álcool secundário, também foram testados para a oxidação peroxidativa de um álcool primário. Neste trabalho o álcool primário selecionado foi o álcool benzílico cujos produtos obtidos foram o benzaldeído e o ácido benzóico (Figura III.8).

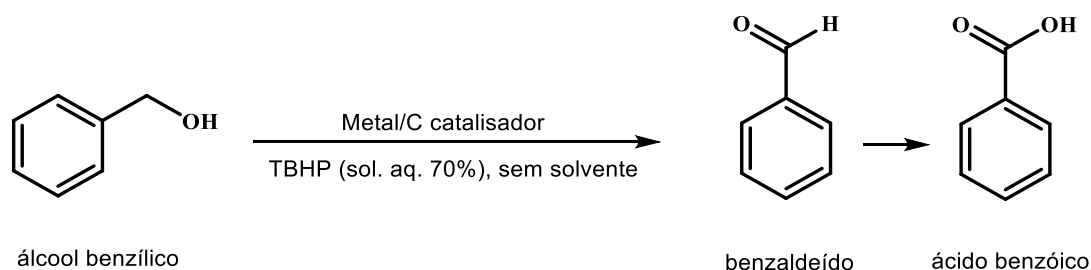


Figura III.8 - Esquema reacional para a oxidação peroxidativa do álcool primário álcool benzílico.

Com o objetivo de otimizar a oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os catalisadores heterogêneos de cobre e prata houve variação de alguns parâmetros, como o tipo e quantidade de catalisador (5, 10 e 20 mg), a quantidade do oxidante TBHP 70% (5, 10 e 20 mmol), a temperatura (t.a., 50, 80 e 100 °C) e o tempo de reação (0,5, 1, 2, 4 e 6 h). Os resultados destas reações, relativamente ao rendimento de cada produto (mol de produto/mol de substrato inicial) e total (somatório dos rendimentos de cada produto), seletividade em benzaldeído, *Turnover number*, TON (moles de produto/moles de catalisador) e *Turnover frequency*, TOF (TON/tempo de reação) encontram-se apresentados nas Tabelas III.6-14. No Anexo I encontra-se um exemplo para o cálculo destes valores.

Mais uma vez é importante referir que para todos os estudos com exceção do estudo do tempo de reação, a duração de todas as reações foi de 2 h.

De seguida, para este álcool primário, testou-se para as melhores condições, com exceção do estudo do tempo de reação, ou seja, 10 mg de compósito CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C e 2 h, o comportamento dos seus derivados (4-cloro, 4-metoxi e 4-nitro) (Tabela III.15).

E por fim, verificou-se se o mecanismo para este álcool seguia um comportamento radicalar.

### III.1.2.1. Efeito do tipo de catalisador

Para o estudo do efeito do tipo de catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico, foram testadas duas condições: 10 mg de catalisador, 10 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 80 °C, 2 h e 10 mg de catalisador, 20 mmol de TBHP 70%, 100 °C, 2 h. Os resultados obtidos da atividade catalítica para cada produto, benzaldeído e ácido benzóico, e o total, ou seja, a soma dos rendimentos dos produtos, assim como os valores de TON e TOF encontram-se na Tabela III.6.

Como foi possível verificar, para 10 mmol de oxidante a 80 °C, os compósitos de cobre, CuC1 e CuC2, produziram maior quantidade de benzaldeído e ácido benzóico quando comparados com os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2. Foi possível observar que para os compósitos de prata, com o aumento da quantidade de metal detetada, o aumento do rendimento em benzaldeído foi de 2,6% e o rendimento total aumentou 2,9%, em contrapartida, para os compósitos de cobre, com o aumento da quantidade de metal detetada, houve uma diminuição no rendimento do benzaldeído de 5,5% e no rendimento total de 13,9%.

Em relação às reações feitas para 20 mmol de oxidante a 100 °C, os valores obtidos de rendimento em benzaldeído são mais elevados para os compósitos de prata ao comparar com os compósitos de cobre, no entanto, como houve uma maior produção de ácido benzóico para os catalisadores de cobre, o rendimento total foi superior para estes catalisadores. O valor de rendimento total mais elevado foi de 65,7% para este estudo para 10 mg de compósito CuC2, 20 mmol de oxidante, 100 °C e 2 h.

Para ambas as condições, os valores obtidos de seletividade foram mais elevados para os compósitos de prata, AgC1 e AgC2 e, concluiu-se que os valores de TON e TOF diminuiriam com o aumento da quantidade de metal detetada para ambos os compósitos.

Tabela III.6 - Influência do tipo de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
				Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	AgC1	10	80	4,9	0,3	5,2	94,6	32	16
2	AgC2			7,5	0,6	8,1	93,0	28	14
3	CuC1			19,5	10,4	29,9	65,4	41	21
4	CuC2			14,0	2,0	16,0	87,3	14	7
5	AgC1	20	100	11,2	0,3	11,5	97,7	71	36
6	AgC2			16,5	0,8	17,3	95,2	60	30
7	CuC1			4,9	42,7	47,6	10,4	65	33
8	CuC2			5,4	60,3	65,7	8,3	58	29

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), 10 mg de catalisador, oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>*Turnover frequency* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

A Figura III.9 mostra o comportamento do rendimento total e da seletividade para 10 mg de compósito, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h. Como é possível observar, os valores de rendimento totais são superiores para os compósitos de cobre e, aumentaram com o aumento da quantidade de metal detetada em cada compósito, no entanto o oposto acontece para a seletividade em benzaldeído.

Relativamente ao rendimento total, observou-se um aumento de 30,3% entre o compósito de prata com maior quantidade de metal detetada, AgC2, e o compósito de cobre com menor quantidade de metal detetada, CuC1, e ao observar-se a seletividade em benzaldeído esta diferença foi de 84,8%, sendo o compósito com uma quantidade de metal detetada de 15,6%, AgC2, apresentou um valor de 95,2% e, o compósito com uma quantidade de cobre detetada de 23,2%, CuC1, teve um valor de 10,4%.

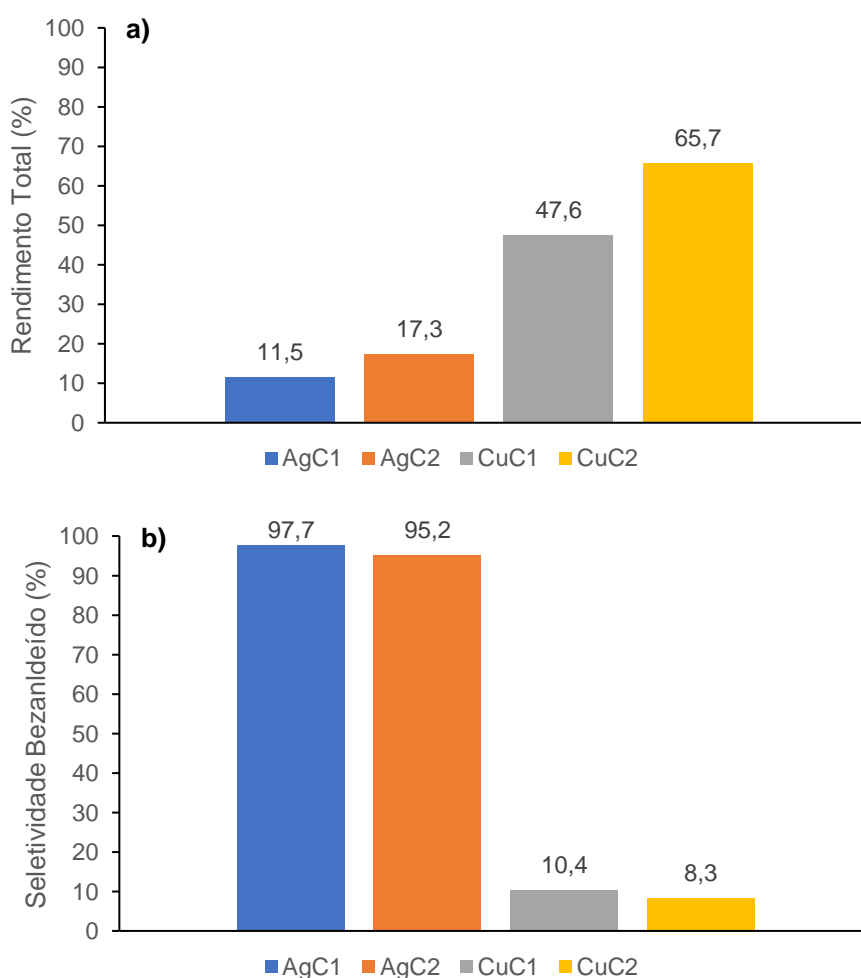


Figura III.9 - Estudo do efeito do tipo de catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico no:  
a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 2 h.

Tendo em atenção os resultados obtidos de rendimento total, os próximos estudos serão feitos apenas para os compósitos de cobre, CuC1 e CuC2.

### III.1.2.2. Efeito da quantidade de catalisador

De forma a estudar a influência da quantidade de catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico, foram utilizadas diferentes condições reacionais, como reações com a razão molar substrato/oxidante 1:1, 1:2 e 1:4 para as temperaturas de 80 e 100 °C. Os rendimentos de cada produto assim como os totais, as seletividades em benzaldeído e os valores de TON e TOF encontram-se na Tabela III.7.

Este estudo começou por ser feito para as quantidades de 10 e 20 mg de compósito e, para os melhores valores de rendimento total foi experimentado também a quantidade de 5 mg.

Através da análise da Tabela III.7 foi possível observar que na maioria dos casos quanto menor a quantidade de compósito maior o valor obtido de seletividade em benzaldeído, ou seja, quanto maior a quantidade de catalisador presente na reação, maior é a conversão de benzaldeído em ácido benzóico. Relativamente aos valores de TON e TOF observou-se que para todos os ensaios, estes valores obtidos são mais elevados para menores quantidades de catalisador, ou seja, menor quantidade de metal detetada na reação. Os valores de rendimento total mais elevados ocorreram para as condições reacionais de 10 mg de compósito CuC2, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h, para 5 e 10 mg, sendo que para 10 mg este valor foi de 65,7%, o mais elevado para este estudo, no entanto, a seletividade em benzaldeído é de apenas 8,3% (Tabela III.7, entrada 25). No entanto, para as 5 mg nestas condições, apesar do rendimento total ser um pouco mais inferior, 62%, a seletividade em benzaldeído foi de 11,9% e o valor de TON de 110 (Tabela III.7, entrada 24). Os valores de TON e TOF mais altos foram de 162 e 81 h<sup>-1</sup> (Tabela III.7, entrada 21), respetivamente, e foram obtidos nas condições de 5 mg do compósito de cobre com menor quantidade deste metal detetada, CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h.

Desta forma, conseguiu-se concluir que, para este estudo, o valor de rendimento total máximo corresponde a 65,7% (Tabela III.7, entrada 25) para as condições de 10 mg de compósito CuC1, 20 mmol de TBHP 70%, 100 °C e 2 h, o valor de seletividade em benzaldeído máximo corresponde a 92,1% (Tabela III.7, entrada 7), cujo rendimento em benzaldeído foi de 29,9% (Tabela III.7, entrada 7), para 10 mg de compósito CuC2, 5 mmol de oxidante, 100 °C e 2 h.

Tabela III.7 - Influência da quantidade de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador		Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	
	Tipo	Quantidade (mg)			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>				
1	CuC1	10	5	80	11,5	6,3	17,7	64,6	24	12	
2		20			4,5	8,2	12,6	35,3	9	5	
3	CuC2	10			15,5	1,5	17,1	90,9	15	8	
4		20			7,4	2,0	9,5	78,4	4	2	
5	CuC1	10		100	100	19,4	14,4	33,8	57,3	46	23
6		20				6,4	21,7	28,1	22,7	19	10
7	CuC2	10				29,9	2,6	32,5	92,1	29	15
8		20				4,7	15,5	20,2	23,4	9	5
9	CuC1	10	10		80	19,5	10,4	29,9	65,4	41	21
10		20				19,1	10,8	29,9	64,0	20	10
11	CuC2	10				14,0	2,0	15,9	87,6	14	7
12		20				13,4	3,3	16,7	80,4	7	4
13	CuC1	10		100	100	8,7	31,3	40,0	21,7	55	28
14		20				8,3	35,7	44,1	18,9	30	15
15	CuC2	10				17,5	17,4	34,9	50,1	31	16
16		20				14,9	27,1	42,0	35,4	19	10
17	CuC1	10	20		80	15,3	17,5	32,8	46,6	45	23
18		20				16,9	24,9	41,8	40,5	29	15
19	CuC2	10				15,6	4,8	20,4	76,7	18	9
20		20				19,0	4,6	23,6	80,6	11	6
21	CuC1	5		100	100	11,3	47,7	59,0	19,1	162	81
22		10				4,9	42,7	47,6	10,4	65	33
23		20				1,5	48,1	49,7	3,1	34	17
24	CuC2	5				7,4	54,7	62,0	11,9	110	55
25		10	5,4		60,3	65,7	8,3	58	29		
26		20	14,2		35,2	49,4	28,7	22	11		

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>Turnover number = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>Turnover frequency = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

A Figura III.10 mostra o comportamento do rendimento total e da seletividade em benzaldeído com o aumento da quantidade de catalisador, para 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h. Ao analisar os resultados obtidos de rendimento total, foi possível observar que a diferença maior neste valor entre os compósitos para a mesma quantidade de catalisador foi com 10 mg, pois para o catalisador CuC1 o valor de rendimento total foi de 47,6% e para o CuC2 foi de 65,7%, tendo uma diferença de 18,1%. Para as quantidades de 5 e 20 mg, os valores obtidos são semelhantes para ambos os compósitos. Em relação à seletividade em benzaldeído, para 5 e 10 mg, o compósito CuC1 apresenta maior seletividade que o compósito com maior quantidade de cobre detetada, CuC2, no entanto para 20 mg o oposto acontece, sendo que o compósito CuC1 tem um valor de 3,1%, o mais baixo para estas condições, e o compósito CuC2, tem 28,7%, o mais elevado para estas condições.

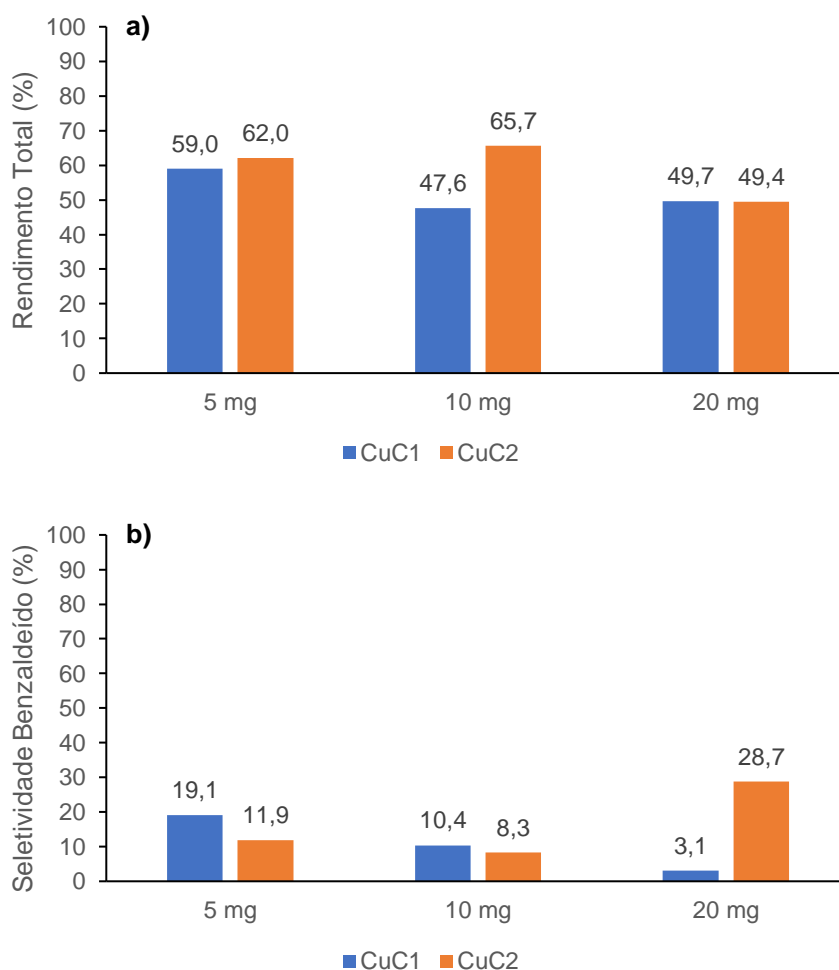


Figura III.10 - Estudo do efeito da quantidade de catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C, 2 h.

### III.1.2.3. Efeito da quantidade de oxidante

O seguinte estudo teve como objetivo estudar o efeito da quantidade de oxidante, *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) na oxidação peroxidativa do álcool benzílico. Para isso foram estudadas diferentes quantidades de oxidante (5, 10 e 20 mmol) para diferentes condições reacionais. Para as temperaturas mais baixas, ou seja, para a t.a. e 50 °C, estudou-se apenas para 5 e 10 mmol de oxidante e para as mais altas, 80 e 100 °C, fez-se também para 20 mmol de oxidante. As Tabelas III. 8-9 mostram os resultados obtidos de rendimento dos produtos e os totais, a seletividade em benzaldeído e os valores de TON e TOF. Os resultados obtidos não foram coerentes, ou seja, não houve um comportamento constante com o aumento da quantidade de oxidante nem entre o aumento do teor em metal no catalisador. No entanto, o valor de rendimento mais elevado de rendimento total foi mais uma vez de 65,7% (Tabela III.8, entrada 20) para as condições de 10 mg de compósito CuC2, 20 mmol de TBHP 70%, 100 °C, 2 h. Em relação ao valor mais elevado de seletividade em benzaldeído, este foi de 97,1% (Tabela III.8, entrada 4) e ocorreu para 10 mg do compósito CuC1, 10 mmol de oxidante, t.a., 2 h. Por fim, os valores de TON e TOF mais elevados foram de 65 e 33 h<sup>-1</sup> (Tabela III.8, entrada 17), respectivamente, para as condições reacionais de 10 mg de compósito CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h.

Tabela III.8 - Influência da quantidade de oxidante com 10 mg de composto de cobre na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
				Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	CuC1	5	t.a.	6,0	0,3	6,3	95,3	9	5
2		10		5,3	0,2	5,5	96,8	8	4
3	CuC2	5		5,7	0,3	6,0	94,5	5	3
4		10		4,0	0,1	4,1	97,1	4	2
5	CuC1	5	50	8,1	0,4	8,5	95,6	12	6
6		10		9,1	0,5	9,6	94,8	13	7
7	CuC2	5		6,2	0,3	6,5	95,4	6	3
8		10		6,1	0,3	6,5	94,7	6	3
9	CuC1	5	80	11,5	6,3	17,7	64,6	24	12
10		10		19,5	10,4	29,9	65,4	41	21
11		20		15,3	17,5	32,8	46,6	45	23
12	CuC2	5		15,5	1,5	17,1	90,9	15	8
13		10		14,0	2,0	15,9	87,6	14	7
14		20		15,6	4,8	20,4	76,7	18	9
15	CuC1	5	100	19,4	14,4	33,8	57,3	46	23
16		10		8,7	31,3	40,0	21,7	55	28
17		20		4,9	42,7	47,6	10,4	65	33
18	CuC2	5		29,9	2,6	32,5	92,1	29	15
19		10		17,5	17,4	34,9	50,1	31	16
20		20		5,4	60,3	65,7	8,3	58	29

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), 10 mg de catalisador, oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>*Turnover frequency* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

Tabela III.9 - Influência da quantidade de oxidante com 20 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
				Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	CuC1	5	80	4,5	8,2	12,6	35,3	9	5
2		10		19,1	10,8	29,9	64,0	20	10
3		20		16,9	24,9	41,8	40,5	29	15
4	CuC2	5		7,4	2,0	9,5	78,4	4	2
5		10		13,4	3,3	16,7	80,4	7	4
6		20		19,0	4,6	23,6	80,6	11	6
7	CuC1	5	100	6,4	21,7	28,1	22,7	19	10
8		10		8,3	35,7	44,1	18,9	30	15
9		20		1,5	48,1	49,7	3,1	34	17
10	CuC2	5		4,7	15,5	20,2	23,4	9	5
11		10		14,9	27,1	42,0	35,4	19	10
12		20		14,2	35,2	49,4	28,7	22	11

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518  $\mu$ L, 5 mmol), 20 mg de catalisador, oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>*Turnover frequency* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

A Figura III.11 mostra o comportamento do aumento da quantidade de oxidante para 10 mg de compósito, 100 °C, 2 h e é possível observar que a diferença maior entre os rendimentos totais para a mesma quantidade de oxidante é a 20 mmol, uma vez que para o compósito CuC1 o valor de rendimento foi de 47,6% e para o compósito CuC2 este valor foi de 65,7%. Verifica-se também que para estas condições os catalisadores não têm um comportamento constante, pois no caso do rendimento total, para 5 mmol os valores são semelhantes, para 10 mmol de oxidante o valor do rendimento total diminuiu com o aumento da quantidade de metal detetada no catalisador e para 20 mmol este valor aumentou com o aumento do teor em cobre no catalisador. Em relação à seletividade em benzaldeído, o comportamento também não é constante pois para 5 e 10 mmol, este valor aumentou com o aumento da quantidade de cobre detetada no catalisador e para 20 mmol este valor diminuiu um pouco, sendo que o valor mais elevado para a seletividade em benzaldeído foi para 5 mmol de oxidante para o compósito com um teor em cobre de 35,7%, CuC2.

No entanto foi possível observar que para estas condições os rendimentos totais aumentaram com o aumento da quantidade em oxidante para cada compósito e os valores de seletividade em benzaldeído diminuiram com este aumento.

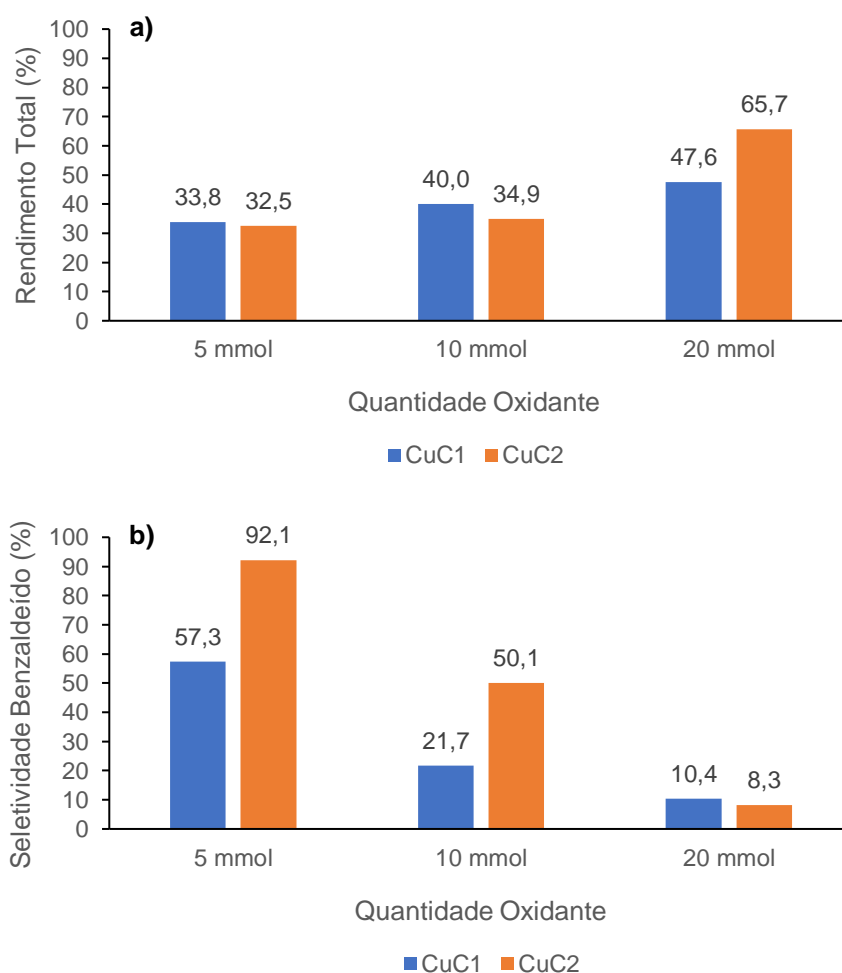


Figura III.11 - Estudo do efeito da quantidade de oxidante na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 100 °C, 2 h.

