



INSTITUTO POLITÉCNICO DE LISBOA

ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

NANOMATERIAIS DE CARBONO COMO CATALISADORES DE PROCESSOS OXIDATIVOS INDUSTRIALMENTE SUSTENTÁVEIS

JÉSSICA CLÁUDIO CRUZ

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

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

Orientadores:

Professor Doutor José Virgílio Prata

Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Arguente: Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro

Vogal (orientador): Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Lisboa

Novembro 2018

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química

**NANOMATERIAIS DE CARBONO COMO
CATALISADORES DE PROCESSOS OXIDATIVOS
INDUSTRIALMENTE SUSTENTÁVEIS**

Por

Jéssica Cláudio Cruz

Orientadores:

Professor Doutor José Virgílio Prata

Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Arguente: Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro

Vogal (orientador): Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Lisboa

Novembro de 2018

Agradecimentos

Com o final desta etapa da minha vida, gostaria de agradecer a todas as pessoas que deram o seu contributo e apoio ao longo da realização desta dissertação, sem os quais este trabalho não teria sido possível.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, Doutor José Virgílio Prata e Doutora Luísa Margarida Martins, pela orientação, organização e planeamento deste trabalho que foram fundamentais, aos quais nunca poderei agradecer o suficiente.

Ao Professor Doutor José Virgílio Prata, que desde o início deste percurso me acompanhou diariamente e estimulou a minha constante evolução, pelo conhecimento transmitido, assim como a sua disponibilidade, dedicação, paciência, entusiasmo e valiosas contribuições para o trabalho realizado.

À Professora Doutora Luísa Margarida Martins, que desde o início do meu percurso académico me motivou a evoluir nesta área, expresso o meu agradecimento por todo apoio, disponibilidade, paciência, dedicação e conhecimentos transmitidos ao longo deste trabalho.

À Professora Doutora Alexandra Costa, à Professora Doutora Patrícia Barata, do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, e à Doutora Ana Paula Ribeiro, do Instituto Superior Técnico, pelo apoio, compreensão, disponibilidade, amizade e bom ambiente de trabalho.

Ao Instituto Politécnico de Lisboa pelo financiamento concedido através do projeto IPL/2016/NANOXSUS_ISEL (Nanomateriais de Carbono como Catalisadores de Processos Oxidativos Industrialmente Sustentáveis).

Ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e Área Departamental de Engenharia Química pela realização do trabalho experimental tanto no Laboratório de Química Orgânica como no Laboratório de Química Inorgânica.

À minha família, especialmente aos meus pais, Nuno Cruz e Adosinda Vicente, por todo o apoio, carinho e preocupação ao longo do percurso académico, sem eles nada disto seria possível. Assim como, à minha irmã pelo o seu ânimo, motivação, momentos de felicidade e apoio desde o início da sua vida.

Aos meus colegas de laboratório, Carina Fialho, Diogo Sousa, Manuel Verganista e Sofia Alves pela boa disposição no ambiente de trabalho, incentivo, ajuda e disponibilidade.

A todos os meus amigos que ao longo do meu percurso académico me proporcionaram momentos de felicidade e descontração, além de toda a motivação, conselhos, apoio e

dedicação incondicionais. Cada pessoa deu o seu contributo de forma única e especial ao longo do meu percurso académico.

Resumo

Os nanopontos de carbono (NPCs) podem ser produzidos através de diversas fontes de carbono, incluindo resíduos industriais, e conceptualmente desenvolvidos para a melhoria de processos catalíticos na oxidação de álcoois, quer por fotocatalise quer por oxidação química.

O presente trabalho apresenta a síntese de NPCs derivados das águas residuais da indústria de produção de azeite, aplicando métodos simples e ambientalmente sustentáveis, e o seu uso como catalisadores em reações orgânicas de interesse industrial.

A primeira parte desta tese diz respeito à síntese e caracterização de NPCs e compósitos. Os materiais sintetizados foram analisados e caracterizados estruturalmente por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As propriedades fotofísicas destes materiais foram avaliadas por técnicas de absorção no estado fundamental e luminescência de estado estacionário. A caracterização eletroquímica dos NPCs foi estudada por voltametria cíclica (VC).