#### III.1.2.4. Efeito da temperatura

O seguinte estudo foi feito com o objetivo de analisar o comportamento da temperatura na oxidação peroxidativa do álcool benzílico. Para tal foram utilizadas diferentes condições e diferentes temperaturas. As Tabelas III.10-11 mostram os resultados obtidos de rendimento de cada produto assim como o total, a seletividade em benzaldeído e os valores de TON e TOF. Foram estudadas para todas as condições reacionais 80 e 100 °C, no entanto em algumas também foram estudadas a t.a. e 50 °C.

Os valores de rendimento total, TON e TOF aumentaram sempre com o aumento da temperatura, no entanto, a seletividade em benzaldeído não foi concordante, sendo que por vezes aumentava outras diminuía.

Mais uma vez, o valor mais elevado de rendimento total foi de 65,7% (Tabela III.10, entrada 20) e foi para as condições de 10 mg do compósito CuC2, 20 mmol de TBHP 70%, 100 °C, 2 h. Em relação à seletividade do benzaldeído, os ensaios com temperaturas mais baixas, ou seja, à t.a. e a 50 °C, tiveram sempre valores acima de 90%, sendo que o valor mais alto foi de 97,1% (Tabela III.10, entrada 13) e corresponde a 10 mg do catalisador CuC2, 10 mmol de oxidante, t.a., 2 h. Os valores de TON e TOF mais elevados foram de 65 e 33 h<sup>-1</sup> (Tabela III.10, entrada 18), respetivamente para as condições de 10 mg do compósito CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C, 2 h.

Tabela III.10 - Influência da temperatura com 10 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
				Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	CuC1	5	t.a.	6,0	0,3	6,3	95,3	9	5
2			50	8,1	0,4	8,5	95,6	12	6
3			80	11,5	6,3	17,7	64,6	24	12
4			100	19,4	14,4	33,8	57,3	46	23
5	CuC2		t.a.	5,7	0,3	6,0	94,5	5	3
6			50	6,2	0,3	6,5	95,4	6	3
7			80	15,5	1,5	17,1	90,9	15	8
8			100	29,9	2,6	32,5	92,1	29	15
9	CuC1	10	t.a.	5,3	0,2	5,5	96,8	8	4
10			50	9,1	0,5	9,6	94,8	13	7
11			80	19,5	10,4	29,9	65,4	41	21
12			100	8,7	31,3	40,0	21,7	55	28
13	CuC2		t.a.	4,0	0,1	4,1	97,1	4	2
14			50	6,1	0,3	6,5	94,7	6	3
15			80	14,0	2,0	15,9	87,6	14	7
16			100	17,5	17,4	34,9	50,1	31	16
17	CuC1	20	80	15,3	17,5	32,8	46,6	45	23
18			100	4,9	42,7	47,6	10,4	65	33
19	CuC2		80	15,6	4,8	20,4	76,7	18	9
20			100	5,4	60,3	65,7	8,3	58	29

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), 10 mg de catalisador, oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>*Turnover frequency* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

Tabela III.11 - Influência da temperatura com 20 mg de compósito de cobre na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Oxidante (mmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
				Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	CuC1	5	80	4,5	8,2	12,6	35,3	9	5
2			100	6,4	21,7	28,1	22,7	19	10
3	CuC2		80	7,4	2,0	9,5	78,4	4	2
4			100	4,7	15,5	20,2	23,4	9	5
5	CuC1	10	80	19,1	10,8	29,9	64,0	20	10
6			100	8,3	35,7	44,1	18,9	30	15
7	CuC2		80	13,4	3,3	16,7	80,4	7	4
8			100	14,9	27,1	42,0	35,4	19	10
9	CuC1	20	80	16,9	24,9	41,8	40,5	29	15
10			100	1,5	48,1	49,7	3,1	34	17
11	CuC2		80	19,0	4,6	23,6	80,6	11	6
12			100	14,2	35,2	49,4	28,7	22	11

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), 20 mg de catalisador, oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>*Turnover frequency* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

Na Figura III.12 encontra-se representado o efeito da temperatura onde os valores de seletividade em benzaldeído foram os mais elevados, ou seja para as condições de 10 mg de compósito, 10 mmol de oxidante, 2 h. Foi possível observar que o rendimento total nestas condições é sempre superior para os catalisadores de cobre com um teor inferior de metal, CuC1, ao comparar com os catalisadores com um teor superior de cobre, CuC2 e que para ambos os compósitos de cobre, os valores obtidos aumentam com o aumento da temperatura, sendo que para o compósito CuC1 a diferença mais elevada de rendimento total com o aumento de temperatura foi quando se aumentou de 50 para 80 °C, cujo o acréscimo foi de 20,3% e, no caso do catalisador CuC2 a diferença mais elevada foi de 19,0% e ocorreu com o aumento de temperatura de 80 para 100 °C. Em relação aos valores obtidos para a seletividade em benzaldeído, para as temperaturas mais baixas, ou seja t.a. e 50 °C, os valores foram semelhantes entre os catalisadores, no entanto para as temperaturas mais elevadas, 80 e 100 °C, estes valores foram superiores para o compósito com maior quantidade de cobre detetada, CuC2.

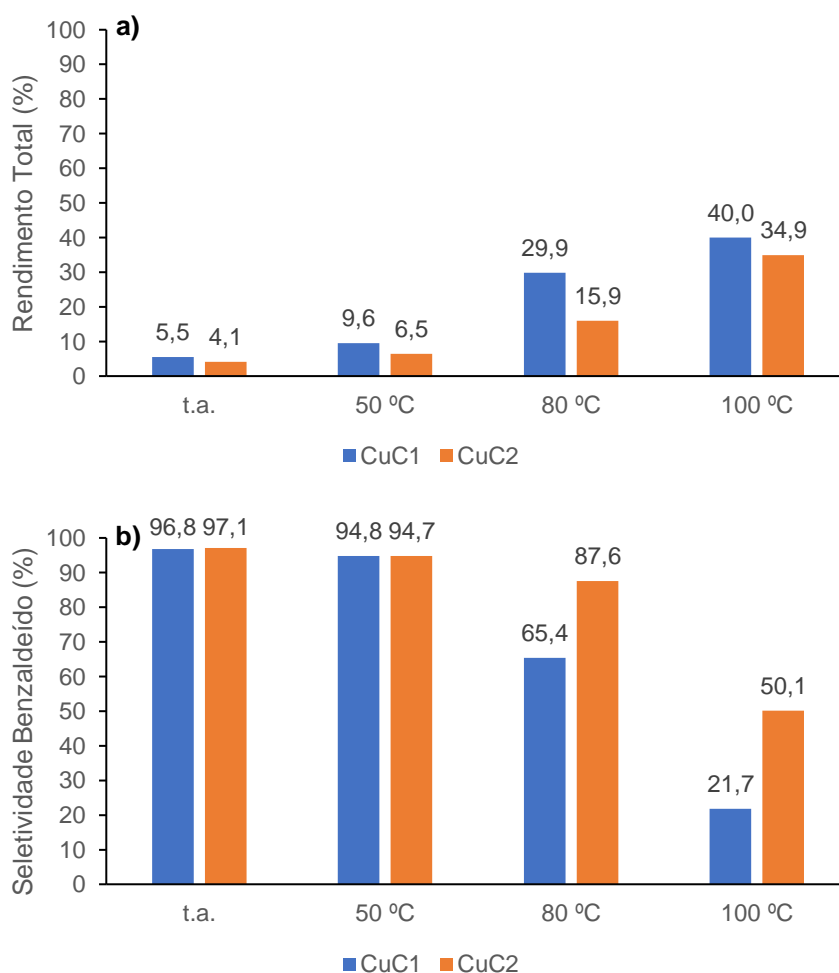


Figura III.12 - Estudo da temperatura na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 10 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 2 h.

### III.1.2.5. Efeito do tempo

Por fim, o último estudo efetuado para a oxidação do álcool benzílico foi o efeito do tempo. Foram estudadas diferentes condições reacionais entre 0,25 e 6 h. As Tabelas III.12-14 mostram os resultados obtidos de rendimento de cada produto e o total, a seletividade em benzaldeído e os valores de TON e TOF para este estudo.

Mais uma vez, os ensaios não tiveram um comportamento concordante durante o aumento do tempo de reação, no entanto o valor de rendimento total mais elevado, 80,4%, assim como o valor de TON mais elevado, 110, (Tabela III.14, entrada 4) foram atingidos ao fim de 4 h, para 10 mg do composto CuC1, 20 mmol de TBHP 70%, 100 °C. Em termos de seletividade em benzaldeído, o valor mais elevado foi de 96,1%, mas o rendimento total da reação foi de 6,3% (Tabela III.12, entrada 5), para 10 mg de composto CuC2, 5 mmol de oxidante, 80 °C, 0,5 h. Por fim, o valor mais elevado de TOF foi de 76 h<sup>-1</sup> (Tabela III.14, entrada 2) e foi atingido ao fim de 1 h, para 10 mg de composto CuC1, 20 mmol de oxidante, 100 °C.

Tabela III.12 - Influência do tempo com 5 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
				Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	CuC1	80	0,5	5,3	0,7	5,9	89,1	8	16
2			1	11,6	3,8	15,4	75,4	21	21
3			2	11,5	6,3	17,7	64,6	24	12
4			4	6,4	17,4	23,8	26,8	33	8
5	CuC2		0,5	6,1	0,2	6,3	96,1	6	12
6			1	7,3	0,4	7,7	95,1	7	7
7			2	15,5	1,5	17,1	90,9	15	8
8			4	5,1	6,3	11,4	44,5	10	3
9	CuC1	100	1	4,6	12,7	17,3	26,6	24	24
10			2	19,4	14,4	33,8	57,3	46	23
11			4	7,2	22,4	29,6	24,4	41	10
12	CuC2		1	15,3	1,7	17,0	89,8	15	15
13			2	29,9	2,6	32,5	92,1	29	15
14			4	18,1	27,2	45,3	39,9	40	10

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518  $\mu$ L, 5 mmol), 10 mg de catalisador, 5 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%); <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>*Turnover frequency* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

Tabela III.13 - Influência do tempo com 10 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h-1) <sup>e</sup>
				Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	CuC1	80	0,5	12,0	1,2	13,2	91,1	18	36
2			2	19,5	10,4	29,9	65,4	41	21
3			4	14,6	25,5	40,0	36,4	55	14
4	CuC2		0,5	16,2	4,6	20,9	77,8	19	38
5			2	14,0	2,0	15,9	87,6	14	7
6			4	19,9	14,8	34,7	57,3	31	8
7	CuC1	100	1	5,0	19,6	24,6	20,5	34	34
8			2	8,7	31,3	40,0	21,7	55	28
9			4	9,0	57,3	66,2	13,5	91	23
10	CuC2		1	18,7	4,7	23,5	79,9	21	21
11			2	17,5	17,4	34,9	50,1	31	16
12			4	8,0	49,9	57,9	13,7	52	13

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), 10 mg de catalisador, 10 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%); <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>*Turnover frequency* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

Tabela III.14 - Influência do tempo com 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) e 100 °C na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
			Benzaldeído	Ácido Benzoico	Total <sup>c</sup>			
1	CuC1	0,5	6,7	16,9	23,5	28,3	32	64
2		1	10,2	45,2	55,5	18,4	76	76
3		2	4,9	42,7	47,6	10,4	65	33
4		4	7,9	72,5	80,4	9,9	110	28
5		6	6,6	60,3	66,9	9,9	92	15
6	CuC2	0,5	15,9	2,0	18,0	88,6	16	32
7		1	26,9	21,7	48,6	55,4	43	43
8		2	5,4	60,3	65,7	8,3	58	29
9		4	0,1	71,8	71,9	0,2	64	16
10		6	0,1	77,9	78,0	0,1	69	12

<sup>a</sup>Condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), 10 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>Turnover number = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>Turnover frequency = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

A Figura III.13 mostra o comportamento do tempo da reação no rendimento total e na seletividade em benzaldeído para as condições de 10 mg e catalisador, 20 mmol de oxidante e 100 °C. Pode-se observar que o valor de rendimento total máximo para o catalisador CuC1 é ao fim de 4 h, tendo-se obtido um valor de 80,4%, no entanto a maior parte do produto obtido é ácido benzóico uma vez que apenas se obteve uma seletividade em benzaldeído de 9,9% e, para o catalisador CuC2, pode-se observar um aumento no rendimento total com o aumento do tempo de reação e ao fim de 6 h este valor foi de 78,0% e em, relação à seletividade em benzaldeído esta foi maior ao fim de apenas 0,5 h, com um valor de 88,6%.

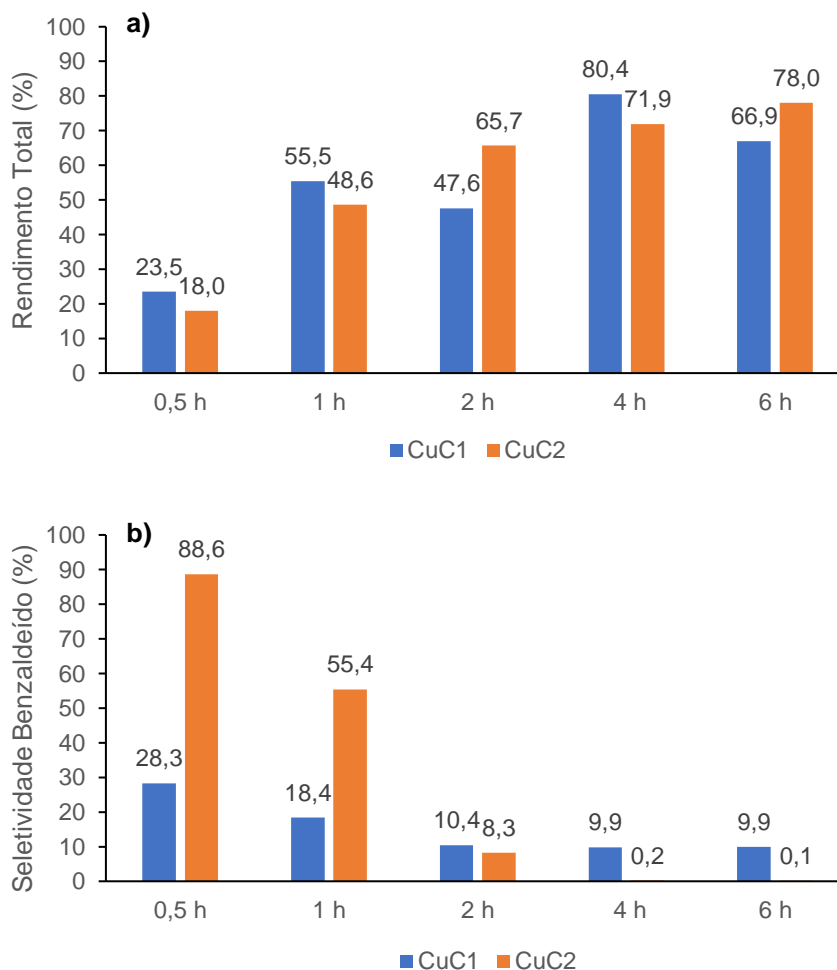


Figura III.13 - Estudo do tempo na reação de oxidação do álcool benzílico no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 10 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100 °C.

Como o método de preparação destes catalisadores foi inovador não foi possível encontrar um catalisador semelhante aos deste trabalho, desta forma a oxidação do álcool benzílico foi comparada com a seguinte reação: razão molar substrato/TBHP 70% 1:1, 240  $\mu$ L de solvente (acetonitrilo), 2,10 mol (%) de acetilacetato de cobre(II)  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]_n$ , 70 °C, 3 h por micro-ondas, cujo rendimento de benzaldeído foi de 36,9% e o total foi de 41%.<sup>127</sup> No caso da reação mais semelhante neste trabalho,

ou seja, razão molar substrato/TBHP 70% 1:1, sem solvente, 56  $\mu\text{mol}$  de  $\text{CuC}_2$ , 80  $^\circ\text{C}$ , 2 h por aquecimento convencional, o rendimento em benzaldeído foi de 15,5% e o total foi de 17,1%.

### III.1.2.6. Oxidação peroxidativa dos derivados do álcool benzílico

De forma geral, os estudos efetuados na oxidação do álcool benzílico, com exceção do estudo do efeito do tempo, tiveram como valor máximo de rendimento total 65,7%, para as condições de 10 mg do composto de cobre com maior quantidade de metal detetada,  $\text{CuC}_2$ , 20 mmol do oxidante *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 100  $^\circ\text{C}$ , 2 h. Assim, estas condições foram as usadas para o estudo das reações com os derivados do álcool benzílico (4-cloro, 4-metoxi e 4-nitro). Os valores de rendimento dos produtos para estes substituintes foram obtidos através do RMN de  $^1\text{H}$ . O esquema reacional para estes derivados encontra-se na Figura III.14.

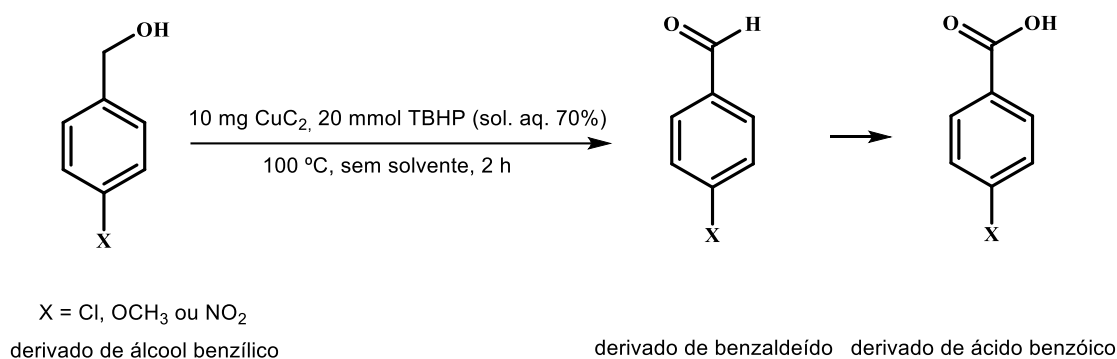


Figura III.14 - Esquema reacional para a oxidação peroxidativa dos derivados do álcool benzílico.

Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN foram obtidos utilizando o clorofórmio deuterado como solvente. Os valores de rendimento para cada produto e o valor total, bem como a seletividade em benzaldeído, valores de TON e TOF para os derivados do álcool benzílico encontram-se na Tabela III.15. No Anexo I encontra-se um exemplo para os cálculos da seletividade em benzaldeído e para os valores de TON e TOF e, no Anexo II encontra-se os espectros de  $^1\text{H}$  RMN para um derivado do álcool benzílico, o 4-nitro álcool benzílico, e do respetivo produto pretendido 4-nitrobenzaldeído assim como os cálculos efetuados para o rendimento de um produto.

Como mencionado, este estudo catalítico foi realizado para os derivados do álcool benzílico, 4-cloro álcool benzílico, 4-metoxi álcool benzílico e 4-nitro álcool benzílico. A natureza eletrónica dos substituintes afetou a reação e assim os álcoois com grupos aceitadores de elétrões (*p*-Cl e *p*-NO<sub>2</sub>) (Tabela III.15, entrada 2 e 4) obtiveram um rendimento mais baixo no produto pretendido, benzaldeído, que o álcool com o grupo doador (*p*-MeO) (Tabela III.15, entrada 3). A reação com o 4-nitro álcool benzílico foi a que apresentou um valor mais elevado em ácido benzóico, o que fez com que o rendimento total fosse semelhante à reação com o 4-metoxi álcool benzílico. Em termos dos valores de TON e TOF, os valores mais baixos foram de 10 e 5  $\text{h}^{-1}$  (Tabela III.15, entrada 2), respetivamente, para o *p*-Cl e em relação aos outros substituintes, *p*-OCH<sub>3</sub> e *p*-NO<sub>2</sub>, estes valores foram semelhantes, ca. de 20 e 10  $\text{h}^{-1}$  (Tabela III.15, entrada 3 e 4). No entanto, verificou-se também que os derivados de

álcool benzílico favoreciam a formação em benzaldeído e não de ácido benzóico, como se observou para o álcool benzílico nestas condições reacionais.<sup>128</sup>

Tabela III.15 – Estudo efetuado na reação de oxidação peroxidativa para os substituintes do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Derivado de Álcool Benzílico (X)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
		Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	-	5,4	60,3	65,7	8,3	58	29
2	Cl	10,8	0,3	11,1	97,1	10	5
3	OCH <sub>3</sub>	21,2	1,9	23,1	91,7	21	10
4	NO <sub>2</sub>	14,1	8,5	22,6	62,5	20	10

<sup>a</sup>Condições reacionais: substituinte do álcool benzílico (5 mmol), 10 mg de CuC2, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. a 70%), 100 °C, 2 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por <sup>1</sup>H RMN; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>Turnover number = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono; <sup>e</sup>Turnover frequency = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono/hora.

### III.1.2.7. Reação de oxidação na presença de difenilamina ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH) e na presença de triclorobromometano (CCl<sub>3</sub>Br)

De forma a entender o tipo de mecanismo envolvido nas reações de oxidação do álcool benzílico, foram efetuados dois ensaios na presença de *traps* radicalares, onde foi utilizado num ensaio, a difenilamina (PH<sub>2</sub>NH), que é a *trap* de oxigénio radicalar e, noutro ensaio o triclorobromometano (CCl<sub>3</sub>Br) que é a *trap* de carbono radicalar.<sup>126,129</sup>

Os ensaios efetuados foram de 1 h, na presença de 5 mmol de substrato, 10 mg de CuC1, 20 mmol de TBHP 70% e 20 mmol de difenilamina ou 5 mmol de triclorobrometano a 100 °C e os resultados obtidos estão representados na Figura III.15.