A segunda parte consiste na avaliação da capacidade, tanto dos NPCs como dos compósitos sintetizados, de serem utilizados como catalisadores em processos oxidativos de álcoois.

Para os estudos catalíticos selecionou-se o álcool benzílico como substrato modelo. Nos diversos procedimentos de oxidação química e fotoquímica, investigaram-se uma série de parâmetros, como o tempo de reação, quantidade de NPCs, tipo de oxidante e temperatura, com vista a otimização da conversão e seletividade do processo.

Palavras – chave: nanopontos de carbono (NPCs), compósitos, catálise, fotocatalise, oxidação de álcoois.

Abstract

Carbon nanodots (CNDs) can be produced from various carbon sources, including industrial wastes, and conceptually designed to improve catalytic processes for the oxidation of alcohols, either by photocatalysis or by chemical oxidation.

This work presents the synthesis of CNDs derived from olive mill wastewaters (OMWWs), using simple environmental-friendly procedures and its as catalysts in sustainable organic reactions of industrial interest.

The first part of work concerns to the synthesis and characterization of CNDs and composites. The as-synthesized CNDs and composites derived thereof were analysed and structurally characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The photophysical properties of these materials were evaluated by ground state absorption and steady state luminescence techniques. The electrochemical characterization of CNDs was studied by cyclic voltammetry (CV).

The second part concerns to the evaluation of the ability, of both CNDs and composites synthesized, to behave as catalysts in oxidation processes of alcohols.

Benzyl alcohol was selected for the catalytic studies. Following chemical and photochemical procedures, a series of reaction parameters, e.g. reaction time, temperature, amount of CNDs and oxidant type, were surveyed.

Keywords: carbon nanodots (CNDs), composites, catalysis, photocatalysis, oxidation of alcohols.

Divulgação Científica

No âmbito da tese de mestrado apresentada, foram realizadas as seguintes comunicações por *poster*:

Cruz, J. C., Prata, J. V., Martins, L. M. D. R.S., “Carbon dots as catalysts for industrially sustainable oxidative processes”, 3º Encontro do Colégio de Química da ULisboa, Lisboa, 27 a 28 de junho de 2018.

Cruz, J. C., Prata, J. V., Martins, L. M. D. R.S., “Carbon dots from industrial wastes – Application as organocatalysts for benzyl alcohol oxidation”, 21st International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC), Amesterdão, 8 a 13 de julho de 2018.

Glossário e Abreviaturas

AcOEt	acetato de etilo
BC	banda de condução
BV	banda de valência
ca.	quantidade aproximada, do latim <i>circa</i>
c.c.f.	cromatografia em camada fina
cf.	confrontar com
CG	cromatografia em fase gasosa
DMF	<i>N, N</i> - dimetilformamida
DMS	dimetilsulfeto
$E_{\text{pico}}^{\text{ox}}$	potencial de oxidação do pico
$E_{\text{pico}}^{\text{red}}$	potencial de redução do pico
$E_p^{1/2}$	potencial de pico de meia-onda
ESC	elétrodo saturado de calomelanos
<i>et al.</i>	referência a outras pessoas, do Latim <i>et alia</i>
f	frequência de absorção de intensidade forte de IV
fr	frequência de absorção de intensidade fraca de IV
FTIR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GQDs	pontos quânticos de grafeno (<i>graphene quantum dots</i>)
IV	infravermelho
m	frequência de absorção de intensidade média de IV
m.r.	mistura reacional
máx.	máximo
MO	orbitais moleculares
MW	radiação de micro-ondas (<i>microwave radiation</i>)
NCMP	nanotubos de carbono de múltiplas paredes
NCPU	nanotubos de carbono de parede única
NIR	radiação no infravermelho próximo (<i>near infrared radiation</i>)
NPCs	nanopontos de carbono
o	frequência de absorção de ombro de IV
Ox	oxidação
PQ	pontos quânticos (<i>quantum dots</i>)
Rh B	rodamina B
RMN ^1H	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
RMN ^{13}C	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono