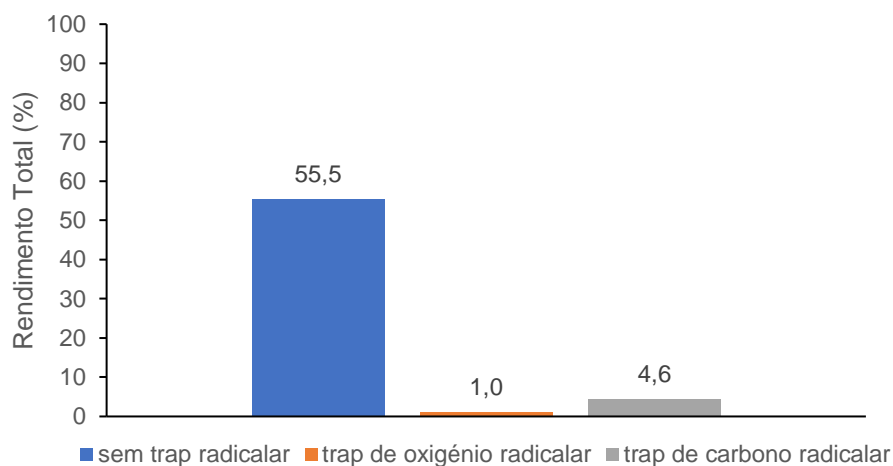
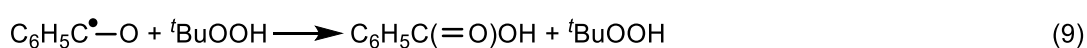
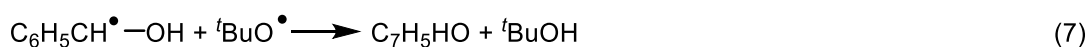
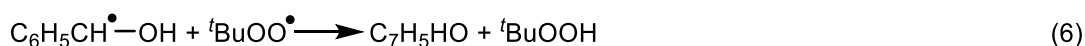
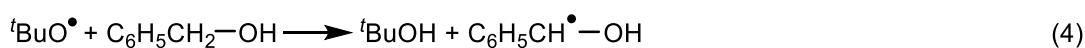
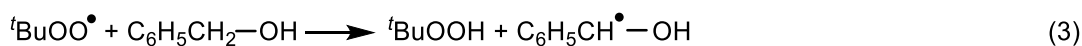


Figura III.15 - Valores de rendimento para as reações realizadas com difenilamina, triclorobrometano ou na ausência destes. Condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico, 10 mg de composto de cobre CuC1, 20 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 100 °C, 1 h.

Através destes resultados foi possível observar que a difenilamina e o triclorobromometano funcionaram como *trap* de oxigénio radicalar e *trap* de carbono radicalar, respetivamente, uma vez que inibiram a oxidação do álcool benzílico em benzaldeído e ácido benzóico, ou seja, foi comprovado que o mecanismo para estas reações foi radicalar e o mecanismo proposto para esta oxidação na presença do metal de cobre(II), tendo como oxidante o *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) encontra-se apresentado nas Equações (1)-(9). Os metais de cobre(II) promovem a ativação do oxidante, TBHP, originando o terc-but-oxil e o terc-butilperóxi. Estes radicais reagem de seguida com o álcool benzílico, formando radicais do álcool benzílico, e posteriormente com o benzaldeído, originando radicais deste produto que são oxidados para ácido benzóico.<sup>126,129</sup>



### III.1.3. Oxidação Peroxidativa do Tolueno

Os catalisadores de cobre, CuC1 e CuC2, e de prata, AgC1 e AgC2, descritos no capítulo II foram testados também para a oxidação peroxidativa do tolueno. Através da oxidação deste foi possível obter-se produtos de valor acrescentado, como o álcool benzílico, o benzaldeído, o ácido benzóico e também os isómeros (*orto*-, *meta*- e *para*-) de cresol. Figura III.16.

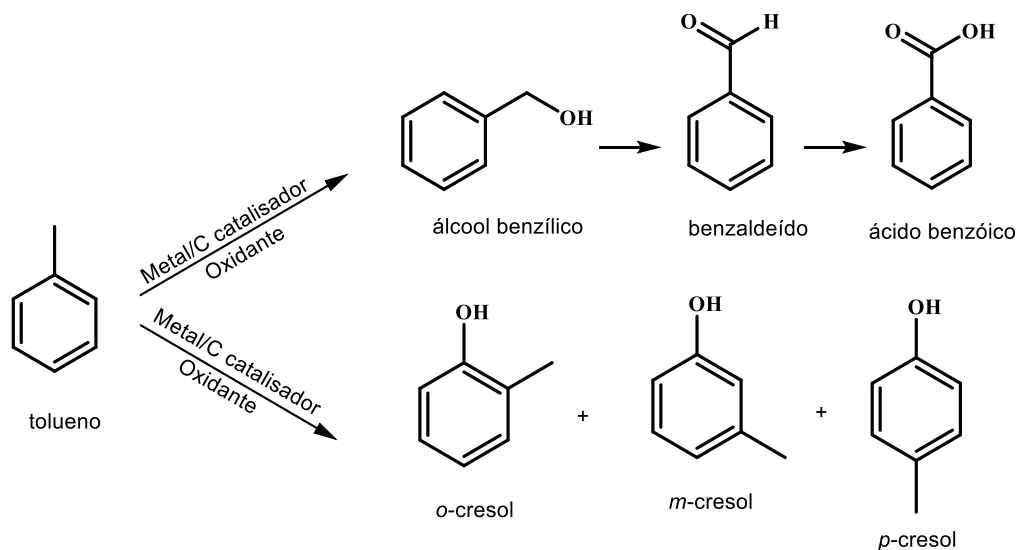


Figura III.16 - Esquema reacional para a oxidação peroxidativa do tolueno.

De forma a otimizar esta oxidação peroxidativa com os compósitos heterogêneos de cobre, CuC1 e CuC2, foram variados alguns parâmetros da reação, como o tipo (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e TBHP 70%) e quantidade (5,10 e 20 mmol) de oxidante, a temperatura de reação (t.a., 50, 80 e 100 °C), a presença ou ausência de solvente e o tempo da reação (4, 6, 12 e 24 h).

Os resultados destes ensaios, em relação aos rendimentos de cada produto (mol de produto/mol de substrato inicial) e total (somatório de todos os produtos), seletividade em benzaldeído (rendimento em benzaldeído/rendimento total) e *Turnover number*, TON (moles de produto/moles de catalisador) encontram-se apresentados nas Tabelas III.16-20. No Anexo I encontra-se um exemplo para os cálculos destes valores. Todos os estudos, foram realizados com 20 mg de catalisador de cobre e com exceção do estudo do tempo de reação, foram feitos com uma duração de 24 h. Para além disso todos os estudos foram feitos com solvente, exceto alguns ensaios no estudo do efeito de solvente. É de notar que para a oxidação do tolueno os valores de TOF foram residuais e desta forma não foram apresentados.

Por último, foi testado se o mecanismo desta oxidação seguia um comportamento radicalar.

### III.1.3.1. Efeito do tipo de oxidante

Para este estudo foram testados dois tipos de oxidante, uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 30% e uma solução aquosa de hidroperóxido de *t*-butilo a 70%. A Tabela III.16 mostra os resultados obtidos para este estudo e, observou-se que para as reações feitas com 10 mmol de oxidante, o rendimento total foi maior com o TBHP 70% e no caso das reações com 20 mmol de oxidante, estes valores foram mais elevados para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e para estas últimas condições não houve presença do benzaldeído. Para este estudo verificou-se também que os valores de TON foram baixos. Assim, observou-se que, para este estudo, o valor de rendimento total máximo foi de 33,5% (Tabela III.16, entrada 4), mas que o produto maioritário foi ácido benzóico.

Tabela III.16 - Influência do tipo de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Oxidante		Temp. (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>							Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>
		Tipo	Qtde. (mmol)		Álcool Benzílico	Benzaldeído	Ácido Benzóico	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol	Total <sup>c</sup>		
1	CuC1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	10	80	0,0	2,4	2,2	2,8	1,1	0,8	9,3	25,8	6
2		TBHP 70%			2,0	3,9	8,8	0,0	0,0	0,0	14,7	26,5	10
3	CuC2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%			0,0	0,7	0,8	0,8	0,0	0,0	2,3	30,4	1
4		TBHP 70%			1,3	3,1	29,1	0,0	0,0	0,0	33,5	9,3	15
5	CuC1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	20	50	0,0	0,0	7,0	7,7	2,3	3,3	20,3	0,0	14
6		TBHP 70%			1,3	4,5	4,0	0,0	0,0	0,1	9,9	45,5	7
7	CuC2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%			0,3	0,0	5,4	5,3	1,9	2,3	15,2	0,0	7
8		TBHP 70%			1,3	5,4	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7	80,6	3

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno (531 µL, 5 mmol), 20 mg de catalisador, acetonitrilo (3 mL), 24 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>Turnover number = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono.

A Figura III.17 mostra o efeito do tipo de oxidante no rendimento total e na seletividade em benzaldeído para 10 mmol de oxidante a 80 °C. Observou-se que para estas condições o oxidante mais apropriado foi o TBHP 70% em relação aos rendimentos totais, uma vez que estes foram mais elevados, sendo que para o composto CuC2 este apresentou um valor de 33,5%, no entanto a sua seletividade em benzaldeído foi a mais baixa para estas condições, 9,3%.

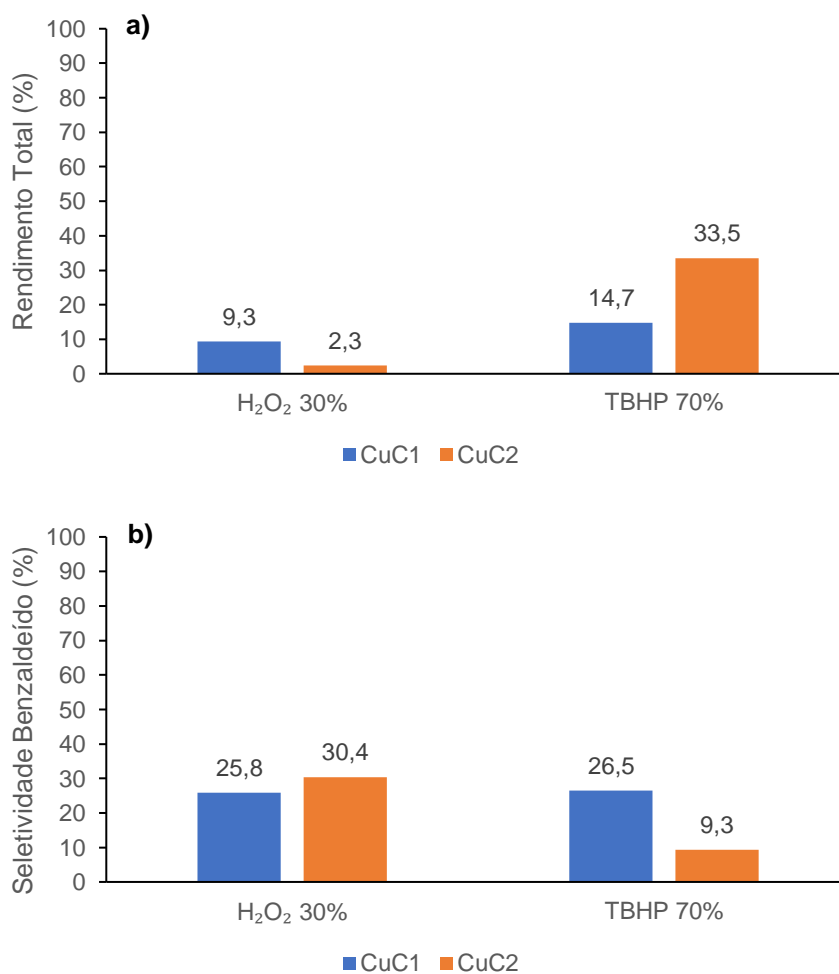


Figura III.17 - Estudo do tipo de oxidante na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 10 mmol de oxidante, 80 °C, 3 mL de solvente, 24 h.

### III.1.3.2. Efeito da quantidade de oxidante

O estudo do efeito da quantidade de oxidante na oxidação do tolueno foi testado em diferentes condições. A Tabela III.17 mostra os valores obtidos de rendimento de cada produto e total, seletividade em benzaldeído e TON para este estudo. De forma geral, foi possível observar que com o aumento da quantidade de oxidante, os valores de rendimento total também aumentaram, no entanto os valores de seletividade em benzaldeído não seguiram este comportamento e no caso das reações estudadas com o TBHP 70% estes valores diminuíram com o aumento da quantidade de oxidante. Os valores de rendimento total foram mais elevados para as reações com o oxidante TBHP 70% e, para o composto CuC<sub>2</sub> com 20 mmol deste oxidante obteve-se o valor máximo de 35,2%, no entanto o valor de seletividade em benzaldeído foi de apenas 8,2% (Tabela III.17, entrada 17). Os valores de TON continuam a ser bastante baixos, principalmente para as reações com o peróxido de hidrogénio (sol. aq. 30%), sendo o valor máximo de TON de 23 (Tabela III.17, entrada 14).

Tabela III.17 - Influência da quantidade de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Oxidante		Temp. (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>							Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>
		Tipo	Qtde (mmol)		Álcool Benzílico	Benzaldeído	Ácido Benzóico	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol	Total <sup>c</sup>		
1	CuC1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	5	t.a.	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0
2			10		0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,4	8,2	0
3	CuC2		5		0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0
4			10		0,0	0,6	0,7	0,9	0,0	0,6	2,8	21,4	1
5	CuC1		5	50	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	1
6			10		0,0	1,0	0,0	3,3	0,0	4,5	8,8	11,4	6
8			20		0,0	0,0	7,0	7,7	2,3	3,3	20,3	0,0	14
9	CuC2		5		0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0
10			10		0,0	0,8	0,0	1,9	7,4	0,0	10,1	7,9	5
11			20		0,3	0,0	5,4	5,3	1,9	2,3	15,2	0,0	7
12	CuC1		TBHP 70%		5	80	0,0	3,2	1,9	0,0	0,0	0,0	5,1
13		10		2,0	3,9		8,8	0,0	0,0	0,0	14,6	26,7	10
14		20		1,4	4,6		27,1	0,0	0,0	0,2	33,3	13,8	23
15	CuC2	5		0,0	4,0		12,1	0,0	0,0	0,0	16,1	24,8	7
16		10		1,3	3,1		29,1	0,0	0,0	0,0	33,5	9,3	15
17		20		1,0	2,9		31,1	0,0	0,0	0,2	35,2	8,2	16

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno (531 µL, 5 mmol), 20 mg de catalisador, acetonitrilo (3 mL), 24 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>Turnover number = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono.

A Figura III.18 mostra o comportamento do rendimento total e da seletividade em benzaldeído com o aumento da quantidade de TBHP 70%, para as condições de 20 mg de catalisador, 80 °C, 24 h. Neste caso foi possível verificar que no caso do rendimento total os valores aumentaram com o aumento da quantidade de oxidante e os valores da seletividade em benzaldeído diminuíram com este aumento, para ambos os compósitos de cobre. Observou-se também que para o rendimento total, os ensaios com o compósito CuC1 tiveram valores mais baixos que os com o catalisador CuC2 e no caso da seletividade em benzaldeído os ensaios com o compósito CuC1 tiveram valores mais elevados ao comparar com o compósito CuC2.

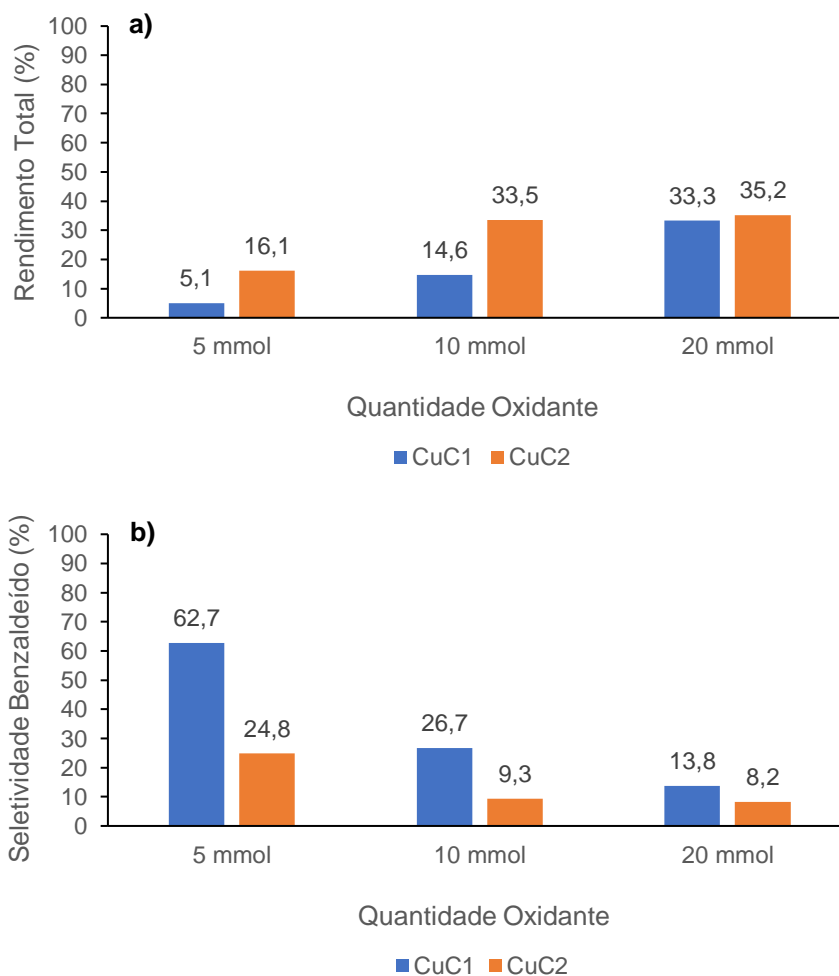


Figura III.18 - Estudo da quantidade de oxidante na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, oxidante = *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 80 °C, 3 mL de solvente, 24 h.

### III.1.3.3. Efeito da temperatura

O seguinte estudo foi o do efeito da temperatura na reação de oxidação do tolueno. Os valores de rendimento dos produtos e o total, a seletividade em benzaldeído e os valores de TON obtidos para este estudo encontram-se na Tabela III.18. Após a análise destes valores, foi possível concluir que estes não apresentam um comportamento constante com o aumento da temperatura. No entanto, o valor de rendimento máximo para este estudo foi de 35,2% (Tabela III.18, entrada 15) para 20 mmol de TBHP 70%, 20 mg de CuC2 a 80 °C e, o valor de seletividade em benzaldeído mais elevado foi de 80,6% (Tabela III.18, entrada 14) para as mesmas condições, mas a 50 °C. Os valores de TON continuaram a apresentar valores baixos para este estudo, sendo que são superiores quando se usa *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) como oxidante.

Tabela III.18 - Influência da temperatura na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Oxidante		Temp (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>							Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	
		Tipo	Qtde (mmol)		Álcool Benzílico	Benzaldeído	Ácido Benzóico	<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol	Total <sup>c</sup>			
1	CuC1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	5	t.a.	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0	
2				50	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	1	
3	CuC2			t.a.	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0	
4				50	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0	
5	CuC1		10	t.a.	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,4	8,2	0	
6				50	0,0	1,0	0,0	3,3	0,0	4,5	8,8	11,4	6	
7				80	0,0	2,4	2,2	2,8	1,1	0,8	9,3	25,8	6	
8	CuC2			t.a.	0,0	0,6	0,7	0,9	0,0	0,6	2,8	21,4	1	
9				50	0,0	0,8	0,0	1,9	7,4	0,0	10,1	7,9	5	
10				80	0,0	0,7	0,8	0,8	0,0	0,0	2,3	30,4	1	
11	CuC1	TBHP 70%		20	50	1,3	4,5	4,0	0,0	0,0	0,1	9,9	45,5	7
12					80	1,4	4,6	27,1	0,0	0,0	0,2	33,3	13,8	23
13					100	0,0	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	4,2	0,0	3
14	CuC2				50	1,3	5,4	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7	80,6	3
15			80		1,0	2,9	31,1	0,0	0,0	0,2	35,2	8,2	16	
16			100		0,0	2,5	10,1	0,0	0,1	0,0	12,7	19,7	6	

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno (531 µL, 5 mmol), 20 mg de catalisador, acetonitrilo (3 mL), 24 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>Turnover number = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono.

A Figura III.19 mostra o comportamento do rendimento total e da seletividade em benzaldeído para as condições de 20 mg de catalisador, 20 mmol de TBHP 70%, 24 h. Foi possível observar que os valores mais elevados de rendimento total foram para 80 °C, sendo que para o compósito com menor quantidade de cobre detetada, CuC1, este valor foi de 33,3% e para o compósito com maior quantidade de metal detetada, CuC2, foi de 35,2%. Em relação aos valores obtidos de seletividade em benzaldeído, estes valores foram mais elevados para ambos os catalisadores de cobre a 50 °C, onde o compósito CuC1 teve um valor de 45,5% e o compósito CuC2 de 80,6%.

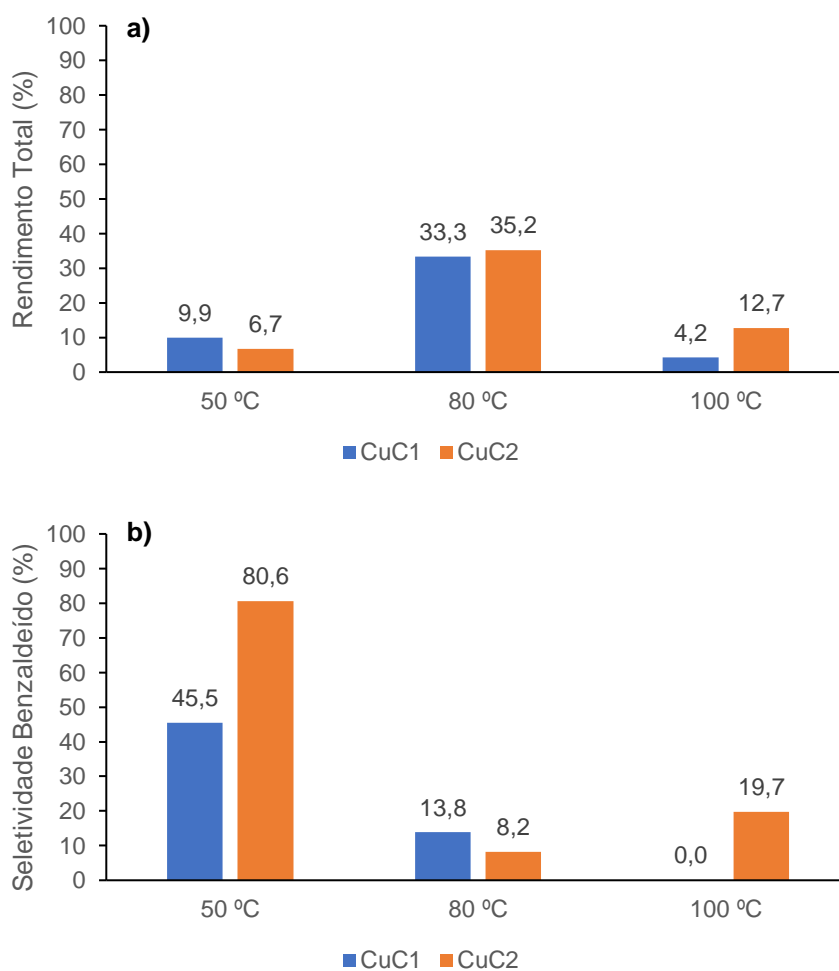


Figura III.19 - Estudo da temperatura na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 20mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 3 mL de solvente, 24 h.

#### III.1.3.4. Efeito da presença de solvente

O seguinte estudo serviu para entender o efeito do solvente na reação. Para tal foram estudadas reações com a presença ou ausência de acetonitrilo. Os valores obtidos de rendimento para cada produto e total, a seletividade em benzaldeído e os valores de TON para este estudo encontram-se na Tabela III.19. Para este estudo retiraram-se os valores de rendimento obtidos para os isômeros de cresol, uma vez que estes eram residuais. Em geral conseguiu-se observar que os valores de rendimento total foram mais elevados nas reações sem solvente, no entanto os valores de seletividade em benzaldeído foram mais baixos. Os valores de TON continuam a ser baixos, sendo o valor mais elevado de TON de 29 (Tabela III.19, entrada 5). A reação com o valor mais elevado de rendimento, 48,1% (Tabela III.19, entrada 7), foi para 20 mg do composto CuC<sub>2</sub>, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 80 °C, sem solvente, 24 h. e, para a seletividade em benzaldeído, o valor mais elevado foi de 80,6% (Tabela III.19, entrada 4) para 20 mg de composto CuC<sub>2</sub>, com solvente, 20 mmol de TBHP 70%, 50 °C, 24 h.

Tabela III.19 - Influência da presença de solvente na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Acetonitrilo (mL)	Rendimento (%) <sup>b</sup>				Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>
				Álcool Benzílico	Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>		
1	CuC1	50	-	1,4	4,8	6,6	12,8	37,5	9
2			3	1,3	4,5	0,0	9,9	45,5	7
3	CuC2		-	0,9	3,8	1,5	6,2	61,3	3
4			3	1,3	5,4	0,0	6,7	80,6	3
5	CuC1	80	-	1,4	4,6	36,4	42,6	10,8	29
6			3	1,4	4,6	27,1	33,3	13,8	23
7	CuC2		-	0,4	1,4	46,1	48,1	2,9	21
8			3	1,0	2,9	31,1	35,2	8,2	16

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno (531  $\mu$ L, 5 mmol), 20 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 24 h; <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono.

A Figura III.20 mostra como o efeito do solvente afeta o comportamento do rendimento total e da seletividade em benzaldeído. Verificou-se que os valores obtidos de rendimento total são maiores para as reações sem solvente, e em relação à seletividade em benzaldeído, estes valores são mais elevados para os ensaios com o compósito CuC1 ao comparar com o compósito CuC2 e para as reações com solvente, para ambos os compósitos.

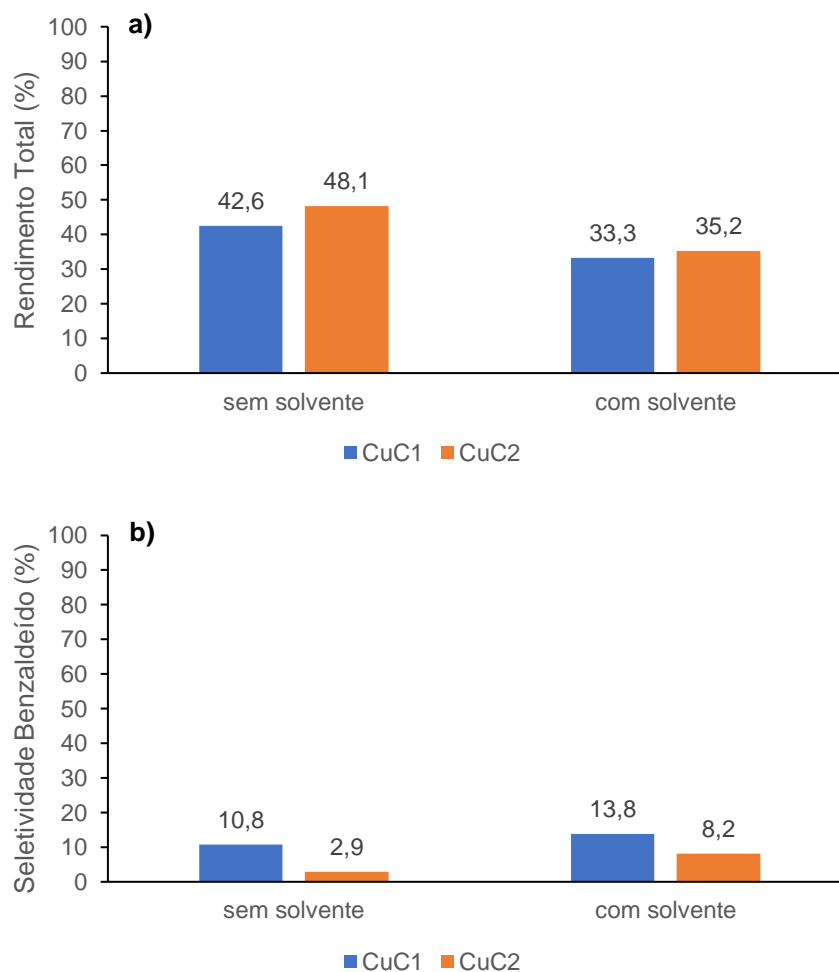


Figura III.20 - Estudo da presença de solvente na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 80 °C, 24 h.

### III.1.3.5. Efeito do tempo

Por fim, estudou-se o efeito do tempo de reação (4, 6, 12 e 24 h) na oxidação peroxidativa do tolueno. Os valores obtidos de rendimento de cada produto e total, a seletividade em benzaldeído e os valores de TON encontram-se na Tabela III.20. Os valores de rendimento de isômeros de cresol não foram apresentados, uma vez que os valores foram residuais. Mais uma vez, estes valores não tiveram um comportamento constante com o aumento do tempo de reação, no entanto o valor mais elevado de rendimento total foi de 55,6% (Tabela III.20, entrada 8) para 20 mg do compósito CuC<sub>2</sub>, 20 mmol de TBHP 70%, 80 °C, 12 h e o valor mais alto de seletividade em benzaldeído foi de 100% (Tabela III.20, entrada 15) para 20 mg do compósito CuC<sub>2</sub>, 20 mmol de TBHP 70%, 100 °C, 6 h, no entanto este rendimento foi só de 2,3%. Mais uma vez os valores de TON foram baixos, sendo que o valor mais alto de TON foi de 29 (Tabela III.20, entrada 2).

Tabela III.20 - Influência do tempo na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%) <sup>b</sup>				Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>
				Álcool Benzílico	Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total <sup>c</sup>		
1	CuC1	80	4	2,4	6,7	23,0	32,4	20,7	22
2			6	2,4	6,9	32,3	41,8	16,5	29
3			12	1,9	5,9	25,6	33,7	17,5	23
4			24	1,4	4,6	27,1	33,3	13,8	23
5	CuC2		4	2,8	8,8	3,8	15,4	57,1	7
6			6	3,2	8,2	7,7	19,2	42,7	9
8			12	2,4	6,0	46,8	55,6	10,8	25
9			24	1,0	2,9	31,1	35,2	8,2	16
10	CuC1		100	4	3,0	3,6	0,0	6,6	54,5
11		6		0,5	2,8	0,0	3,3	84,8	2
12		12		1,0	4,7	0,0	5,7	82,5	4
13		24		0,0	0,0	4,2	4,2	0,0	3
14	CuC2	4		0,6	1,7	0,0	2,3	73,9	1
15		6		0,0	2,3	0,0	2,3	100,0	1
16		12		0,9	4,1	0,0	5,0	82,0	2
17		24		0,0	2,5	10,1	12,7	19,7	6

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno (531  $\mu$ L, 5 mmol), 20 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), acetonitrilo (3mL); <sup>b</sup>Rendimento molar (%) com base no substrato, isto é, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC; <sup>c</sup>Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup>*Turnover number* = moles de produtos por moles de metal suportado em carbono.

A Figura III.21 mostra o comportamento do rendimento total e da seletividade em benzaldeído com o aumento do tempo de reação. Verificou-se que para tempos de reação mais baixos, ou seja, 4 e 6 h, os valores de rendimento foram mais elevados para o composto CuC1 e para tempos mais elevados, 12 e 24 h, os valores foram mais altos para o composto CuC2 e, que no caso da seletividade ocorreu o oposto, ou seja, para 4 e 6 h de reação os valores foram mais elevados para o catalisador CuC2 e para 12 e 24 h os valores foram mais elevados para o composto CuC1. Assim, o valor de rendimento total mais elevado para este estudo nestas condições foi de 55,6% ao fim de 12 h de reação para o composto CuC2 e de seletividade foi de 57,1% ao fim de 4 h também para este composto.

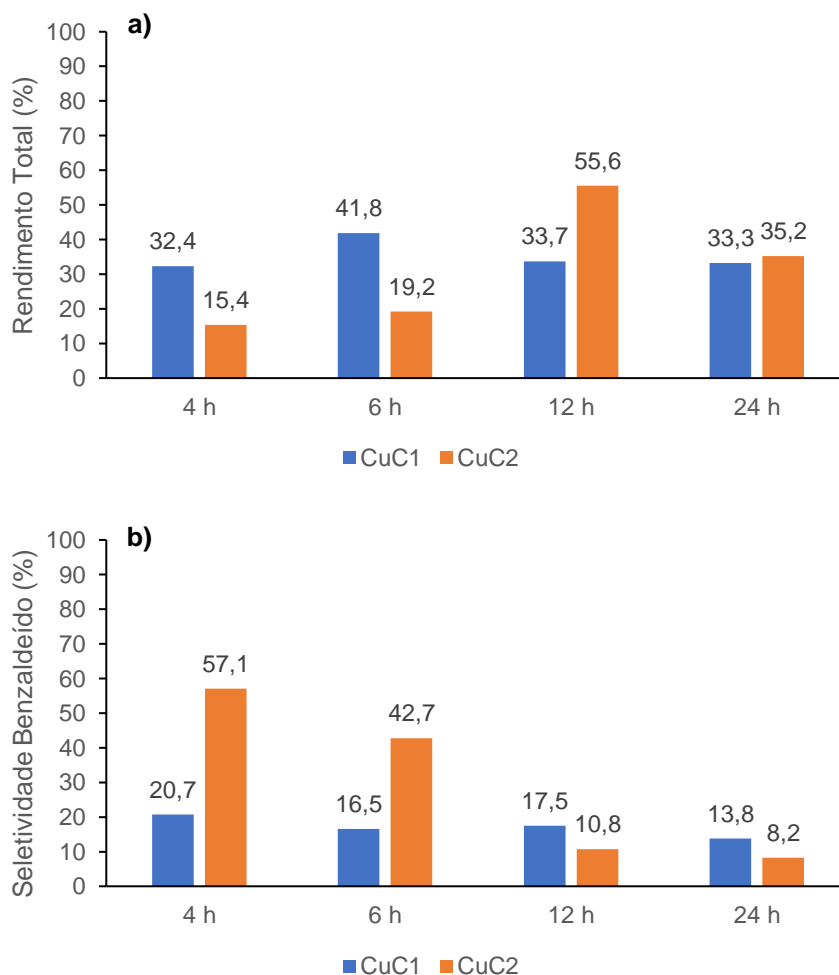


Figura III.21 - Estudo do efeito do tempo na reação de oxidação do tolueno no: a) Rendimento total (%); b) Seletividade em benzaldeído (%). Condições reacionais: 20 mg de catalisador, 20 mmol de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%), 80 °C, 24 h.

Mais uma vez, como a preparação dos catalisadores foi um processo inovador, não foi possível comparar os resultados obtidos com catalisadores semelhantes. No entanto, foi encontrado um artigo com um complexo tetranuclear de cobre (II), o  $[\text{Cu}(\text{HL})_4 \cdot 4\text{EtOH}]$ , onde o ligando L, corresponde a (2,3-dihidroxibenzilideno)-2-hidroxibenzoidrazida, para uma razão molar tolueno/TBHP 70% 1:2, 10  $\mu\text{mol}$  de catalisador, 3 mL de solvente (acetonitrilo), 80 °C, 3 h por aquecimento convencional, em que o rendimento em benzaldeído, que foi o único produto da reação foi de 1,8%.<sup>130</sup> Ao comparar este

valor, para as condições de 73  $\mu\text{mol}$  de  $\text{CuC1}$ , razão molar de tolueno/TBHP 70% 1:4, 3 mL de acetonitrilo, 80  $^{\circ}\text{C}$ , 4 h por aquecimento convencional, cujo o rendimento em benzaldeído foi de 6,7% e o rendimento total foi de 32,4%, verificou-se que na reação efetuada neste trabalho, os rendimentos foram mais elevados, o que pode ter sido devido ao facto de haver uma maior quantidade de catalisador, oxidante e tempo de reação, no entanto verificou-se também que a reação com o composto de literatura é 100% seletiva, enquanto que neste trabalho houve bastante formação de ácido benzóico.

### III.1.3.6. Reação de oxidação na presença de difenilamina ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ ) e na presença de triclorobromometano ( $\text{CCl}_3\text{Br}$ )

Para compreender o tipo de mecanismo envolvido nas reações de oxidação do tolueno, foram efetuados ensaios na presença de *traps* radicalares, onde foi utilizado num ensaio, a difenilamina ( $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ ), que é a *trap* de oxigénio radicalar e, noutro ensaio o triclorobromometano ( $\text{CCl}_3\text{Br}$ ) que é a *trap* de carbono radicalar.<sup>131-133</sup>

Os ensaios efetuados foram de 4 h, na presença de 5 mmol de substrato, 20 mg de  $\text{CuC1}$ , 20 mmol de TBHP 70%, 3 mL de acetonitrilo e 20 mmol de difenilamina ou 5 mmol de triclorobromometano a 80  $^{\circ}\text{C}$  e os resultados obtidos encontram-se na Figura III.22.

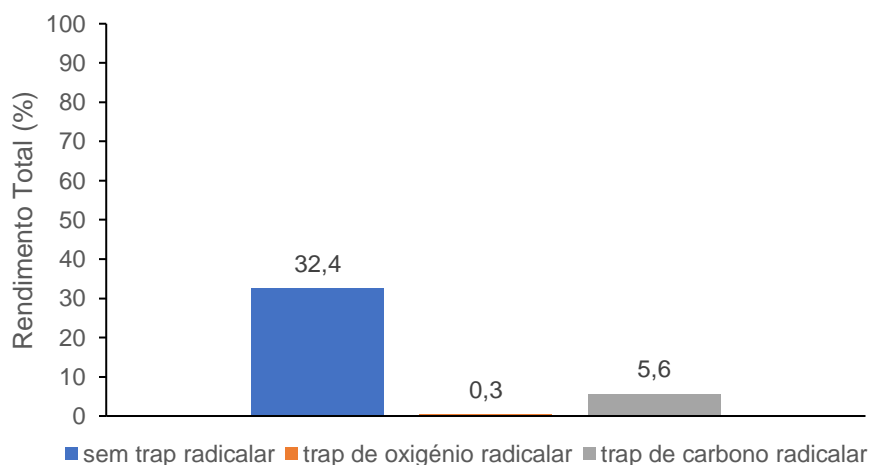
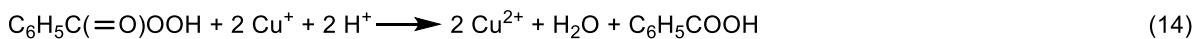
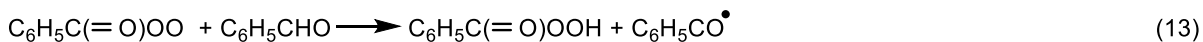
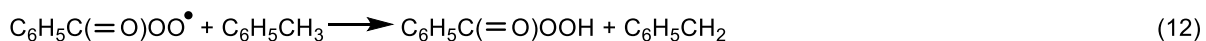
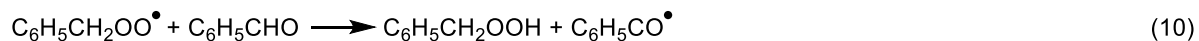
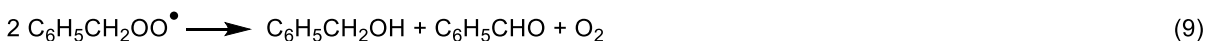
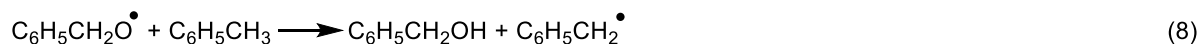
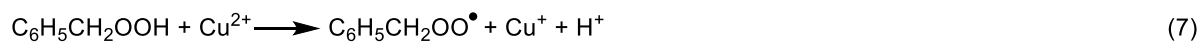
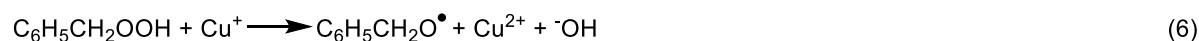


Figura III.22 - Valores de rendimento para as reações realizadas com difenilamina, triclorobromometano ou na ausência destes. Condições reacionais: 5 mmol de tolueno, 20 mg de composto de cobre  $\text{CuC1}$ , 20 mmol de  $t\text{-BuOOH}$  (sol. aq. 70%), 3 mL de acetonitrilo, 80  $^{\circ}\text{C}$ , 4 h.

Com os resultados obtidos foi possível verificar que a difenilamina, funcionou como *trap* de oxigénio radicalar e o triclorobromometano funcionou como *trap* de carbono, ou seja, foi comprovado que o mecanismo destas reações é um mecanismo radicalar. Assim, as Equações (1)-(16) apresentam o mecanismo proposto para a oxidação do tolueno em álcool benzílico que oxida também para benzaldeído e por fim ácido benzóico, em que os metais de cobre(II) promovem a ativação do oxidante, em que este pode ser o TBHP (sol. aq. 70%) ou o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (sol. aq. 30%) originando os respetivos peróxidos radicalares. De seguida, estes radicais reagem com o tolueno, criando um radical que vai

reagir posteriormente com  $O_2$ , formando um radical novo. Este último radical vai reagir com o oxidante e o produto com os compostos de cobre (II) de forma a ser possível a oxidação do tolueno em álcool benzílico, benzaldeído e ácido benzóico.<sup>131-133</sup>



## III.2. Reações de Redução

### III.2.1. Redução do 4-Nitrofenol

Na redução do 4-nitrofenol em meio aquoso, os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, e de cobre, CuC1 e CuC2, descritos no capítulo II foram testados como catalisadores heterogêneos. Esta redução teve como produto intermediário o íon 4-nitrofenolato e como produto final o 4-aminofenol (Figura III.23).

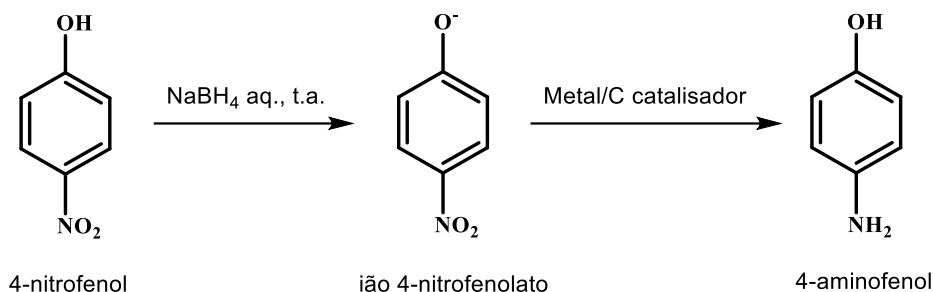


Figura III.23 - Esquema reacional para a redução do 4-nitrofenol.

A reação de redução deste substrato em meio aquoso na presença dos catalisadores de prata e cobre foi estudada usando como agente redutor o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), em meio aquoso. De forma a otimizar esta reação os efeitos estudados foram o tipo de catalisador (AgC1, AgC2, CuC1 e CuC2), a quantidade molar de catalisador (em termos de metal), a ordem de adição dos componentes desta reação, ou seja, se o agente redutor foi adicionado antes ou depois do compósito, a concentração do 4-nitrofenol (4-NP) e a temperatura.

A evolução temporal desta redução foi monitorizada por espectroscopia de UV-Vis, entre os 200 e os 600 nm e, foi possível observar que na ausência de catalisador, houve a formação do íon 4-nitrofenolato, aos 400 nm e, só com a adição do catalisador é que houve o aparecimento do 4-aminofenol (4-AP) aos 290 nm. A reação foi dada como terminada assim que se obtivesse o valor característico de comprimento de onda (c.d.o.) do íon 4-nitrofenolato. De forma a determinar a conversão da reação foi utilizada a equação dada por:<sup>114</sup>

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \times 100 \quad (1)$$

Onde  $A_0$  e  $A_t$  correspondem ao valor de absorvância inicial e final, respectivamente, do íon 4-nitrofenolato.

Para descobrir a constante de velocidade, foi feita uma representação gráfica de  $\ln A$  em função do tempo (min) e, utilizou-se a equação dada por:<sup>134</sup>

$$\ln A = \ln A_0 - kt \quad (2)$$

Onde  $A$  corresponde à absorvância do íon 4-nitrofenolato,  $t$  corresponde ao tempo e  $k$  à constante de velocidade.

Foram também calculados os erros associados aos valores da Equação (2) e, para tal, utilizou-se a ferramenta de “Análise de Dados” do Microsoft Excel.

### **III.2.1.1. Efeito do tipo de catalisador**

Para este estudo foram testados os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, e de cobre, CuC1 e CuC2, com o objetivo de comparar o efeito do tipo de centro metálico assim como a quantidade de metal existente em cada compósito. Este estudo foi realizado para as condições iniciais de 10 mg de catalisador, de cobre e prata, à t.a., com uma concentração de 4-NP de  $10^{-4}$  M e de  $\text{NaBH}_4$  de 0,1 M, para duas sequências de adição dos componentes, sendo que a sequência 1 corresponde à adição da solução aquosa de 4-NP, solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$  e por último o catalisador e, a sequência 2 corresponde à adição da solução aquosa de 4-NP, catalisador e só depois a solução aquosa do agente redutor,  $\text{NaBH}_4$ .

A Tabela III.21 teve como objetivo mostrar a conversão das reações efetuadas para este estudo tendo sido utilizada a Equação (1) para este propósito. Em relação ao catalisador de prata com um teor de metal de 8,1%, AgC1, foi possível observar um valor elevado de conversão, 73,6% (Tabela III.21, entrada 1) para a sequência 1 e, 75,4% (Tabela III.21, entrada 5) para a sequência 2. Para o catalisador de prata com um teor de metal de 14,5%, AgC2, foi observado um valor de conversão de 8,5% (Tabela III.21, entrada 2) e, para a sequência 2 não foi possível calcular o valor de conversão, pois ao adicionar o catalisador antes do agente redutor, fez com que quando este último fosse adicionado houvesse uma libertação muito rápida de hidrogénio e a transformação completa do ião 4-nitrofenolato ocorresse antes do intervalo de tempo utilizado para as medições. Para ambos os catalisadores de cobre, CuC1 e CuC2, com valores de teor em metal de 36,5 e 56,2%, respetivamente, também não foi viável o cálculo da conversão, uma vez que estes catalisadores apresentaram concentrações molares elevadas, o que levou a que o agente redutor fizesse a libertação muito rápida do hidrogénio e a transformação completa do ião 4-nitrofenolato ocorresse num intervalo de tempo inferior ao utilizado para as medidas. Assim como o espectro final apresentava pouca qualidade devido à presença de bolhas de hidrogénio e as bandas não estavam bem definidas, optou-se por não calcular a conversão, embora em alguns casos não aparentasse haver banda no c.d.o. característico do ião 4-nitrofenolato, o que indicaria uma conversão de 100%.