SPR	ressonância de plasmão de superfície
t.a.	temperatura ambiente
TBHP	hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxilo
TOF	rotatividade de catalisador (<i>turnover frequency</i>)
u.a.	unidades arbitrárias
UV	ultravioleta
UV-Vis	ultravioleta-visível
VC	voltametria cíclica
<i>vide</i>	ver, do Latim
<i>vs</i>	versus
λ	comprimento de onda
ν	frequência
Φ_F	rendimento quântico de fluorescência

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Glossário e Abreviaturas	x
ÍNDICE	xiii
I – INTRODUÇÃO	1
I.1 – PREÂMBULO	3
I.2 – REAÇÕES DE OXIDAÇÃO	4
I.2.1 – Métodos convencionais	4
I.2.2 – Métodos Catalíticos	6
I.2.3 – Sustentabilidade	11
I.2.4 – Oxidação de álcoois	14
I.2.5 – Oxidação de alcanos e cicloalcanos	17
I.3 – NANOMATERIAIS DE CARBONO	19
I.3.1 – Introdução	19
I.3.2 – História	20
I.3.3 – Síntese de NPCs	20
I.3.4 – Propriedades dos NPCs	22
I.3.5 – Aplicações dos NPCs	24
I.4 – COMPÓSITOS DE NPCs	28
I.4.1 – Compósitos como catalisadores	29
I.4.2 – Compósitos em fotocatalise	30
II – RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
II.1 – PREÂMBULO	37
II.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NPCs	38
II.2.1 – Síntese de NPCs	38
II.2.2 – Caracterização dos NPCs	39
II.2.3 – Estudo da estabilidade dos NPCs	43

II.2.4 – Caracterização eletroquímica dos NPCs por voltametria cíclica.....	51
II.3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS.....	54
II.3.1 – Síntese de compósitos	54
II.3.2 – Caracterização de compósitos.....	55
II.4 – Atividade catalítica dos NPCs e compósitos.....	63
II.4.1 – Identificação da atividade catalítica dos NPCs	63
II.4.2 – Estudo da variação da quantidade do catalisador.....	65
II.4.3 – Estudo do efeito da variação do agente oxidante	67
II.4.4 – Estudo do efeito da variação da temperatura reacional.....	70
II.4.5 – Estudo do efeito da variação do tempo reacional	72
II.4.6 – Estudo da atividade catalítica dos compósitos	74
II.4.7 – Ensaio de fotocatalise	79
III – PARTE EXPERIMENTAL.....	87
III.1 – PREÂMBULO	89
III.2 – REAGENTES, TÉCNICAS GERAIS E EQUIPAMENTOS.....	90
III.2.1 – Reagentes.....	90
III.2.2 – Técnicas Gerais e Equipamentos	90
III.3 – PREPARAÇÃO DE NPCs.....	92
III.4 – PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS	92
III.5 – ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	93
III.5.1 – Ensaio de oxidação em refluxo.....	93
III.5.2 – Ensaio de oxidação à temperatura ambiente	93
III.6 – ESTUDOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA	94
III.6.1 – Reações de oxidação química	94
III.6.2 – Reações de fotocatalise	97
IV – CONCLUSÕES	99
V – PERSPECTIVAS FUTURAS.....	101
VI – BIBLIOGRAFIA	103
VII – ANEXOS	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 - Exemplos de oxidantes convencionais aplicados a nível industrial.	5
Figura I.2 - Processos não catalíticos vs processos catalíticos.	6
Figura I.3 - Mecanismo de fotocatalise.	9
Figura I.4 - Fontes alternativas de energia.	13
Figura I.5 - Relação entre a abundância e preço dos metais na crosta terrestre.	14
Figura I.6 - Oxidação de álcoois primários (1) e secundários (2).	14
Figura I.7 - Foto-oxidação de álcool benzílico com TiO ₂ em CH ₃ CN.	16
Figura I.8 - Oxidação de alcanos primários (1) e secundários (2) em aldeídos e cetonas, respectivamente.	17
Figura I.9 – Exemplo de um processo industrial de oxidação de ciclohexano.	18
Figura I.10 – Exemplos de diversos nanomateriais de carbono.	19
Figura I.11 – Diferentes métodos de síntese de NPCs.	20
Figura I.12 - Oxidação seletiva de álcool benzílico na presença de NPCs e NaClO.	24
Figura I.13 - Processo fotocatalítico e respetivas aplicações.	25
Figura I.14 - Mecanismo proposto para a oxidação seletiva de álcool benzílico catalisado por NPCs sob irradiação NIR.	26
Figura I.15 - Compósito NPCs/TiO ₂	28
Figura I.16 - Conversão e seletividade dos diferentes compósitos na oxidação do ciclohexano.	33
Figura II.1 - Síntese de NPCs através das águas residuas da indústria do azeite.	38
Figura II.2 - Espectro de FTIR (KBr) de NPCs sintetizados.	39
Figura II.3 – Espectros de emissão (linha preta; λ_{exc} =340 nm) e de absorção (linha azul) de dispersões aquosas de NPCs (0.1 mg/mL).	41
Figura II.4 - Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão de 444 nm, tracejado) e de emissão (linha contínua), λ_{exc} =340 nm (linha azul), λ_{exc} =360 nm (linha amarelo), λ_{exc} =380 nm (linha preta), de NPCs (0.1 mg/mL).	42
Figura II.5 - Espectros de FTIR (KBr) de (A) NPCs antes do ensaio de oxidação, (B) NPCs após EO2 e (C) NPCs após EO1.	44
Figura II.6 – Espectros de absorção de NPCs antes dos ensaios (linha preta), EO1 (linha azul) e EO2 (linha verde), em dispersões aquosas (0.1 mg/mL).	45
Figura II.7 – Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão a 444 nm; tracejado) e de emissão (linha contínua) antes de ensaios (linha preta), EO1 (linha azul) e EO2 (linha verde), de NPCs (0.1 mg/mL); λ_{exc} =340 nm.	45
Figura II.8 – Espectros de FTIR de (A) NPCs antes de ensaio de oxidação, (B) NPCs após EO4 e (C) NPCs após EO3.	46