Tabela III.21 - Influência do tipo de catalisador para a conversão na reação de redução do 4-nitrofenol.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	Quantidade molar de metal presente ( $\mu\text{mol}$ ) <sup>b</sup>	Sequência	Conversão (%) <sup>c</sup>
1	AgC1	8,1	1	73,6
2	AgC2	14,5		8,5
3	CuC1	36,5		*
4	CuC2	56,2		*
5	AgC1	8,1	2	75,4
6	AgC2	14,5		*
8	CuC1	36,5		*
9	CuC2	56,2		*

<sup>a</sup>Condições reacionais:  $[\text{4-NF}] = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 0,1 \text{ M}$ , 10 mg de catalisador, t.a.; <sup>b</sup>Cálculo com base na análise ICP, Tabela II.1; <sup>c</sup>Conversão (%) com base na absorvância inicial e final do íon 4-nitrofenolato, determinadas por UV-Vis; Sequência 1 = adição do 4-NP +  $\text{NaBH}_4$  + catalisador; Sequência 2 = adição do 4-NP + catalisador +  $\text{NaBH}_4$ ; \*Explicação encontra-se no texto acima da Tabela.

A Figura III.24 mostrou o comportamento da absorvância em função do tempo para o compósito de prata, AgC1, através da sequência 1, onde foi verificado que houve uma diminuição significativa da absorvância do íon 4-nitrofenolato e o aparecimento do produto final pretendido, que com o aumento do tempo de reação a sua absorvância aumentava também.

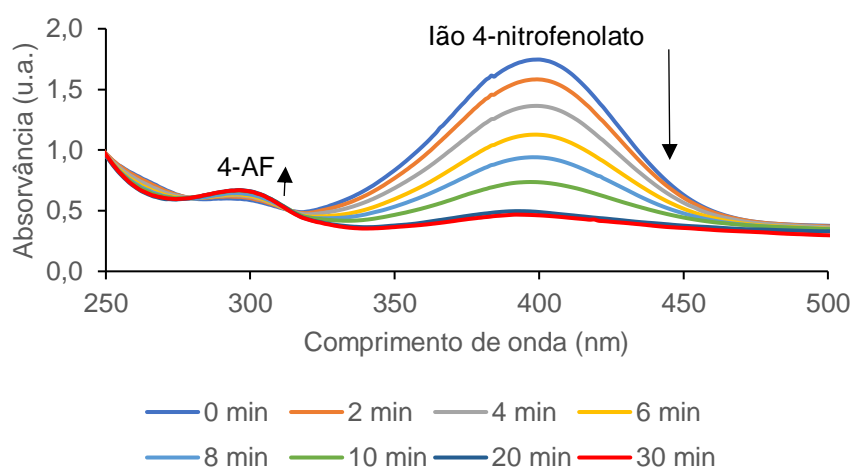


Figura III.24 - Exemplo do espectro da absorvância em função do tempo obtido para o compósito de prata AgC1 para a sequência 1. Condições reacionais:  $[\text{4-NP}] = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 0,1 \text{ M}$ , 10 mg de compósito AgC1, t.a.

A Tabela III.22 mostra os valores obtidos da constante de velocidade,  $k$ , o fator de correlação,  $r^2$ , assim como os erros associados a estes valores, determinados a partir da Equação (2), para as reações com os compósitos de prata da sequência 1 e, a Figura III.25 apresenta o comportamento da cinética, ou seja, o logaritmo da absorvância em função do tempo, para as reações com os compósitos de prata da sequência 1.

Através dos valores de constante de velocidade apresentados na Tabela III.22 foi verificado que a reação com o catalisador com menor quantidade em metal, apresentou um valor de constante de velocidade mais acentuado, o que pode ser comprovado através da Figura III.25, com o decréscimo elevado do logaritmo da absorvância com o aumento do tempo de reação. No entanto, foi observado também atendendo aos valores de erro associados aos valores da constante de velocidade que, para a reação com o catalisador AgC1, o erro associado foi o mais elevado. Por fim, os valores do fator de correlação mostraram que, mais uma vez, foram mais elevados para a reação com o catalisador AgC1, assim como os respectivos erros e, que a reação com o fator de correlação mais baixo foi a reação com o catalisador AgC2. Estas diferenças podem ser uma indicação que em catálise heterogênea a reatividade do catalisador e conseqüentemente o modo como afeta a cinética da reação também tenha que entrar em conta com o tipo de catalisador e com as alterações estruturais que podem ocorrer na reação. Não significa que haja uma alteração química na reação, já que o suporte é inerte e não promove a reação, mas a sua presença como estrutura tridimensional pode afetar fenômenos como transferência de massa e a difusão.

Tabela III.22 - Influência do tipo de catalisador na reação de redução do 4 nitrofenol.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$r^{2b}$
1	AgC1	$0,096 \pm 0,0027$	$0,997 \pm 0,0263$
2	AgC2	$0,004 \pm 0,0002$	$0,981 \pm 0,0049$

<sup>a</sup>Condições reacionais:  $[4\text{-NP}] = 10^{-4}$  M,  $[\text{NaBH}_4] = 0,1$  M, 10 mg de catalisador, t.a.; <sup>b</sup>Valores obtidos através da ferramenta "Análise de Dados" do Microsoft Excel; Sequência 1 = adição do 4-NP +  $\text{NaBH}_4$  + catalisador.

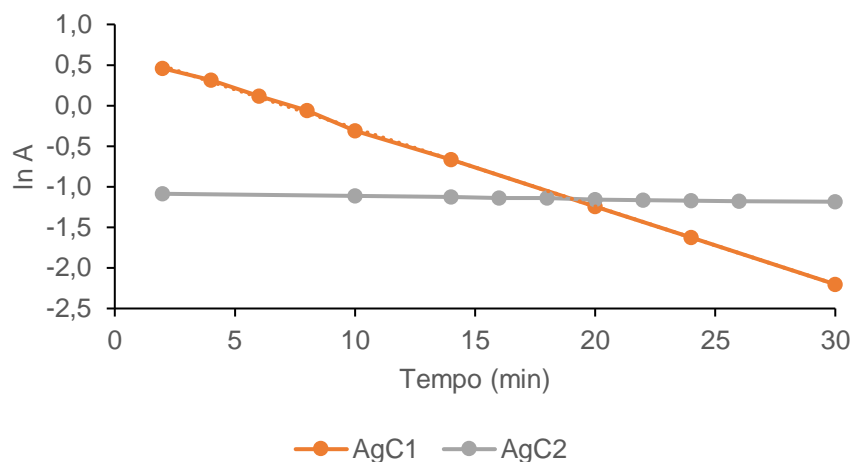


Figura III.25 - Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para os compósitos de prata, AgC1 e AgC2, para a sequência 1. Condições reacionais:  $[4\text{-NP}] = 10^{-4}$  M,  $[\text{NaBH}_4] = 0,1$  M, 10 mg de catalisador, t.a., Sequência 1 = adição do 4-NP +  $\text{NaBH}_4$  + catalisador.

### III.2.1.2. Efeito da quantidade de catalisador

Foi avaliado como a variação da quantidade dos catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, e de cobre, CuC1 e CuC2, afetou a conversão e, as constantes de velocidade nas reações. Assim, as condições reacionais estudadas para todos os catalisadores foram à t.a., com uma concentração de 4-NP de  $10^{-4}$  M e, de  $\text{NaBH}_4$  de 0,1 M, para a sequência 1, ou seja, adição de 4-NP seguida de  $\text{NaBH}_4$  e por fim de catalisador. A Tabela III.23 serviu para observar os resultados obtidos de conversão destas reações, as constantes de velocidade e fatores de correlação, assim como os respectivos erros, tendo sido utilizadas as Equações (1) e (2) para este propósito.

Relativamente ao catalisador com menor quantidade de prata detetada, AgC<sub>1</sub>, foi verificado que com o aumento da quantidade molar de 4,0 para 8,1  $\mu\text{mol}$ , o valor da conversão aumentou 12,1%, tendo sido obtido um valor máximo para este catalisador de 73,6% (Tabela III.23, entrada 2) e, que para 16,0 e 20,0  $\mu\text{mol}$  este valor começou a reduzir-se, tendo chegado aos 27,4% (Tabela III.23, entrada 4). Para este catalisador, com o aumento da quantidade molar, os valores da constante de velocidade e os erros associados a estes valores diminuíram.

No caso do compósito de prata, AgC<sub>2</sub>, o valor da conversão aumentou 15,2% com o aumento da quantidade molar de catalisador de 4,0 para 8,1  $\mu\text{mol}$  e, este valor diminuiu para 8,5% (Tabela III.23, entrada 7) com 14,5  $\mu\text{mol}$ , no entanto, com 20,0  $\mu\text{mol}$  a conversão chegou aos 70,2% (Tabela III.23, entrada 8), tendo sido o valor máximo obtido para este catalisador e, os valores obtidos de constante de velocidade tiveram o mesmo comportamento descrito para a conversão.

Por fim, para este estudo, foram testados os catalisadores de cobre, CuC1 e CuC2, sendo que para o compósito com menor teor em cobre, CuC1, foi testado com 8,1 e 36,5  $\mu\text{mol}$  e para o catalisador com maior quantidade de cobre detetada, CuC2, foi estudado para 8,1 e 56,2  $\mu\text{mol}$ . No entanto, apenas se conseguiu obter os valores de conversão e constante de velocidade para 8,1  $\mu\text{mol}$  do catalisador CuC1,

cujo valor obtido de conversão foi de 66,5% (Tabela III.23, entrada 9). Os restantes valores para os compósitos de cobre não foram calculados uma vez que, o agente redutor levou à libertação muito rápida do hidrogénio o que fez com que a transformação completa do ião 4-nitrofenolato ocorresse num intervalo de tempo inferior ao medido.

Tabela III.23 - Influência da quantidade de catalisador na reação de redução do 4 nitrofenol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador		Conversão (%) <sup>c</sup>	k (min <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	r <sup>2d</sup>
	Tipo	Quantidade molar (μmol) <sup>b</sup>			
1	AgC1	4,0	61,5	0,120 ± 0,0061	0,995 ± 0,0360
2		8,1	73,6	0,096 ± 0,0027	0,995 ± 0,0263
3		16,0	42,8	0,031 ± 0,0013	0,997 ± 0,0128
4		20,0	27,4	0,025 ± 0,0006	0,999 ± 0,033
5	AgC2	4,0	52,5	0,023 ± 0,0005	0,996 ± 0,0093
6		8,1	67,7	0,198 ± 0,0087	0,996 ± 0,0334
7		14,5	8,5	0,004 ± 0,0002	0,981 ± 0,0049
8		20,0	70,2	0,020 ± 0,0007	0,990 ± 0,0127
9	CuC1	8,1	66,5	0,110 ± 0,0038	0,998 ± 0,0291
10		36,5	*	*	*
11	CuC2	8,1	*	*	*
12		56,2	*	*	*

<sup>a</sup>Condições reacionais: [4-NP] = 10<sup>-4</sup> M, [NaBH<sub>4</sub>] = 0,1 M, Sequência 1 = adição do 4-NP + NaBH<sub>4</sub> + catalisador, t.a.; <sup>b</sup>Cálculo com base na análise ICP, Tabela II.1; <sup>c</sup>Conversão (%) com base na absorvância inicial e final do ião 4-nitrofenolato, determinadas por UV-Vis; <sup>d</sup>Valores obtidos através da ferramenta “Análise de Dados” do Microsoft Excel; \*Explicação encontra-se no texto acima da Tabela.

A Figura III.26 mostrou o comportamento da cinética, isto é, o logaritmo da absorvância em função do tempo, para os catalisadores de prata neste estudo. Para o catalisador AgC1 foi verificado que a quantidade molar com o decréscimo mais acentuado foi 4,0 μmol, o que pode ser comprovado com o valor de constante de velocidade apresentado na Tabela III.23 e, de seguida foi o da reação com 8,1 μmol e, as restantes quantidades molares apresentaram um comportamento semelhante. No caso do compósito AgC2 este valor de constante de velocidade foi maior para 8,1 μmol, enquanto que para 4,0 e 20,0 μmol o comportamento foi semelhante e, para 14,5 μmol, foi notado que o valor da constante de velocidade foi bastante reduzido, não tendo sido possível ver-se um decréscimo significativo na Figura III.26.

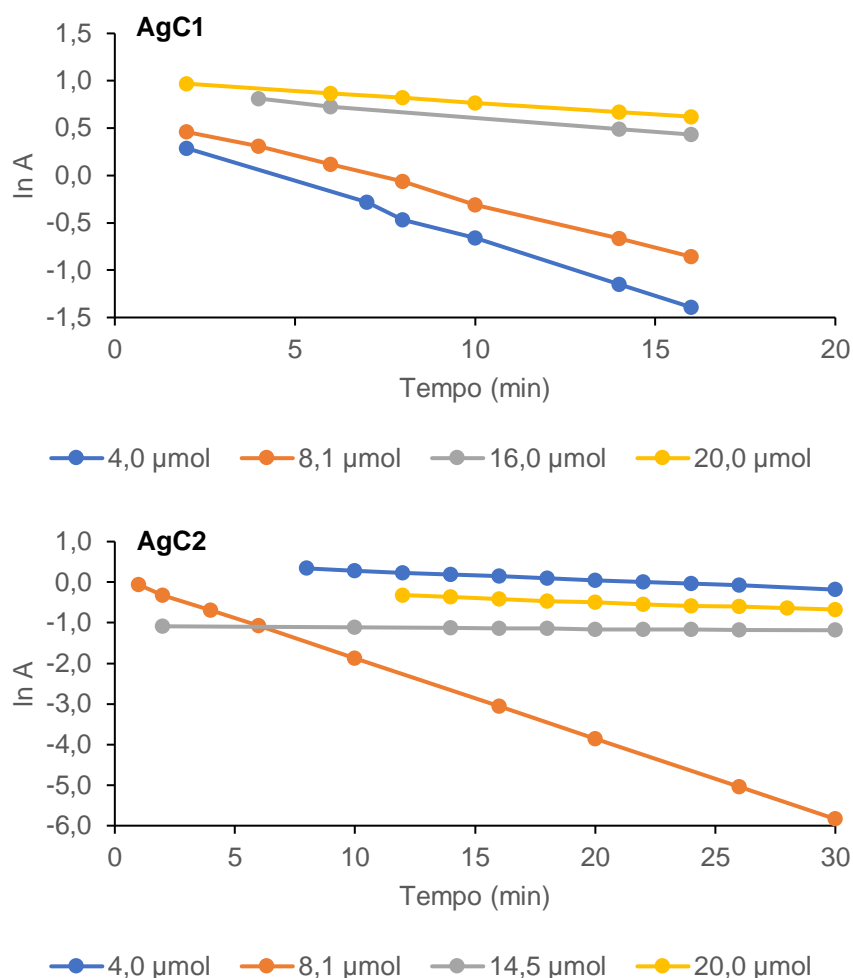


Figura III.26 – Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2. Condições reacionais:  $[4\text{-NP}] = 10^{-4}$  M,  $[\text{NaBH}_4] = 0,1$  M, t.a., Sequência 1 = adição do 4-NP +  $\text{NaBH}_4$  + catalisador.

### III.2.1.3. Efeito da ordem de adição dos componentes (sequência)

De seguida, foi testado como é que a ordem de adição dos componentes da reação afeta a conversão obtida. Para tal, utilizou-se 10 mg de cada catalisador, o que correspondeu a 8,1 μmol de AgC1, 14,5 μmol de AgC2, 36,5 μmol de CuC1 e 56,2 μmol de CuC2, à t.a. com uma concentração de  $10^{-4}$  M de 4-nitrofenol e 0,1 M de  $\text{NaBH}_4$ , para as duas sequências, sendo que a sequência 1 correspondeu à adição de 4-NP, seguida do agente redutor e por último o catalisador enquanto que, a sequência 2 referiu-se à adição de 4-NP, catalisador e  $\text{NaBH}_4$ .

A Tabela III.24 serviu para revelar os valores obtidos de conversão para estas reações. Assim, foi possível verificar que para o catalisador com menor quantidade molar de metal detetada, AgC1, para ambas as sequências os valores obtidos foram semelhantes, ca. de 74 e 75% (Tabela III.24, entrada 1 e 2, respetivamente) o que indicou que para estas condições não fez diferença a ordem de adição dos componentes. No caso do seguinte catalisador de prata, AgC2, apenas com a sequência 1 foi possível obter um valor de conversão de ca. de 9% (Tabela III.24, entrada 3) enquanto que para a sequência 2 não foi possível obter valor. No caso de ambos os catalisadores de cobre, CuC1 e CuC2, mais uma

vez não foi possível calcular as conversões uma vez que as concentrações de metal presentes foram muito elevadas, o que levou a que o agente redutor fizesse a libertação muito rápida do hidrogénio e a transformação completa do ião 4-nitrofenolato ocorresse num intervalo de tempo inferior ao utilizado para as medidas. Assim, o espetro final apresentou pouca qualidade devido à presença de bolhas de hidrogénio e como as bandas não estavam bem definidas optou-se por não calcular a conversão embora em alguns casos não aparentasse haver banda no c.d.o. característico do ião 4-nitrofenolato, o que indicaria uma conversão de 100%.

Tabela III.24 - Influência da ordem de adição dos componentes para a conversão na reação de redução do 4 nitrofenol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador		Sequência	Conversão (%) <sup>c</sup>
	Tipo	Quantidade molar (μmol) <sup>b</sup>		
1	AgC1	8,1	1	73,6
2			2	75,4
3	AgC2	14,5	1	8,5
4			2	*
5	CuC1	36,5	1	*
6			2	*
7	CuC2	56,2	1	*
8			2	*

<sup>a</sup>Condições reacionais: [4-NP] = 10<sup>-4</sup> M, [NaBH<sub>4</sub>] = 0,1 M, 10 mg de catalisador, t.a.; <sup>b</sup>Cálculo com base na análise ICP, Tabela II.1; <sup>c</sup>Conversão (%) com base na absorvância inicial e final do ião 4-nitrofenolato, determinadas por UV-Vis; Sequência 1 = adição do 4-NF + NaBH<sub>4</sub> + catalisador; Sequência 2 = adição do 4-NF + catalisador + NaBH<sub>4</sub>; \*Explicação encontra-se no texto acima da Tabela.

A Tabela III.25 serviu para mostrar os valores obtidos da constante de velocidade, k e, o fator de correlação, r<sup>2</sup>, assim como os erros associados a estes valores determinados a partir da Equação (2) para as reações efetuadas para este estudo. Para o catalisador AgC1 foi verificado que as constantes de velocidade são semelhantes, resultados esperados uma vez que os valores obtidos de conversão também o são. Foi possível observar também que para 10 mg de catalisador através da sequência 1, os valores obtidos de constante de velocidade foram superiores para o composto AgC1 relativamente ao catalisador AgC2, o que também foi esperado uma vez que o valor obtido de conversão foi maior para o composto AgC1.

Tabela III.25 - Influência da ordem de adição dos componentes para a constante de velocidade e fator de correlação na reação de redução do 4 nitrofenol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador		Sequência	k (min <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	r <sup>2c</sup>
	Tipo	Quantidade molar (μmol) <sup>b</sup>			
1	AgC1	8,1	1	0,096 ± 0,0027	0,997 ± 0,0263
2			2	0,092 ± 0,0027	0,995 ± 0,0356
3	AgC2	14,5	1	0,004 ± 0,0002	0,981 ± 0,0049
4			2	*	*
5	CuC1	36,5	1	*	*
6			2	*	*
7	CuC2	56,2	1	*	*
8			2	*	*

<sup>a</sup>Condições reacionais: [4-NP] = 10<sup>-4</sup> M, [NaBH<sub>4</sub>] = 0,1 M, 10 mg de catalisador, t.a.; <sup>b</sup>Cálculo com base na análise ICP, Tabela II.1; <sup>c</sup>Valores obtidos através da ferramenta “Análise de Dados” do Microsoft Excel; Sequência 1 = adição do 4-NP + NaBH<sub>4</sub> + catalisador; Sequência 2 = adição do 4-NP + catalisador + NaBH<sub>4</sub>; \*Explicação encontra-se no texto acima da Tabela III.24.

A Figura III.27 apresentou o efeito da cinética, ou seja, o logaritmo da absorvância em função do tempo apenas para as reações com o composto AgC1, uma vez que foi apenas para este que se conseguiu obter resultados para ambas as sequências e, foi observado que ambas as reações apresentaram comportamentos semelhantes, o que mais uma vez foi o esperado visto os valores das constantes de velocidade terem o mesmo comportamento.

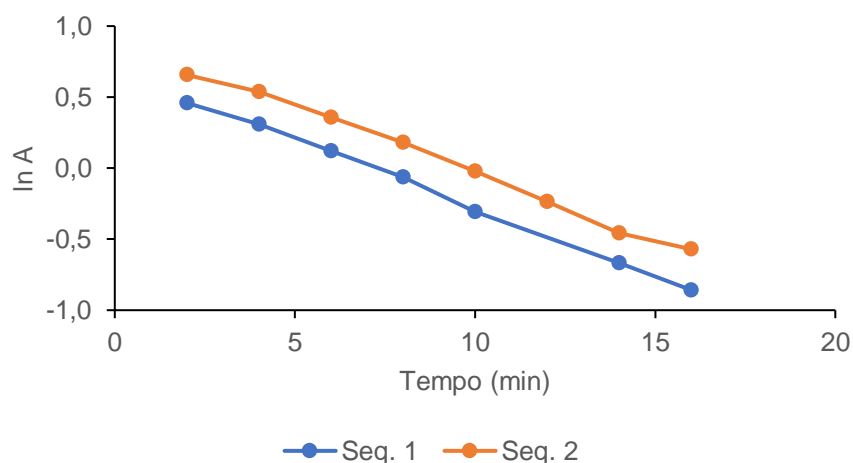


Figura III.27 – Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para o catalisador AgC1, para as sequências 1 e 2. Condições reacionais: [4-NP] = 10<sup>-4</sup> M, [NaBH<sub>4</sub>] = 0,1 M, 8,1 μmol de catalisador, t.a.

### III.2.1.4. Efeito da concentração do 4-nitrofenol

De seguida, foi avaliado o efeito da concentração do 4-NP nos valores de conversão e das constantes de velocidade,  $k$ . Para tal este estudo foi feito para o catalisador AgC1, tendo como concentrações de substrato de  $0,1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  e  $2 \times 10^{-4}$  M e, para o catalisador AgC2, com as mesmas concentrações que o anterior, mas também com  $5 \times 10^{-4}$  e  $10 \times 10^{-4}$  M. Foram usadas 8,1  $\mu$ mol de catalisador, à t.a., com uma concentração do agente redutor de 0,1 M e a sequência utilizada foi a 1, ou seja, adicionou-se em primeiro lugar o substrato, seguido do  $\text{NaBH}_4$  e por fim o catalisador.