Figura II.9 - Espectros absorção de NPCs antes dos ensaios (linha preta), EO3 (linha azul) e EO4 (linha verde) em dispersões aquosas (0.1 mg/mL).....	47
Figura II.10 - Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão a 444 nm; tracejado) e de emissão (linha contínua) antes de ensaios (linha preta), EO3 (linha azul) e EO4 (linha verde), de NPCs (0.1 mg/mL); λ_{exc} =340 nm.....	47
Figura II.11 - Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão a 444 nm; tracejado) e de emissão (linha contínua) antes de ensaios (linha preta) e EO5 (linha verde) de NPCs (0.1 mg/mL); λ_{exc} =340 nm.	49
Figura II.12 - Espectros de absorção de NPCs antes do ensaio (linha preta) e EO5 (linha verde), em dispersões aquosas (0.1 mg/mL).	49
Figura II.13 - Espectros de absorção de NPCs antes do ensaio (linha preta) e EO6 (linha verde) em dispersões aquosas (0.1 mg/mL).	50
Figura II.14 - Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão a 444 nm; tracejado) e de emissão (linha contínua) antes de ensaios (linha preta), EO6 (linha verde), de NPCs (0.1 mg/mL); λ_{exc} =340 nm.	50
Figura II.15 - Voltamograma cíclico de NPCs (0.2 M de KNO ₃ em H ₂ O) na presença do padrão interno, iniciado por varrimento catódico e velocidade de varrimento de 200 mV/s. (* - padrão interno)	51
Figura II.16 - Voltamograma cíclico de NPCs (0.2 M de [nBu ₄ N] [BF ₄] em DMF) iniciado por varrimento anódico e velocidade de varrimento de 200 mV/s. (* - padrão interno).....	52
Figura II.17 - Síntese de compósitos.	54
Figura II.18 - Espectros de FTIR (KBr) de ZnO/NPCs (linha preta), ZnO (linha verde) e NPCs (linha azul).	55
Figura II.19 - Espectros de emissão, (linha preta; λ_{exc} = 340 nm) e de absorção (linha verde) de ZnO/NPCs sintetizados.	56
Figura II.20 - Espectros de FTIR (KBr) de Ag ₂ O/NPCs (linha preta), Ag ₂ O (linha verde) e NPCs (linha azul).	56
Figura II.21 - Espectros de emissão (linha preta; λ_{exc} = 340 nm) e de absorção (linha verde) de Ag ₂ O/NPCs sintetizados.	57
Figura II.22 - Espectros de FTIR (KBr) de Cu ₂ O/NPCs (linha preta), Cu ₂ O (linha verde) e NPCs (linha azul).	57
Figura II.23 - Espectros de emissão, (linha preta; λ_{exc} = 340 nm) e de absorção (linha verde) de Cu ₂ O/NPCs sintetizados.	58
Figura II.24 - Espectros de FTIR (KBr) de Al ₂ O ₃ /NPCs (linha preta), Al ₂ O ₃ (linha verde) e NPCs (linha azul).	59

Figura II.25 - Espectros de emissão (linha preta; $\lambda_{exc} = 340$ nm) e de absorção (linha verde) de Al_2O_3 /NPCs sintetizados.	60
Figura II.26 - Espectros de FTIR (KBr) de SiO_2 /NPCs (linha preta), SiO_2 (linha verde) e NPCs (linha azul).	60
Figura II.27 - Espectros de emissão (linha preta; $\lambda_{exc} = 340$ nm) e de absorção (linha verde) de SiO_2 /NPCs sintetizados.	61
Figura II.28 - Espectros de FTIR (KBr) de Montmorillonite KSF/NPCs (linha preta), Montmorillonite KSF (linha verde) e NPCs (linha azul).	61
Figura II.29 - Espectros de emissão (linha preta; $\lambda_{exc} = 340$ nm) e de absorção (linha verde) de Montmorillonite KSF/NPCs sintetizados.	62
Figura II.30 – Reação de oxidação de álcool benzílico a benzaldeído catalisado por NPCs.	63
Figura II.31 – Rendimento de benzaldeído vs razão entre a massa de catalisador e substrato, em percentagem.	65
Figura II.32 – Efeito do agente oxidante no rendimento (A) e na seletividade (B) de benzaldeído.	69
Figura II.33 – Rendimento (A) e seletividade (B) de benzaldeído face à variação de temperatura, para os diferentes agentes oxidantes.	71
Figura II.34 - Efeito no rendimento (A) e seletividade (B) de benzaldeído a diferentes tempos reacionais e agentes oxidantes.	73
Figura II.35 - Rendimento de benzaldeído face aos diversos compósitos (cinzento) e os respetivos óxidos (amarelo) em oxidação química.	76
Figura II.36 - Seletividade face aos diversos compósitos (cinzento) e os respetivos óxidos (amarelo) em oxidação química.	76
Figura II.37 - Reação de foto-oxidação de álcool benzílico na presença de NPCs.	80
Figura II.38 – Rendimento (A) e seletividade (B) de benzaldeído nas reações de fotocatalise, com e sem a presença de NPCs, para as respetivas condições reacionais.	81
Figura II.39 - Rendimento obtidos para as reações de fotocatalise com os diversos compósitos e respetivos óxidos.	83
Figura II.40 – Seletividade para as reações de fotocatalise com os diversos compósitos e respetivos óxidos.	84
Figura II.41 - Rendimento (A) e seletividade (B) das reações de fotocatalise com e sem a presença de SiO_2 /NPCs.	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 - Comparação dos procedimentos de oxidação em catálise homogénea e heterogénea.....	7
Tabela I.2 - Vantagens, desvantagens e desafios dos diferentes agentes oxidantes aceites ambientalmente.	12
Tabela I.3 - Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de síntese de NPCs.	21
Tabela I.4 - Oxidação de álcool benzílico com diferentes óxidos metálicos suportados em NPCs.	29
Tabela I.5 - Oxidação de álcool benzílico com diferentes quantidades de NPCs/TiO ₂ e outros compósitos de nanomateriais/TiO ₂	30
Tabela I.6 - Principais aplicações dos compósitos baseados em NPCs em fotocatalise.....	32
Tabela II.1 – Resultados obtidos das reações de oxidação com diferentes quantidades de NPCs.	65
Tabela II.2 - Resultados obtidos das reações de oxidação em condições de refluxo com diferentes agentes oxidantes.	68
Tabela II.3 – Condições reacionais e respetivos resultados obtidos para as diferentes gamas de temperatura.	70
Tabela II.4 - Condições reacionais e respetivos resultados a diferentes tempos reacionais.	72
Tabela II.5 - Resultados obtidos de rendimento, conversão, seletividade e TOF _{eq.} para cada catalisador (NPCs e óxidos com/sem a incorporação de NPCs).....	75
Tabela II.6 - Resultados obtidos de rendimento, conversão, seletividade e TOF _{eq.} nos ensaios de repetição para cada catalisador	78
Tabela II.7 – Condições reacionais e resultados obtidos de fotocatalise com NPCs e respetivos ensaios em branco.	80
Tabela II.8 – Condições reacionais e resultados obtidos utilizando os compósitos e os respetivos óxidos como fotocatalisadores.....	82
Tabela II.9 – Condições reacionais e resultados obtidos de fotocatalise com SiO ₂ /NPCs aplicando diferentes agentes oxidantes.	85