A Tabela III.26 apresenta os valores obtidos de conversão, constante de velocidade,  $k$ , fator de correlação,  $r^2$  e, os erros associados para estes valores. Para ambos os compósitos de prata, foi verificado que com o aumento da concentração de substrato, houve um aumento nos valores obtidos de conversão e de constante de velocidade. No caso do compósito com menor quantidade de prata detetada, AgC1, o aumento de conversão foi de ca. de 51% quando a concentração do substrato aumentou de  $0,1 \times 10^{-4}$  para  $1 \times 10^{-4}$  M, no entanto quando se aumentou para  $2 \times 10^{-4}$  M, não foi possível calcular este valor e, para o compósito com maior quantidade de prata detetada, AgC2 este aumento foi de ca. de 40% quando a concentração do substrato aumentou de  $0,1 \times 10^{-4}$  para  $1 \times 10^{-4}$  M e, com o aumento para  $2 \times 10^{-4}$  M, o aumento foi de ca. de 8%, ou seja, não foi tão alto como o anterior. Para as concentrações de  $5 \times 10^{-4}$  e  $10 \times 10^{-4}$  M não foi possível obter valores, uma vez que os espectros obtidos se encontravam pouco definidos, o que pode ter acontecido devido à libertação de bolhas do agente redutor.

Tabela III.26 - Influência da concentração de 4-NP na reação de redução do 4 nitrofenol.<sup>a</sup>

Entrada	Tipo de Catalisador	[4-NP] ( $10^{-4}$ M)	Conversão (%) <sup>b</sup>	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	$r^2$ <sup>c</sup>
1	AgC <sub>1</sub>	0,1	22,7	$0,018 \pm 0,0021$	$0,972 \pm 0,0127$
2		1	73,6	$0,096 \pm 0,0027$	$0,997 \pm 0,0263$
3		2	*	*	*
4	AgC <sub>2</sub>	0,1	27,3	$0,012 \pm 0,0004$	$0,997 \pm 0,0049$
5		1	67,7	$0,198 \pm 0,0087$	$0,996 \pm 0,0334$
6		2	75,8	$0,521 \pm 0,0814$	$0,976 \pm 0,1151$
7		5	*	*	*
8		10	*	*	*

<sup>a</sup>Condições reacionais: 8,1  $\mu$ mol de catalisador,  $[\text{NaBH}_4] = 0,1$  M, Sequência 1 = adição do 4-NP +  $\text{NaBH}_4$  + catalisador, t.a.; <sup>b</sup>Conversão (%) com base na absorvância inicial e final do ião 4-nitrofenolato, determinadas por UV-Vis; <sup>c</sup>Valores obtidos através da ferramenta "Análise de Dados" do Microsoft Excel; \*Explicação encontra-se no texto acima da Tabela.

Por fim, para este estudo a Figura III.28 mostrou o efeito da cinética, isto é, o logaritmo da absorvância em função do tempo para ambos os catalisadores, com o aumento da concentração do 4-NP. Foi observado assim que com o aumento da concentração do substrato o decréscimo do logaritmo da absorvância é mais eficiente, explicando assim o aumento das constantes de velocidade,  $k$ , com o aumento da concentração.

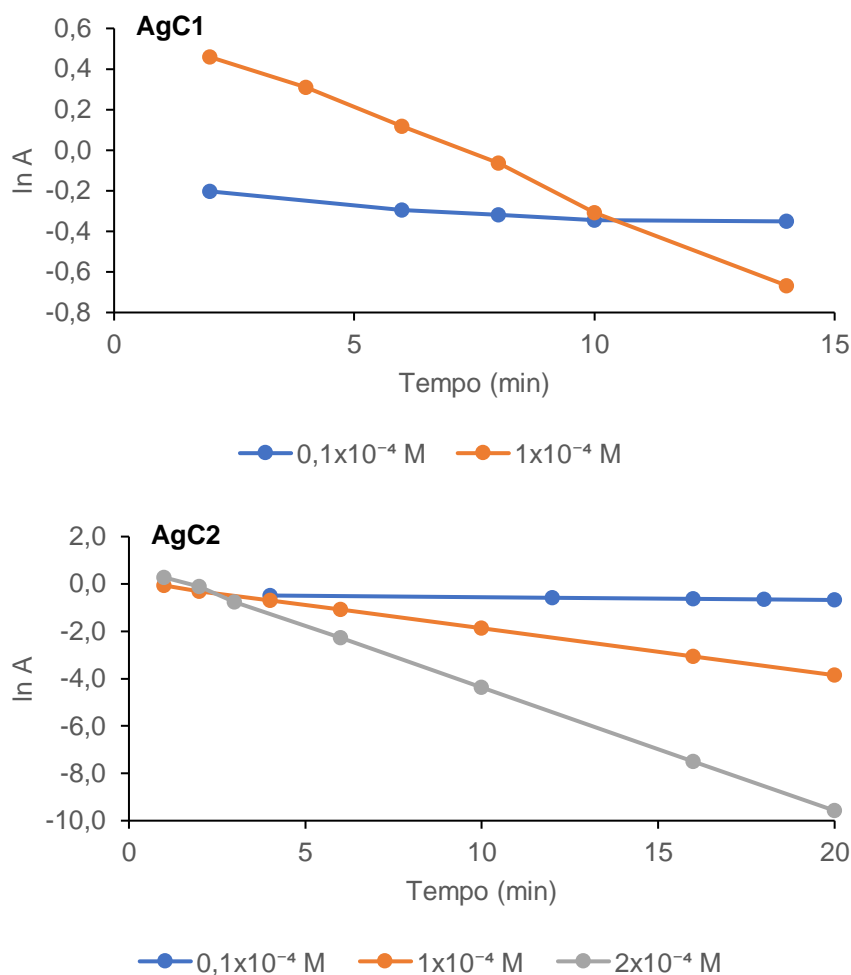


Figura III.28 – Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para os catalisadores de prata, AgC1 e AgC2, com o aumento da concentração. Condições reacionais: 8,1  $\mu\text{mol}$  de catalisador,  $[\text{NaBH}_4] = 0,1 \text{ M}$ , t.a., Sequência 1 = adição de 4-NP+  $\text{NaBH}_4$  + catalisador.

### III.2.1.5. Efeito da temperatura

Por fim, foi estudado o efeito da temperatura na reação de redução do 4-nitrofenol. Para tal, o catalisador estudado foi o AgC2, visto que foi possível identificar os valores de conversão para as concentrações de 4-NP de  $1 \times 10^{-4}$  e  $2 \times 10^{-4}$  M. Este estudo foi feito com 8,1  $\mu\text{mol}$  de AgC2, para a sequência 1, ou seja, adição de 4-NP, seguida de  $\text{NaBH}_4$  e por fim o catalisador.

A Tabela III.27 mostrou os valores obtidos de conversão, constante de velocidade,  $k$ , e fator de correlação,  $r^2$ , assim com os erros associados a estes valores. Para uma concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M foi possível verificar que com o aumento da temperatura não foi possível obter os valores uma vez que os espectros se encontravam pouco definidos, devido à libertação muito rápida de hidrogénio provocada pelo agente redutor e a transformação completa do ião 4-nitrofenolato num intervalo de tempo inferior ao utilizado para as medidas no entanto, para uma concentração de  $2 \times 10^{-4}$  M foi possível observar que com o aumento da temperatura, da t.a. até  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , houve uma diminuição nos valores de conversão assim como na constante de velocidade, o que levou a querer que o aumento da temperatura não beneficia a reação.

Tabela III.27 - Influência da temperatura na reação de redução do 4 nitrofenol.<sup>a</sup>

Entrada	[4-NP] (10 <sup>-4</sup> M)	Temperatura (°C)	Conversão (%) <sup>b</sup>	k (min <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	r <sup>2c</sup>
1	1	t.a.	67,7	0,198 ± 0,0087	0,996 ± 0,0334
2		30	*	*	*
3	2	t.a.	75,8	0,521 ± 0,0814	0,976 ± 0,1151
4		30	73,4	0,112 ± 0,0164	0,979 ± 0,0695
5		40	35,7	0,010 ± 0,0003	0,996 ± 0,0086

<sup>a</sup>Condições reacionais: 8,1 μmol de catalisador AgC2, [NaBH<sub>4</sub>] = 0,1 M, Sequência 1 = adição do 4-NP + NaBH<sub>4</sub> + catalisador; <sup>b</sup>Conversão (%) com base na absorvância inicial e final do ião 4-nitrofenolato, determinadas por UV-Vis; <sup>c</sup>Valores obtidos através da ferramenta “Análise de Dados” do Microsoft Excel; \*Explicação encontra-se no texto acima da Tabela.

Através da Figura III.29, observou-se o efeito da cinética, ou seja, o comportamento do logaritmo da absorvância em função do tempo, para o catalisador AgC2 com o aumento da temperatura. Desta forma, e como já se tinha visto nos valores obtidos na Tabela III.27, foi verificado que à t.a. a constante de velocidade foi mais elevada que a 30 e 40 °C, o que indicou que o aumento da temperatura não favorece a reação.

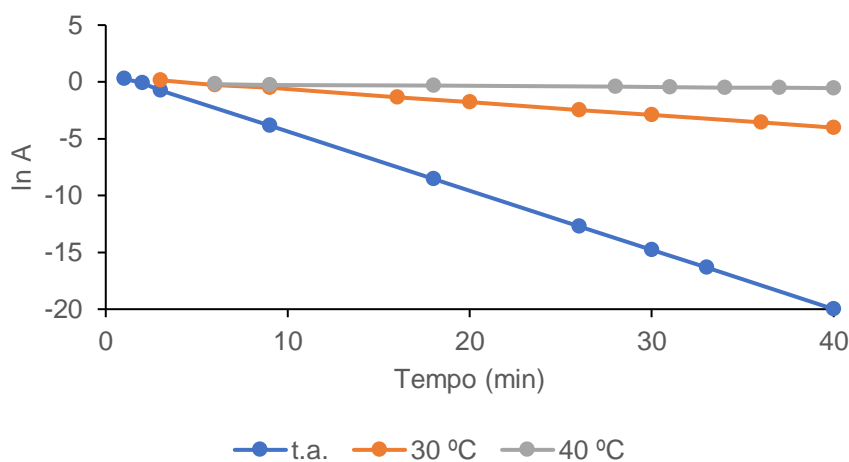


Figura III.29 - Cinética, com base na Equação (2), do processo de redução do 4-nitrofenol para o catalisador de prata, AgC2, com o aumento da temperatura. Condições reacionais: 8,1 μmol de catalisador AgC2, [4-NP] = 1X10<sup>-4</sup> M, [NaBH<sub>4</sub>] = 0,1 M, Sequência 1 = adição de 4-NP + NaBH<sub>4</sub> + catalisador.

## **IV. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**



## IV.1. Considerações Gerais

Os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores foram o bicarbonato de sódio (ACS reagente 99,7%), ácido acético glacial (Sigma-Aldrich 99%), etanol (Fischer Chemical 99%), sulfato de cobre(II) (Sigma-Aldrich 99%) e sulfato de prata (Riedel de Haën 99%).

Os reagentes usados para os ensaios catalíticos foram o 1-feniletanol (Alfa Aesar 99%), hidróxido de peróxido (solução aquosa a 70%, Alfa Aesar), tolueno (Riedel de Haën 99%), acetonitrilo (Panreac 99%), nitrometano (Acros Organics 99%), álcool benzílico (Carlo Erba Reagentes 99%), 4-cloro álcool benzílico (Alfa Aesar 99%), 4-metóxi álcool benzílico (Aldrich 98%), 4-nitro álcool benzílico (Aldrich 99%), peróxido de hidrogénio (solução aquosa a 30%, Panreac), éter dietílico (Riedel de Haën 99%), cicloheptanona (Aldrich 99%), 4-nitrofenol (Acros Organics 99%) e borohidreto de sódio (Fluka 96%).

Os gases utilizados na síntese e caracterização por cromatografia gasosa, diazoto, hélio, ar comprimido e hidrogénio foram fornecidos pela Gasin.

A mufla utilizada para o tratamento térmico dos catalisadores foi da SNOL, a 300 °C durante 1 h.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com a reflexão total atenuada (FT-IR ATR) foi realizada num espectrofotómetro Cary 630 numa gama de frequências de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  foram realizadas no espectrofotómetro Brüker AVANCE III 400 MHz para os diferentes compostos sintetizados utilizando como solvente deuterado o clorofórmio.

A cromatografia gasosa foi realizada no cromatógrafo Aligent Technologies 7820A, este contém um detetor de ionização (FID) e uma coluna capilar DB-WAX com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme.

A espectroscopia de UV-Vis foi realizada num espectrofotómetro PerkinElmer, modelo Lambda 35 com uma gama de frequências de 200 a 700 nm.

## IV.2. Preparação dos Catalisadores

Foram preparadas duas soluções, onde se adicionou borras de café, bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) e por fim água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Para a primeira solução, num almofariz foram adicionadas 99 g das borras de café e 78 g de  $\text{NaHCO}_3$ , onde se misturou e triturou esta mistura e de seguida foi colocada num copo volumétrico onde se adicionou 120 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 100 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e por fim para filtrar foram adicionadas 20 mL de água de forma a se obter o sólido. Para esta solução ficou-se apenas com o suporte em carbono (**C**) (Figura IV.1).

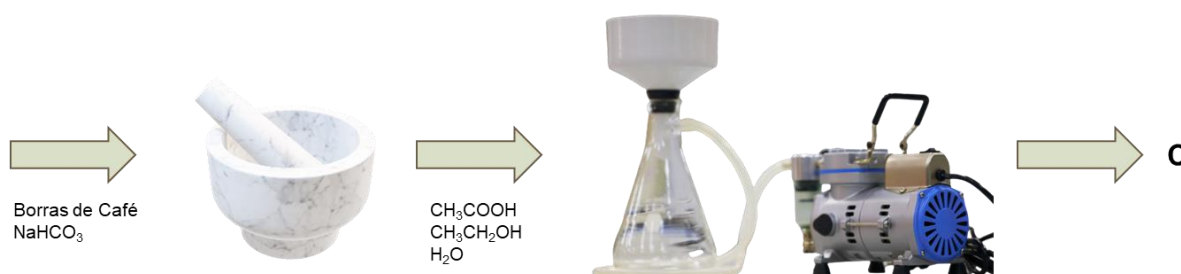


Figura IV.1 - Esquema da preparação do suporte em carbono, C.

Na segunda solução foram adicionadas, num almofariz, 105 g das borras de café e 82 g de bicarbonato de sódio, que também foram triturados e misturados e foram postos de seguida num copo volumétrico juntamente com 120 mL de ácido acético glacial, 100 mL de etanol e para arrastar esta solução adicionou-se 95 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta solução foi separada em dois copos volumétricos.

Para o primeiro copo volumétrico foram adicionadas 237 g da solução, 298 g de sulfato de cobre(II) ( $\text{CuSO}_4$ ), de forma a ter-se a mesma quantidade em carbono e cobre (**CuC2**), ou seja, ter-se 50% de cobre na amostra, e 100 mL de água e, para o segundo copo volumétrico foram adicionadas 118 g da solução previamente preparada e 27 g de sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), para se ter apenas 18% de prata na solução (**AgC2**), e 25 mL de água. Estas duas soluções ficaram a agitar à t.a. durante 24 horas. De seguida, estes copos volumétricos foram filtrados de forma a obter-se só o sólido (Figura IV.2).

Para se ter outros compósitos com percentagens diferentes de metal, colocou-se num almofariz 100 g das borras de café e 81 g de  $\text{NaHCO}_3$  que foram misturados e triturados e foram colocados num copo volumétrico, juntamente com 120 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 100 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e para arrastar a solução adicionou-se 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta solução foi também separada em dois copos volumétricos.

No primeiro copo volumétrico foram adicionadas 223 g da solução, 140 g de  $\text{CuSO}_4$ , de forma a ter-se 25% de cobre na solução (**CuC1**), e 100 mL de água e, no segundo copo volumétrico foram adicionadas 102 g da solução previamente preparada e 12 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , para se ter 9% de prata na solução (**AgC1**), e 25 mL de água. Estas duas soluções ficaram a agitar à t.a. durante 24 horas e foram filtrados para obter-se apenas o sólido (Figura IV.2).

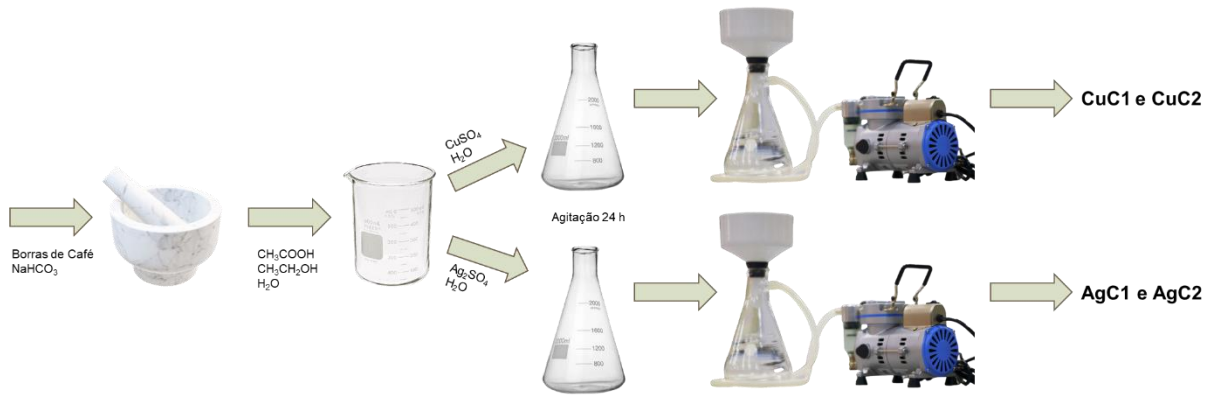


Figura IV.2 - Esquema da preparação dos compósitos de cobre,  $\text{CuC1}$  e  $\text{CuC2}$ , e de prata,  $\text{AgC1}$  e  $\text{AgC2}$ .

Por fim, o suporte em carbono, **C**, e os compósitos **AgC1**, **AgC2**, **CuC1** e **CuC2** foram levados à mufla a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h.

A Figura IV.3 mostra os compósitos, assim como o suporte em carbono após o tratamento térmico.

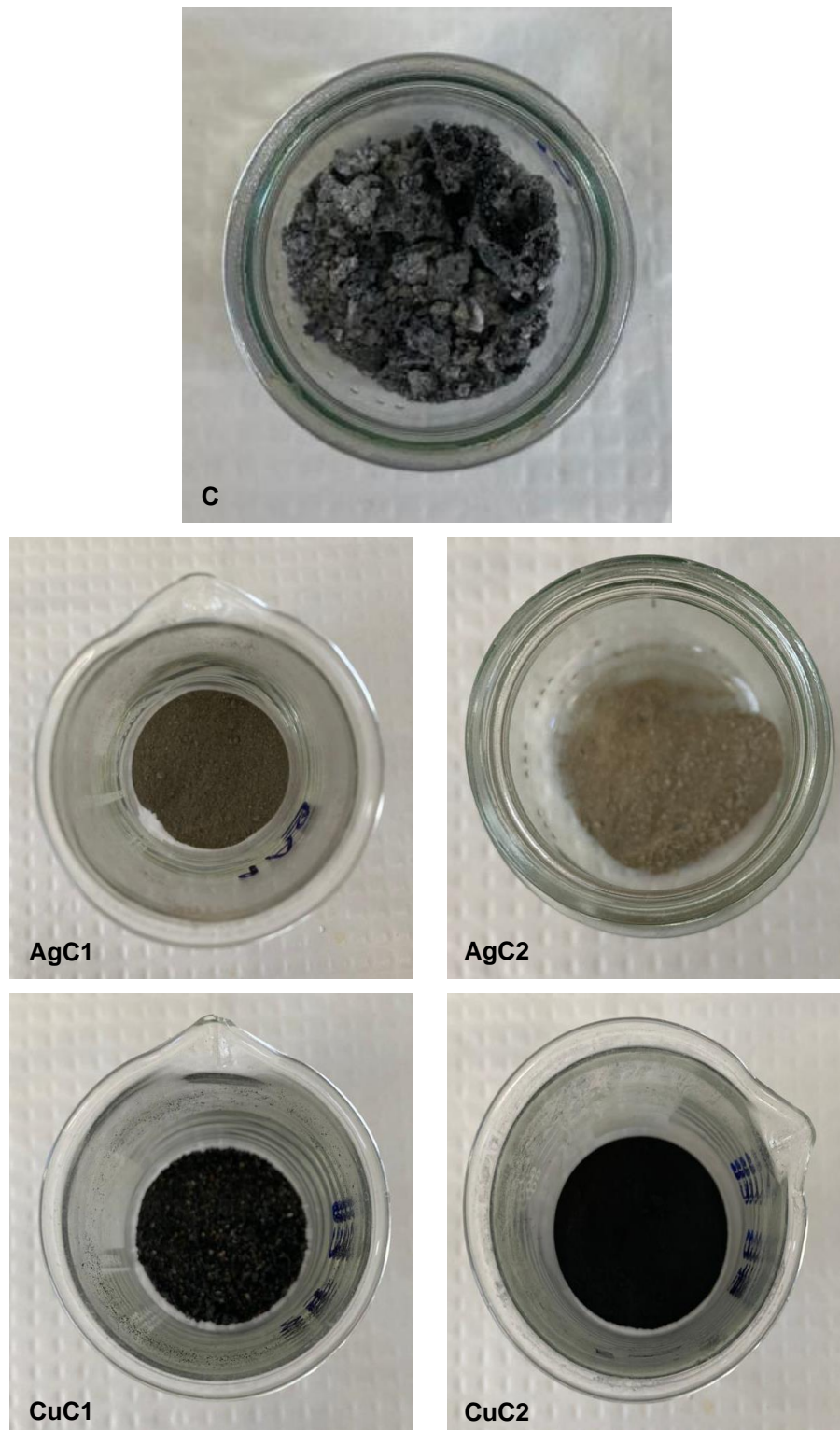


Figura IV.3 – Suporte em carbono e catalisadores após o tratamento térmico.

### IV.3. Reações de Oxidação

De forma a testar a atividade catalítica dos catalisadores de cobre e prata suportados em carvão ativado, foram feitas reações de oxidação peroxidativas para o álcool secundário (1-feniletanol), álcool primário (álcool benzílico) e tolueno.

#### IV.3.1. 1-Feniletanol

Para os ensaios realizados para o álcool secundário foram utilizadas 5 mmol de substrato. Os estudos efetuados para esta oxidação foram: o estudo do tipo de catalisador (AgC1, AgC2, CuC1 e CuC2), o efeito da quantidade de catalisador (5, 10, 20 e 40 mg), a quantidade de oxidante (*t*-BuOOH, aq. a 70%) (5, 10 e 20 mmol), a temperatura (50, 80 e 100 °C) e por fim o tempo de reação (0,25, 0,5, 1, 1,5 e 2 h).

Para verificar se o mecanismo desta oxidação peroxidativa foi radicalar, foram feitos dois ensaios, com as mesmas condições reacionais onde foi adicionado num 5 mmol de CCl<sub>3</sub>Br e noutro 20 mmol de (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH.

#### IV.3.2. Álcool Benzílico

Nos ensaios realizados para o álcool primário foram utilizados 5 mmol de substrato e foram feitos diferentes estudos: o tipo de catalisador (AgC1, AgC2, CuC1 e CuC2), a quantidade de catalisador (5, 10 e 20 mg), a quantidade de oxidante (TBHP 70%), a temperatura (t.a., 50, 80 e 100 °C) e por fim o tempo de reação (0,5, 1, 2, 4 e 6 h).

Também foram testados 3 substituintes do álcool benzílico (4-cloro álcool benzílico, 4-metoxi álcool benzílico e 4-nitro álcool benzílico) para um ensaio onde foram utilizadas 5 mmol de substrato.