I – INTRODUÇÃO

I.1 – PREÂMBULO

Ao longo do tempo tem existido um crescente interesse no desenvolvimento de processos sustentáveis para a produção de produtos químicos e energia. Face aos desafios apresentados atualmente na indústria química, a aplicação dos princípios da química verde tem surgido como uma possível abordagem, onde se inclui a incorporação de sistemas catalíticos, de preferência heterogêneos, para criação de soluções mais eficientes e sustentáveis na produção de produtos químicos, combustíveis e energia.

A área da nanotecnologia tem atualmente um papel fundamental no desenvolvimento de diversos nanomateriais para uma variedade de aplicações. As suas propriedades apresentam características vantajosas para catálise e podem ainda oferecer soluções para os diferentes desafios. Dentro desta área enquadram-se os nanopontos de carbono (NPCs), podendo ser sintetizados a partir de vários precursores de carbono e apresentar propriedades fascinantes como luminescência.

No presente trabalho será explorada a utilização de nanopontos de carbono e compósitos, sintetizados a partir dos primeiros, na oxidação de álcoois por via oxidação química e fotocatalítica, com espécies oxidantes benignas.

I.2 – REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

Atualmente, as reações de oxidação têm um papel fundamental tanto na química moderna como na indústria química. Cerca de 30% da produção total na indústria química é realizada por processos de oxidação, posicionando-se em segundo lugar, seguida das reações de polimerização.¹

A oxidação seletiva de compostos orgânicos aos correspondentes produtos de valor acrescentado tem sido um foco de investigação nas últimas décadas. Particularmente, a oxidação seletiva de álcoois, alcanos e cicloalcanos aos respetivos aldeídos (ou ácidos carboxílicos) e cetonas.^{2,3} Estes produtos de oxidação têm uma elevada importância tanto como materiais de partida como intermediários na indústria farmacêutica, perfumaria, química-fina, agroquímica, entre outras, que contribuem para a melhoria da qualidade de vida da sociedade.^{3,4}

Embora estes processos já estejam desenvolvidos industrialmente desde os anos 60,⁵ nestes últimos anos têm sido realizados esforços que visam a melhoria destas reações, visto que os métodos tradicionais utilizados industrialmente não são totalmente satisfatórios a nível ambiental, de segurança e económico.^{6,7} As indústrias acima enunciadas necessitam destes materiais de partida que não estão prontamente disponíveis na escala requerida;⁸ estas reações de oxidação continuam a ser um desafio quando é realizado o *scale-up* para um nível industrial,⁶ entre outras adversidades que irão ser abordadas ao longo deste capítulo. É então necessário encontrar processos mais verdes, sustentáveis e económicos relativamente aos utilizados atualmente.⁷

Desde o início do século XXI tem sido realizados esforços para o desenvolvimento de novos métodos catalíticos ambientalmente aceites, que sejam capazes de substituir os processos convencionais que utilizam quantidades estequiométricas de oxidantes tóxicos e poluentes para o meio ambiente.^{9,10}