Com o objetivo de verificar se o mecanismo utilizado nesta reação de oxidação peroxidativa foi radical, foram feitas duas reações com as mesmas condições reacionais, onde numa foi adicionado 5 mmol de CCl<sub>3</sub>Br e noutra 20 mmol de (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH.

#### IV.3.3. Tolueno

Nos ensaios realizados para o tolueno foram utilizadas 5 mmol de substrato e 3 mL de acetonitrilo. Os estudos efetuados foram os seguintes: o tipo de oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e TBHP 70%), a quantidade de oxidante (5, 10 e 20 mmol), a temperatura (t.a., 50, 80 e 100 °C), a presença ou ausência de solvente e o tempo de reação (4, 6, 12 e 24 h).

Para a oxidação peroxidativa do tolueno também foi estudado se o mecanismo foi radicalar e para tal, para dois ensaios com as mesmas condições reacionais, foram adicionadas 5 mmol de CCl<sub>3</sub>Br num ensaio e 20 mmol de (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH noutro.

## **IV.4. Reação de Redução**

### **IV.4.1. 4-Nitrofenol**

As reações de redução para o 4-nitrofenol foram realizadas em cuvetes de quartzo com 3 mL e com 1 cm de percurso. As soluções aquosas de 4-nitrofenol e de NaBH<sub>4</sub> (0,1 M) foram preparadas para cada experiência de forma a minimizarem a hidrólise. Na cuvete foram adicionadas 2,5 mL da solução aquosa de 4-NF, 0,5 mL de NaBH<sub>4</sub> e o catalisador. Os estudos efetuados foram a ordem de adição dos reagentes (Sequência 1: adição de 4-NP + NaBH<sub>4</sub> + catalisador e Sequência 2: adição de 4-NP + catalisador + NaBH<sub>4</sub>), o tipo e quantidade de catalisador (AgC1: 4,0, 8,1, 16,0 e 20,0 μmol, AgC2: 4,0, 8,1, 14,5 e 20,0 μmol, CuC1: 8,1 e 36,5 μmol e CuC2: 8,1 e 56,2 μmol), a concentração de 4-NP ( $0,1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  e  $10 \times 10^{-4}$  M) e a temperatura da reação (t.a., 30 e 40 °C).

## **V. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS**



O principal objetivo deste trabalho foi a preparação de nanopartículas metálicas, prata e cobre, com diferentes percentagens de metal, suportadas em carvão ativado proveniente de desperdícios da biomassa, nomeadamente borras de café, e a sua aplicação em diferentes reações de oxidação peroxidativas, particularmente do álcool secundário, 1-feniletanol, do álcool primário, álcool benzílico, e do tolueno, e na reação de redução do 4-nitrofenol.

Para este trabalho foram sintetizados dois compósitos de cobre, com percentagens de metal diferente, um com aproximadamente 23% (CuC1) e outro com cerca de 36% (CuC2), assim como dois catalisadores de prata, com percentagens diferentes, 9% (AgC1) e 16% (AgC2), aproximadamente, estando estes valores semelhantes aos valores pretendidos, uma vez que o compósito CuC1 deveria ter 25% de metal, o AgC1 9% e o AgC2 18%, com exceção do compósito CuC2 que deveria ter uma percentagem próxima de 50% de cobre. Estes compósitos encontram-se suportados em carbono proveniente das borras de café, de forma a dar uso a este desperdício em café, e foi também feito apenas o suporte em carbono, sem a presença de metal. Estes compósitos foram caracterizados por SEM, TEM, ICP e FT-IR ATR.

Na reação peroxidativa do álcool secundário, 1-feniletanol, foram estudados diversos parâmetros, como o tipo (AgC1, AgC2, CuC1 e CuC2) e quantidade (5, 10, 20 e 40 mg) de compósito, a quantidade (5, 10 e 20 mmol) de oxidante (TBHP 70%), a temperatura (50, 80 e 100 °C) e o tempo (0,25, 0,5, 1, 1,5 e 2 h) de reação. O valor de rendimento em acetofenona mais elevado para 2 h de reação foi de 91,5%, para 20 mg do catalisador CuC<sub>1</sub>, 20 mmol de oxidante e 100 °C. No entanto, para o estudo do tempo, foi possível observar que para 1, 1,5 e 2 h de reação os rendimentos obtidos foram sempre superiores a 90%.

Para a reação peroxidativa do álcool primário, álcool benzílico, os parâmetros estudados foram o tipo (AgC1, AgC2, CuC1 e CuC2) e quantidade (5, 10 e 20 mg) de catalisador, quantidade (5, 10 e 20 mmol) de oxidante (*t*-BuOOH aq. a 70%), a temperatura (t.a., 50, 80 e 100 °C) e o tempo (0,5, 1, 2 e 4 h) de reação. O valor de rendimento total mais alto para 2 h de reação foi de 65,7% e teve uma seletividade em benzaldeído de 8,3% para 10 mg do compósito CuC<sub>2</sub>, 20 mmol de oxidante a 100 °C. Estas condições foram utilizadas para o estudo dos substituintes do álcool benzílico, nomeadamente 4-cloro, 4-metoxi e 4-nitro. O valor de rendimento total mais elevado, para os estudos efetuados foi de 80,4%, cuja seletividade do produto pretendido foi de 9,9%, para 10 mg de catalisador CuC<sub>1</sub>, 20 mmol de oxidante, 100 °C e 4 h de reação. No entanto o valor mais elevado de seletividade em benzaldeído, foi de 80,6% e o rendimento total foi de 23,6%, para 20 mg de CuC<sub>2</sub>, 10 mmol de oxidante, 80 °C e 2 h de reação.

No estudo da reação peroxidativa do tolueno, para 20 mg de compósito de cobre (CuC1 e CuC2) foram estudados diversos parâmetros, como o tipo (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e TBHP 70%) e quantidade (5, 10 e 20 mmol) de oxidante, a temperatura (t.a., 50, 80 e 100 °C) e o tempo de reação (4, 6, 12 e 24 h). O valor de rendimento total mais elevado foi de 55,6% e a seletividade em benzaldeído foi de 10,8% para 20 mg de CuC<sub>2</sub>, 20 mmol de TBHP 70%, 80 °C, 3 mL de acetonitrilo para 12 h de reação.

Na reação de redução do 4-nitrofenol, com uma concentração de 0,1 M de agente redutor, NaBH<sub>4</sub>, foram estudados diversos parâmetros, como a ordem de adição dos reagentes, sequência 1: adição de

4-NP + NaBH<sub>4</sub> + catalisador e sequência 2: adição de 4-NP + catalisador + NaBH<sub>4</sub>, o tipo e quantidade de catalisador (AgC1: 4,0, 8,1, 16,0 e 20,0 μmol, AgC2: 4,0, 8,1, 14,5, 20,0 μmol, CuC1: 8,1, 36,5 μmol e CuC2: 8,1, 56,2 μmol), concentração do substrato (0,1×10<sup>-4</sup>, 1×10<sup>-4</sup>, 2×10<sup>-4</sup>, 5×10<sup>-4</sup> e 10×10<sup>-4</sup> M) e temperatura (t.a., 30 e 40 °C) da reação. O valor de conversão mais elevado foi de 75,8% para uma constante de velocidade de 0,521 min<sup>-1</sup>, para 2×10<sup>-4</sup> M de concentração de 4-NP, sequência 1, ou seja, a adição de substrato, seguida de agente redutor e por último de catalisador, 8,1 μmol de AgC2 e t.a.

Este trabalho final de mestrado ainda pode ser otimizado, desde logo por fazer a reciclagem dos catalisadores, de modo a perceber se ocorre lixiviação que provocaria uma diminuição na atividade catalítica e fazer mais caracterizações de forma a compreender melhor as ligações presentes e os estados de oxidação dos metais, como o XPS e XRD do carbono e a absorção dos gases antes e depois de ser sujeito à oxidação de forma a entender o tamanho dos poros.

Para as reações estudadas de oxidação, também poderia ser estudado o efeito da adição de aditivos e na reação de redução, a variação de pH. Também se pode sintetizar novos catalisadores com outros metais, como o ouro, ferro e vanádio, assim como testar novas reações de oxidação e redução catalíticas como interesse industrial, bem como testar técnicas alternativas à convencional, como o micro-ondas, o banho ultrassónico, entre outras.

## VI. BIBLIOGRAFIA



1. Ivanković, A.; Dronjić, A.; Bevanda, A. M.; Talić, S.; Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. *Int. J. Sustain. Green Energy*. **2017**, *6*, 39-48.
2. Green Chemistry - American Chemical Society <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry.html> (acedido a 04/01/2020).
3. Anastas, P.; Eghbali, N.; Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.
4. Anastas, P. T.; Warner, J. C.; Green Chemistry: Theory and Practice; Oxford University Press: Oxford, **2000**.
5. Albrecht, M. A.; Evans, C. W.; Raston, C. L.; Green chemistry and the health implications of nanoparticles. *Green Chem.* **2006**, *8*, 417-432.
6. Iravani, S.; Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2638-2650.
7. Shankar, S. S.; Ahmad, A.; Pasricha, R.; Sastry, M.; Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1822-1826.
8. Kharissova, O. V.; Dias, H. V. R.; Kharisov, B. I.; Pérez, B. O.; Pérez, V. M. J.; The greener synthesis of nanoparticles. *Trends Biotechnol.* **2013**, *31*, 240-248.
9. Arora, N.; Thangavelu, K.; Karanikolos, G. N.; Bimetallic Nanoparticles for Antimicrobial Applications. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 1-22.
10. Jamkhande, P. G.; Ghule, N. W.; Bamer, A. H.; Kalaskar, M. G.; Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 1-11.
11. Dykman, L.; Khlebtsov, N.; Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2256-2282.
12. Huang, J.; Li, Q.; Sun, D.; Lu, Y.; Su, Y.; Yang, X.; Wang, H.; Wang, Y.; Shao, W.; He, N.; Hong, J.; Chen, C.; Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf. *Nanotechnology*. **2007**, *18*, 105104-105114.
13. Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I.; Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 908-931.
14. Khandel, P.; Yadaw, R. K.; Soni, D. K.; Kanwar, L.; Shahi, S. K.; Biogenesis of metal nanoparticles and their pharmacological applications: present status and application prospects. *J. Nanostructure Chem.* **2018**, *8*, 217-254.
15. Nikam, A. V.; Prasad, B. L. V.; Kulkarni, A. A.; Wet Chemical Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles: A Review. *CrystEngComm.* **2018**, *20*, 5091-5107.

16. Rodríguez-Lorenzo, L.; De La Rica, R.; Álvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M.; Stevens, M. M.; Plasmonic nanosensors with inverse sensitivity by means of enzyme-guided crystal growth. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 604-607.
17. Zhao, L.; Wang, H.; Huo, K.; Cui, L.; Zhang, W.; Ni, H.; Zhang, Y.; Wu, Z.; Chu, P. K.; Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles. *Biomaterials.* **2011**, *32*, 5706-5716.
18. Cheng, L.; Weir, M. D.; Xu, H. H. K.; Antonucci, J. M.; Kraigsley, A. M.; Lin, N. J.; Lin-Gibson, S.; Zhou, X.; Antibacterial amorphous calcium phosphate nanocomposites with a quaternary ammonium dimethacrylate and silver nanoparticles. *Dent. Mater.* **2012**, *28*, 561-572.
19. Montazer, M.; Shamei, A.; Alimohammadi, F.; Stabilized nanosilver loaded nylon knitted fabric using BTCA without yellowing. *Prog. Org. Coatings.* **2012**, *74*, 270-276.
20. Prombutara, P.; Kulwatthanasal, Y.; Supaka, N.; Sramala, I.; Chareonpornwattana, S.; Production of nisin-loaded solid lipid nanoparticles for sustained antimicrobial activity. *Food Control.* **2012**, *24*, 184-190.
21. Zhang, M.; Zhang, K.; De Gusseme, B.; Verstraete, W.; Biogenic silver nanoparticles (bio-Ag<sup>0</sup>) decrease biofouling of bio-Ag<sup>0</sup>/PES nanocomposite membranes. *Water Res.* **2012**, *46*, 2077-2087.
22. Ma, Z.; Zaera, F.; Heterogeneous Catalysis by Metals; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, **2014**.
23. Thomas, S. J. M.; The Advantages of Exploring the Interface Between Heterogeneous and Homogeneous Catalysis. *ChemCatChem.* **2010**, *2*, 127-132.
24. Belenov, S. V.; Volochaev, V. A.; Pryadchenko, V. V.; Srabionyan, V. V.; Shemet, D. B.; Tabachkova, N. Y.; Guterman, V. E.; Phase Behavior of Pt–Cu Nanoparticles with Different Architecture upon Their Thermal Treatment. *Nanotechnologies Russ.* **2017**, *12*, 147-155.
25. Hornyak, G. L.; Dutta, J.; Tibbals, H. F.; Rao, A. K.; Introduction to Nanoscience; CRC Press: London, **2008**.
26. Ullah, M.; Ali, M. E.; Hamid, S. B. A.; SURFACTANT-ASSISTED BALL MILLING: A NOVEL ROUTE TO NOVEL MATERIALS WITH CONTROLLED NANOSTRUCTURE - A REVIEW. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2014**, *37*, 1-14.
27. Seyedi, M.; Haratian, S.; Khaki, J. V.; Mechanochemical Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, *11*, 309-313.
28. Tavakoli, A.; Sohrabi, M.; Kargari, A.; A review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds. *Chem. Pap.* **2007**, *61*, 151-170.
29. Pandey, P. A.; Bell, G. R.; Rourke, J. P.; Sanchez, A. M.; Elkin, M. D.; Hickey, B. J.; Wilson, N. R.; Physical Vapor Deposition of Metal Nanoparticles On Chemically Modified Graphene: Observations on Metal-Graphene Interactions. *small.* **2011**, *7*, 3202-3210.

30. Pedersen, H.; Elliott, S. D.; Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry. *Theor. Chem. Acc.* **2014**, *133*, 1-10.
31. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J.; Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30-35.
32. Zhang, Q. L.; Yang, Z. M.; Ding, B. J.; Lan, X. Z.; Guo, Y. J.; Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **2010**, *20*, 240-244.
33. Hasnidawani, J. N.; Azlina, H. N.; Norita, H.; Bonnia, N. N.; Ratim, S.; Ali, E. S.; Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Procedia Chem.* **2016**, *19*, 211-216.
34. Wallace, R.; Brown, A. P.; Brydson, R.; Wegner, K.; Milne, S. J.; Synthesis of ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis and characterisation protocol. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 6393-6403.
35. Karnani, R. L.; Chowdhary, A.; Biosynthesis of silver nanoparticle by eco-friendly method. *Indian Journal Nanosci.* **2013**, *1*, 25-31.
36. Pradeep, T.; Anshup; Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films.* **2009**, *517*, 6441-6478.
37. Khanna, P. K.; Gaikwad, S.; Adhyapak, P. V.; Singh, N.; Marimuthu, R.; Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4711-4714.
38. Ameh, T.; Sayes, C. M.; The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2019**, *71*, 1-8.
39. Konieczny, J.; Rdzawski, Z.; Antibacterial properties of copper and its alloys. *Arch. Mater. Sci. Eng.* **2012**, *56*, 53-60.
40. Sui, Y.; Fu, W.; Yang, H.; Zeng, Y.; Zhang, Y.; Zhao, Q.; Li, Y.; Zhou, X.; Leng, Y.; Li, M.; Zou, G.; Low Temperature Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Crystals: Shape Evolution and Growth Mechanism. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 99-108.
41. Chang, Y.; Lye, M. L.; Zeng, H. C.; Large-Scale Synthesis of High-Quality Ultralong Copper Nanowires. *Langmuir.* **2005**, *21*, 3746-3748.
42. Xu, J.; Yu, K.; Zhu, Z.; Synthesis and field emission properties of Cu dendritic nanostructures. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* **2010**, *42*, 1451-1455.
43. Eastman, J. A.; Choi, S. U. S.; Li, S.; Yu, W.; Thompson, L. J.; Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 718-720.
44. Ingle, A. P.; Duran, N.; Rai, M.; Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, *98*, 1001-1009.

45. Kang, X.; Mai, Z.; Zou, X.; Cai, P.; Mo, J.; A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode. *Anal. Biochem.* **2007**, *363*, 143-150.
46. Awad, M. I.; Ohsaka, T.; An electrocatalytic oxygen reduction by copper nanoparticles-modified Au(100)-rich polycrystalline gold electrode in 0.5 M KOH. *J. Power Sources.* **2013**, *226*, 306-312.
47. Parveen, F.; Sannakki, B.; Mandke, M. V.; Pathan, H. M.; Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2016**, *144*, 371-382.
48. Song, X.; Sun, S.; Zhang, W.; Yin, Z.; A method for the synthesis of spherical copper nanoparticles in the organic phase. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 463-469.
49. Khodashenas, B.; Ghorbani, H. R.; Synthesis of copper nanoparticles: An overview of the various methods. *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, *31*, 1105-1109.
50. Rajamathi, M.; Seshadri, R.; Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 337-345.
51. Güzel, R.; Erdal, G.; 1. Synthesis of Silver Nanoparticles - Silver Nanoparticles Fabrication, Characterization and Applications; IntechOpen: London, **2018**.
52. Kamat, P. V; Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 7729-7744.
53. Savithramma, N.; Rao, M. L.; Rukmini, K.; Suvarnalatha, P.; Antimicrobial activity of Silver Nanoparticles synthesized by using Medicinal Plants. *Int. J. ChemTech Res.* **2011**, *3*, 1394-1402.
54. Savage, N.; Diallo, M. S.; Nanomaterials and water purification : Opportunities and challenges. *J. Nanoparticle Res.* **2005**, *7*, 331-342.
55. Rafique, M.; Sadaf, I.; Rafique, M. S.; Tahir, M. B.; A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.* **2017**, *45*, 1272-1291.
56. Dastgir, S.; Coleman, S.; Green, M. L. H.; Heterogenised N-heterocyclic carbene complexes : synthesis, characterisation and application for hydroformylation and C–C bond formation reactions. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 661-672.
57. Bagheri, S.; Julkapli, N. M.; Bee, S.; Hamid, A.; Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, 1-21.
58. Martins, L. M. D. R. S.; Almeida, M. P. De; Carabineiro, S. A. C.; Figueiredo, J. L.; Heterogenisation of a C-Scorpionate Fe II Complex on Carbon Materials for Cyclohexane Oxidation with Hydrogen Peroxide. *ChemCatChem.* **2013**, *5*, 3847-3856.
59. Ribeiro, A. P. C.; Carabineiro, A. C.; Buijnsters, J. G.; Figueiredo, J. L.; Pombeiro, A. J. L.; Heterogenized C-Scorpionate Iron (II) Complex on Nanostructured Carbon Materials as Recyclable Catalysts for Microwave-Assisted Oxidation Reactions. *ChemCatChem.* **2018**, *10*,

- 1821-1828.
60. Hu, C.; Qu, J.; Xiao, Y.; Zhao, S.; Chen, H.; Dai, L.; Carbon Nanomaterials for Energy and Biorelated Catalysis : Recent Advances and Looking Forward. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 389-408.
  61. Maiti, D.; Tong, X.; Mou, X.; Yang, K.; Carbon-Based Nanomaterials for Biomedical Applications : A Recent Study. *Front. Pharmacol.* **2019**, *9*, 1-16.
  62. Power, A. C.; Gorey, B.; Chandra, S.; Chapman, J.; Carbon nanomaterials and their application to electrochemical sensors: a review. *Nanotechnol Rev.* **2018**, *7*, 19-41.
  63. Kim, I. S.; Kim, S.; 2. Carbon Nanocomposites: Preparation and Its Application in Catalytic Catalytic Organic Transformations Application - Nanocomposites Recent Evolutions; IntechOpen: London, **2018**.
  64. Testa, C.; Zammataro, A.; Trusso, G.; Pappalardo, A.; Catalysis with carbon nanoparticles. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 27659-27664.
  65. Wang, Z.; Shen, D.; Wu, C.; Gu, S.; State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass. *Green Chem.* **2018**, *20*, 5031-5057.
  66. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F.; 4. Characterization of Activated Carbon - Activated Carbon; Elsevier: Amesterdão, **2006**.
  67. Bansal, R. C.; Goyal, M.; Activated Carbon Adsorption; Taylor & Francis Group: Londres, **2005**.
  68. Yoshida, A.; Kaburagi, Y.; Hishiyama, Y.; MICROTTEXTURE AND MAGNETORESISTANCE OF GLASS-LIKE CARBONS. *Carbon N. Y.* **1991**, *29*, 1107-1111.
  69. Chen, A.; Ostrom, C.; Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11999-12044.
  70. Meryemoglu, B.; Irmak, S.; Hesenov, A.; Erbatur, O.; Preparation of activated carbon supported Pt catalysts and optimization of their catalytic activities for hydrogen gas production from the hydrothermal treatment of biomass-derived compounds. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2012**, *37*, 17844-17852.
  71. Rao, R. G.; Blume, R.; Hansen, T. W.; Fuentes, E.; Dreyer, K.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Hibbitts, D. D.; Chabal, Y. J.; Schlögl, R.; Tessonier, J.-P.; Interfacial charge distributions in carbon-supported palladium catalysts. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 340.
  72. Arevalo-Bastante, A.; Martin-Martinez, M.; Álvarez-Montero, M. A.; Rodriguez, J. J.; Gómez-Sainero, L. M.; Properties of Carbon-Supported Precious Metals Catalysts under Reductive Treatment and Their Influence in the Hydrodechlorination of Dichloromethane. *Catalysts.* **2018**, *8*, 1-14.
  73. Guerra, J.; Herrero, M. A.; Hybrid materials based on Pd nanoparticles on carbon nanostructures for environmentally benign C–C coupling chemistry. *Nanoscale.* **2010**, *2*, 1390.

74. Figueiredo, J. .; Pereira, M. F. .; Freitas, M. M. .; Órfão, J. J. .; Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N. Y.* **1999**, *37*, 1379-1389.
75. Home | American Water Works Association <https://www.awwa.org/> (acedido a 05/26/2021).
76. ASTM International - Standards Worldwide <https://www.astm.org/> (acedido a 05/26/2021).
77. Çeçen, F.; Aktas, Ö.; Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2011**.
78. Dubinin, M. M.; Bering, B. P.; Serpinski, V. V.; Physical Adsorption at the Gas-Solid Interface; Elsevier: Amesterdão, **1964**.
79. International Union of Pure and Applied Chemistry <https://iupac.org/> (acedido a 05/26/2021).
80. Stoeckli, F.; Ballerini, L.; Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel.* **1991**, *70*, 557-559.
81. Chen, W.-H.; Peng, J.; Bi, X. T.; A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *44*, 847-866.
82. Tang, Z. E.; Lim, S.; Pang, Y.-L.; Ong, H.-C.; Lee, K.-T.; Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *92*, 235-253.
83. Galanakis, C.; Handbook of Coffee Processing By-Products; Elsevier: Amesterdão, **2017**.
84. Kaya, M.; Production of metal-free catalyst from defatted spent coffee ground for hydrogen generation by sodium borohyride methanolysis. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2020**, *45*, 12731-12742.
85. Adan-Mas, A.; Alcaraz, L.; Arévalo-Cid, P.; López-Gómez, F. A.; Montemor, F.; Coffee-derived activated carbon from second biowaste for supercapacitor applications. *Waste Manag.* **2021**, *120*, 280-289.
86. Campos-Vega, R.; Loarca-Piña, G.; Vergara-Castañeda, H. A.; Dave Oomah, B.; Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends Food Sci. Technol.* **2015**, *45*, 24-36.
87. Bravo, J.; Juárez, I.; Monente, C.; Caemmerer, B.; Kroh, L. W.; De Peña, M. P.; Cid, C.; Evaluation of Spent Coffee Obtained from the Most Common Coffeemakers as a Source of Hydrophilic Bioactive Compounds. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 12565-12573.
88. Guo, Z.; Liu, B.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y.; Yang, Y.; Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3480-3524.
89. Kopylovich, M. N.; Ribeiro, A. P. C.; Alegria, E. C. B. A.; Martins, N. M. R.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L.; Catalytic Oxidation of Alcohols: Recent Advances. *Adv. Organomet. Chem.* **2015**, *63*, 91-174.
90. Chen, Y.; Bai, L.; Zhou, C.; Lee, J. M.; Yang, Y.; Palladium-catalyzed aerobic oxidation of 1-

- phenylethanol with an ionic liquid additive. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6452-6454.
91. Tojo, G.; Fernández, M.; Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones; Springer: Berlin, **2006**.
  92. Phillips, A. M. F.; Pombeiro, A. J. L.; Kopylovich, M. N.; Recent advances in cascade reactions initiated by alcohol oxidation. *ChemCatChem.* **2017**, *9*, 217-246.
  93. Wu, L.; Moteki, T.; Gokhale, A. A.; Flaherty, D. W.; Toste, F. D.; Production of Fuels and Chemicals from Biomass: Condensation Reactions and Beyond. *Chem.* **2016**, *1*, 32-58.
  94. Global Industrial Alcohol Market Size Report, 2020-2027 <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/industrial-alcohol-market> (acedido a 05/19/2021).
  95. Pakrieva, E.; P. C. Ribeiro, A.; Kolobova, E.; M. D. R. S. Martins, L.; A. C. Carabineiro, S.; German, D.; Pichugina, D.; Jiang, C.; J. L. Pombeiro, A.; Bogdanchikova, N.; Cortés Corberán, V.; Pestryakov, A.; Supported Gold Nanoparticles as Catalysts in Peroxidative and Aerobic Oxidation of 1-Phenylethanol under Mild Conditions. *Nanomaterials.* **2020**, *10*, 151.
  96. Sanders, H. J.; Keag, H. F.; Mccullough, H. S.; Acetophenone. *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 2-14.
  97. Carabineiro, S. A. C.; Ribeiro, A. P. C.; Buijnsters, J. G.; Avalos-Borja, M.; Pombeiro, A. J. L.; Figueiredo, J. L.; Martins, L. M. D. R. S.; Solvent-free oxidation of 1-phenylethanol catalysed by gold nanoparticles supported on carbon powder materials. *Catal. Today.* **2020**, *357*, 22-31.
  98. Sabbatini, A.; Martins, L. M. D. R. S.; Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Drew, M. G. B.; Pettinari, C.; Pombeiro, A. J. L.; Microwave-assisted and solvent-free peroxidative oxidation of 1-phenylethanol to acetophenone with a CuI-TEMPO catalytic system. *Catal. Commun.* **2014**, *48*, 69-72.
  99. Sutradhar, M.; Roy Barman, T.; Alegria, E. C. B. A.; Lapa, H. M.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L.; Cd(II) coordination compounds as heterogeneous catalysts for microwave-assisted peroxidative oxidation of toluene and 1-phenylethanol. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 9163-9171.
  100. Acetophenone Market - Forecast (2021-2026) <https://www.industryarc.com/Report/15322/acetophenone-market.html> (acedido a 05/20/2021).
  101. Acetophenone Market Size, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Potential, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast, 2021-2027 <https://www.gminsights.com/industry-analysis/acetophenone-market> (acedido a 05/20/2021).
  102. Acetophenone Market: Global Industry Analysis, Size and Forecast, 2015 to 2025 <https://www.futuremarketinsights.com/reports/acetophenone-market> (acedido a 05/20/2021).
  103. Benzyl Alcohol Market Size & Share, Global Industry Report, 2019-2025 <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/benzyl-alcohol-market> (acedido a

05/25/2021).

104. Gurralla, L.; Nagpure, A. S.; Gurav, H. R.; Chilukuri, S.; Spinel-Type Mixed Oxides for Stable and Selective Partial Oxidation of Benzyl Alcohol. *ChemistrySelect*. **2018**, *3*, 3751-3761.
105. Cruz, P.; Pérez, Y.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Copper, copper oxide nanoparticles and copper complexes supported on mesoporous SBA-15 as catalysts in the selective oxidation of benzyl alcohol in aqueous phase. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *220*, 136-147.
106. Feng, X.; Lv, P.; Sun, W.; Han, X.; Gao, L.; Zheng, G.; Reduced graphene oxide-supported Cu nanoparticles for the selective oxidation of benzyl alcohol to aldehyde with molecular oxygen. *Catal. Commun.* **2017**, *99*, 105-109.
107. Ma, L.; Jia, L.; Guo, X.; Xiang, L.; Catalytic activity of Ag/SBA-15 for low-temperature gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35*, 108-119.
108. Benzaldehyde Market Size, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Development Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2021 – 2027 <https://www.gminsights.com/industry-analysis/benzaldehyde-market> (acedido a 05/25/2021).
109. Qin, Y.; Qu, Z.; Dong, C.; Huang, N.; Effect of pretreatment conditions on catalytic activity of Ag/SBA-15 catalyst for toluene oxidation. *Chinese J. Catal.* **2017**, *38*, 1603-1612.
110. Zhang, X.; Song, L.; Bi, F.; Zhang, D.; Wang, Y.; Cui, L.; Catalytic oxidation of toluene using a facile synthesized Ag nanoparticle supported on UiO-66 derivative. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *571*, 38-47.
111. Song, G.; Feng, L.; Xu, J.; Zhu, H.; Liquid-phase oxidation of toluene to benzaldehyde with molecular oxygen catalyzed by copper nanoparticles supported on graphene. *Res. Chem. Intermed.* **2018**, *44*, 4989-4998.
112. Toluene Market Size, Share and Trends, Industry Growth Report 2023 <https://www.alliedmarketresearch.com/toluene-market> (acedido a 05/25/2021).
113. Toluene Market by Type, Size, Trend and Forecast – 2027 <https://www.marketresearchfuture.com/reports/toluene-market-1034> (acedido a 05/25/2021).
114. Akhtar, K.; Ali, F.; Sohni, S.; Kamal, T.; Asiri, A. M.; Bakhsh, E. M.; Khan, S. B.; Lignocellulosic biomass supported metal nanoparticles for the catalytic reduction of organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 823-836.
115. Wunder, S.; Polzer, F.; Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M.; Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 8814-8820.
116. Dolatkhah, A.; Wilson, L. D.; Salt-responsive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano composites and phase behavior in water. *Langmuir.* **2017**, *34*, 1-21.
117. Pandey, S.; Mishra, S. B.; Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles

- stabilised by guar gum. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *113*, 525-531.
118. Mei, Y.; Sharma, G.; Lu, Y.; Ballauff, M.; Drechsler, M.; Irrgang, T.; Kempe, R.; High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes. *Langmuir.* **2005**, *21*, 12229-12234.
  119. Gopalakrishnan, R.; Loganathan, B.; Dinesh, S.; Raghu, K.; Strategic green synthesis, characterization and catalytic application to 4-nitrophenol reduction of palladium nanoparticles. *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 2123-2131.
  120. Mogudi, B. M.; Ncube, P.; Meijboom, R.; Catalytic activity of mesoporous cobalt oxides with controlled porosity and crystallite sizes: evaluation using the reduction of 4-nitrophenol. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *198*, 74-82.
  121. Bakr, N. A.; Dhahir, T. A. A.; Mohammad, S. B.; Growth of Copper Sulfate Pentahydrate Single Crystals by Slow Evaporation Technique. *J. Adv. Phys.* **2017**, *13*, 4651-4656.
  122. Joseph, S.; Mathew, B.; Microwave Assisted Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using the Rhizome Extract of *Alpinia galanga* and Evaluation of Their Catalytic and Antimicrobial Activities. *J. Nanoparticles.* **2014**, *2014*, 1-9.
  123. Li, Y.; Yang, D.; Cui, J.; Graphene oxide loaded with copper oxide nanoparticles as an antibacterial agent against *Pseudomonas syringae* pv. tomato. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 38853-38860.
  124. Sutradhar, M.; Roy Barman, T.; Pombeiro, A. J. L.; Martins, L. M. D. R. S.; Aroylhydrazone Schiff Base Derived Cu(II) and V(V) Complexes: Efficient Catalysts towards Neat Microwave-Assisted Oxidation of Alcohols. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 1-15.
  125. Shixaliyev, N. Q.; Gurbanov, A. V.; Maharramov, A. M.; Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Martins, L. M. D. R. S.; Muzalevskiy, V. M.; Nenajdenko, V. G.; Pombeiro, A. J. L.; Halogen-bonded tris(2,4-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazapentadienato)-M(III) [M = Mn, Fe, Co] complexes and their catalytic activity in the peroxidative oxidation of 1-phenylethanol to acetophenone. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4807-4815.
  126. Silva, T. F. S.; Martins, L. M. D. R. S.; Recent Advances in Copper Catalyzed Alcohol Oxidation in Homogeneous Medium. *Molecules.* **2020**, *25*, 1-15.
  127. Santiago, P. H. O.; Aiube, C. M.; de Macedo, J. L.; Gatto, C. C.; Hydrazone-derived copper(II) coordination polymer as a selective liquid-phase catalyst: Synthesis, crystal structure and performance towards benzyl alcohol oxidation. *Mol. Catal.* **2020**, *496*, 1-11.
  128. Correia, L. M. M.; Soliman, M. M. A.; Granadeiro, C. M.; Balula, S. S.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L.; Alegria, E. C. B. A.; Vanadium C-scorpionate supported on mesoporous aptes-functionalized SBA-15 as catalyst for the peroxidative oxidation of benzyl alcohol. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *320*, 1-11.
  129. Neves, P.; Valente, A. A.; Lin, Z.; Mild Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol in the Presence of Microporous Framework Copper Silicates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1172-1176.

130. Sutradhar, M.; Alegria, E. C. B. A.; Barman, T. R.; Lapa, H. M.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L.; Catalytic oxidation of a model volatile organic compound (toluene) with tetranuclear Cu(II) complexes. *Inorganica Chim. Acta.* **2021**, *520*, 1-7.
131. Pombeiro, A. J. L.; Silva, M. F. G.; Alkane Functionalization; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, **2019**.
132. Sutradhar, M.; Martins, L. M. D. R. S.; Roy Barman, T.; Kuznetsov, M. L.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L.; Vanadium complexes of different nuclearities in the catalytic oxidation of cyclohexane and cyclohexanol – An experimental and theoretical investigation. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 17557-17570.
133. Hoorn, J. A. A.; Alsters, P. L.; Versteeg, G. F.; A Kinetic Model for Toluene Oxidation Comprising Benzylperoxy Benzoate Ester as Reactive Intermediate in the Formation of Benzaldehyde. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2005**, *3*, 1-21.
134. Mehmood, S.; Janjua, N. K.; Saira, F.; Fenniri, H.; AuCu@Pt Nanoalloys for Catalytic Application in Reduction of 4-Nitrophenol. *J. Spectrosc.* **2016**, *2016*, 1-8.

## ANEXOS



## Anexo I. Cálculo do rendimento de um produto, através do GC, e do total, seletividade, TON e TOF

Reação de oxidação do álcool benzílico, com as seguintes condições reacionais:

- 5 mmol de álcool benzílico
- 10 mmol de oxidante (TBHP 70%)
- 10 mg do catalisador CuC<sub>1</sub>
- 80 °C
- 2 h

Através da caracterização por ICP do catalisador CuC<sub>1</sub>, foi possível observar que este tem uma quantidade em metal, neste caso de cobre, de 23,2%. Sabendo que o cobre tem uma massa molar de 63,5460 g/mol, fez-se os seguintes cálculos para saber o número de moles de metal neste catalisador:

$$\begin{aligned} \text{Qtde de cobre no catalisador (mg)} &= \frac{\text{Qtde do catalisador (mg)} \times \text{Valor obtido de metal por ICP (\%)}}{100} \\ &= \frac{10 \times 23,2}{100} = 2,32 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mol de cobre no catalisador (\mu mol)} &= \frac{\text{Qtde de cobre no catalisador}}{\text{Massa molar do cobre}} = \frac{2,32 \text{ (mg)} \times 10^6 \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{mol}}\right)}{63,5460 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times 1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)} \\ &= 36,5 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

Assim, foi possível concluir que em 10 mg de catalisador CuC<sub>1</sub> existe 36,5 μmol de cobre.

Através do cromatograma obtido pelo GC foi possível retirar as áreas dos produtos desta oxidação (benzaldeído e ácido benzóico) onde se conseguiu saber o número de moles destes produtos e a partir daí foi possível calcular os rendimentos.

### Exemplo para o cálculo do rendimento de um produto e do total:

$$\text{Rendimento do benzaldeído (\%)} = \frac{\text{moles do benzaldeído}}{\text{moles do substrato}} \times 100 = \frac{0,98}{5} \times 100 = 19,5\%$$

$$\text{Rendimento total (\%)} = \sum \text{rendimento dos produtos} = \sum (19,5 + 10,4) = 29,9\%$$

### Exemplo para o cálculo da seletividade em benzaldeído:

$$\text{Seletividade em benzaldeído (\%)} = \frac{\text{Rendimento em benzaldeído (\%)}}{\text{Rendimento total (\%)}} \times 100 = \frac{19,5}{29,9} \times 100 = 65,4\%$$

Exemplo para o cálculo do valor de TON:

$$TON = \frac{\text{mmol substrato} \times \text{rendimento total (\%)}}{\mu\text{mol de metal no catalisador}} = \frac{5 \text{ mmol} \times 29,9\% \times 10^3 \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{mmol}}\right)}{36,5 \mu\text{mol} \times 100\%} = 41$$

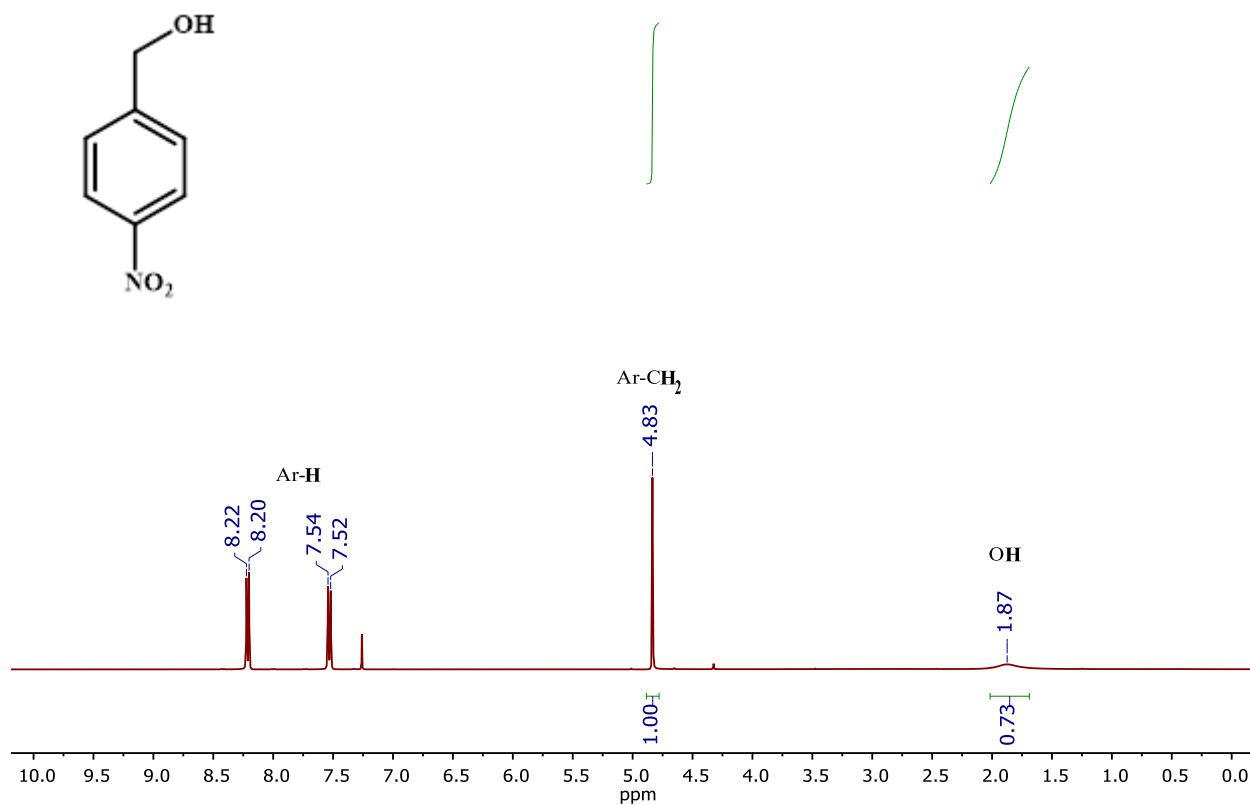
Exemplo para o cálculo do valor de TOF:

$$TOF (h^{-1}) = \frac{TON}{\text{tempo da reação (h)}} = \frac{41}{2} = 20h^{-1}$$

## Anexo II Espetros de $^1\text{H}$ RMN do 4-nitro álcool benzílico e 4-nitrobenzaldeído e cálculo do rendimento através do $^1\text{H}$ RMN

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.87 (s, 1H, OH), 4.83 (s, 2H,  $\text{O}_2\text{N-Ar-CH}_2\text{-OH}$ ), 7.53-8.21 (d, 4H, Ar-H).

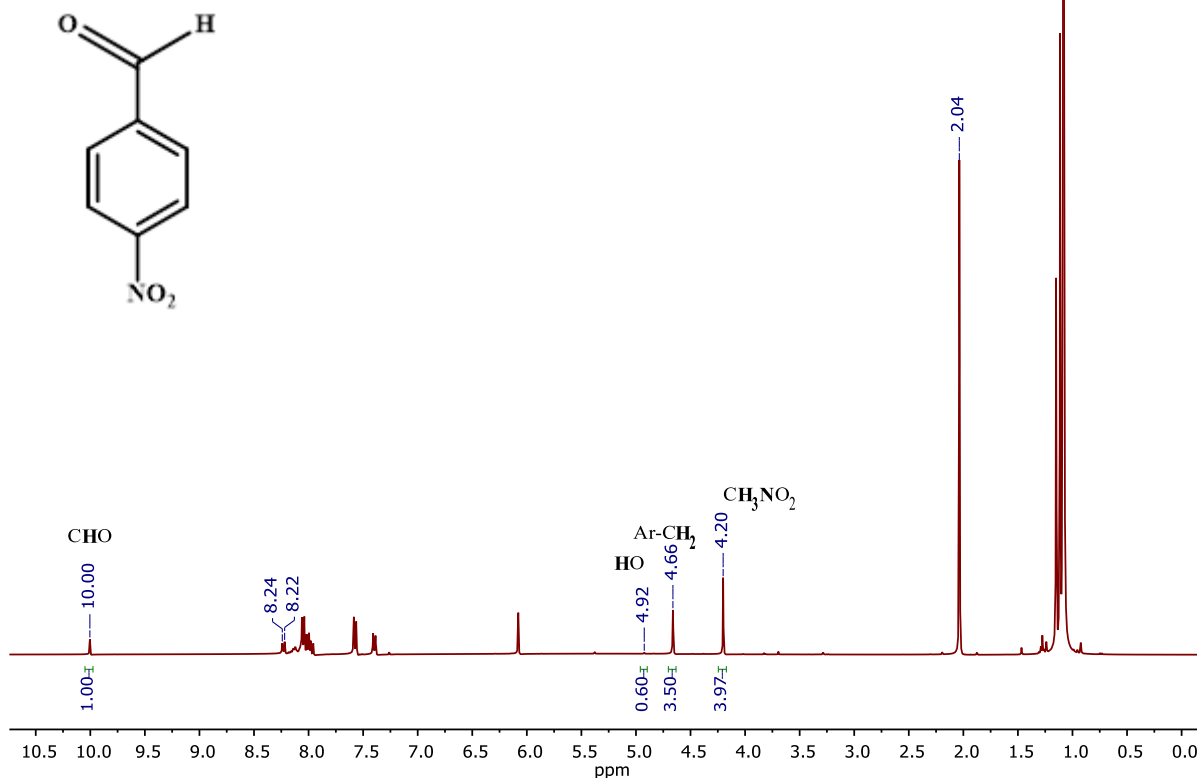
4-Nitro álcool benzílico



Anexo II.1 - Espetro de  $^1\text{H}$  RMN do substrato 4-nitro álcool benzílico.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.2 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), 4.66 (s, 2H,  $\text{O}_2\text{N-Ar-CH}_2\text{-OH}$ ), 4.92 (s, 1H,  $\text{OH}$ ), 10.0 (s, 1H,  $\text{CHO}$ ).

#### 4-Nitrobenzaldeído



Anexo II.2 - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do produto 4-nitrobenzaldeído.

Exemplo para o cálculo do rendimento de um produto, utilizando um padrão:

a) Cálculo da quantidade utilizada do padrão

Nitrometano ( $\text{MeNO}_2$ ): volume = 50  $\mu\text{L}$ ; densidade = 1,14  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; massa molar = 61,04  $\text{g}/\text{mol}$

$$\text{densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{Volume}} \Leftrightarrow 1,14 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mL}}{10^3 \mu\text{L}} = \frac{m}{50 \mu\text{L}} \Leftrightarrow \text{massa} = 0,057 \text{ g}$$

$$\text{moles} = \frac{\text{massa}}{\text{massa molar}} = \frac{0,057 \text{ g}}{61,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 9,34 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{10^3 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 0,934 \text{ mmol}$$

Anexo II.1 - Valores de integração e de números de prótons para os produtos obtidos por  $^1\text{H}$  RMN.

Integração	Nitrometano	3,97
	4-Nitro álcool benzílico	3,50
	4-Nitrobenzaldeído	1,00
	Ácido 4-nitrobenzóico	0,60
Número de Hidrogénios	Nitrometano	3
	4-Nitro álcool benzílico	2
	4-Nitrobenzaldeído	1
	Ácido 4-nitrobenzóico	1

b) Cálculo do rendimento do 4-nitrobenzaldeído

$$\text{Rácio} = \frac{\frac{\text{Integração produto}}{\text{N}^\circ \text{H produto}}}{\frac{\text{Integração padrão}}{\text{N}^\circ \text{H padrão}}} = \frac{\frac{1,00}{1}}{\frac{3,97}{3}} = \frac{1}{1,32} = 0,76$$

$$\text{Rácio} = \frac{\text{moles produto}}{\text{moles padrão}} \langle \Rightarrow \rangle 0,76 = \frac{\text{moles produto}}{0,93} \langle \Rightarrow \rangle \text{moles produto} = 0,71 \text{ mol}$$

$$\text{Rendimento do 4 - nitrobenzaldeído (\%)} = \frac{\text{moles do produto}}{\text{moles do substrato}} \times 100 = \frac{0,71}{5} \times 100 = 14,1\%$$