I.2.1 – Métodos convencionais

A formação de um grupo carbonilo ou a desidrogenação oxidativa requer a ativação da ligação C-H, sendo normalmente, a etapa determinante da velocidade no processo global de oxidação seletiva. A oxidação de alcanos e álcoois sob condições suaves nem sempre é fácil devido à baixa reatividade em alcanos e à elevada energia de ligação C-H que dificultam este processo. A oxidação seletiva de alcanos é tão fundamental em síntese orgânica como a conversão de álcoois aos correspondentes aldeídos e cetonas.^{11,12}

A partir de 1960, começaram a surgir inúmeros métodos para a oxidação parcial, que apesar de apresentarem rendimentos e seletividades satisfatórios, têm uma grande ineficiência atômica, reagentes tóxicos e/ou perigosos, gerando grandes quantidades de resíduos tanto orgânicos como inorgânicos.¹³ Na Figura I.1 estão apresentados alguns exemplos de oxidantes usados^{11,14}:

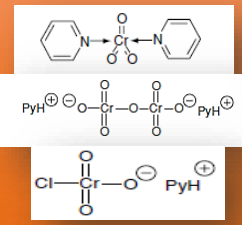
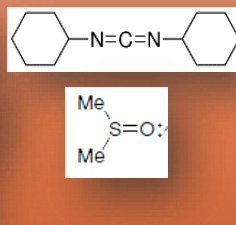
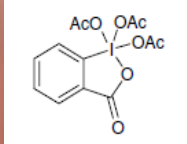
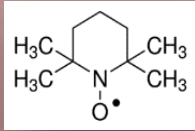
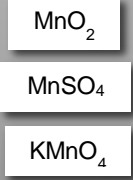
				
<p>Reagentes à base de crômio: Reagente de <i>Collins</i> ($\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}_2$); PDC; PCC.</p>	<p>Oxidação de <i>Swern</i>; Oxidação <i>Pfitzner-Moffatt</i>; Oxidação <i>Parikh-Doering</i>.</p>	<p>Oxidação de <i>Dess-martin</i> (compostos de iodo hipervalente).</p>	<p>TEMPO catalítico na presença de excesso de NaOCl.</p>	<p>Oxidação com manganês e derivados de permanganato.</p>

Figura I.1 - Exemplos de oxidantes convencionais aplicados a nível industrial.

Analisando os métodos convencionais acima mencionados, existem diversas desvantagens, designadamente a utilização de reagentes à base de crômio que têm a grande desvantagem de gerar grandes quantidades estequiométricas de produtos secundários que contêm metais pesados, prejudiciais tanto para a saúde humana como para o meio ambiente.⁵

As oxidações, como a de *Swern*, têm a vantagem relativamente ao ponto anterior, de não produzir produtos secundários contendo metais pesados. No entanto, esta reação foi realizada apenas em escala laboratorial, visto que continuava associada a diversos problemas como apresentar propriedades tóxicas e corrosivas devido ao uso de cloreto de oxalilo; necessidade de temperaturas de reação criogénicas; o cloreto de metileno ser um solvente carcinogénico, hepatopático e neuropático; a produção de produtos secundários estequiométricos como o monóxido de carbono, o sal de cloridrato de trietilamina e dimetilsulfeto (DMS). De forma a que este processo fosse efetuado a nível industrial foram realizadas algumas modificações como a substituição do cloreto de oxalilo por anidrido tricloroacético, um composto não tóxico e não corrosivo, permitindo que as reações fossem realizadas a 5°C em tolueno. Relativamente ao odor, gerado pelo DMS, optou-se pela sua oxidação, eliminando assim este problema.⁵

Os reagentes considerados alternativos como TEMPOⁱ/NaOCl ou piridina•SO₃ tendem a ser utilizados a nível industrial, no entanto estes métodos também apresentam certas desvantagens. Por exemplo, o NaOCl pode levar à cloração indesejada de compostos orgânicos, introduzindo impurezas tóxicas nos produtos ou influenciar as propriedades olfativas nos compostos que são utilizados em fragâncias.¹⁵

Os processos mencionados não são aceites ambientalmente, uma vez que os tempos de reação são elevados e produzem produtos indesejados. Principais inconvenientes como os procedimentos complicados, o uso de solventes tóxicos e reagentes perigosos, as baixas conversões e seletividades destes processos levaram à incorporação de métodos catalíticos.¹¹

1.2.2 – Métodos Catalíticos

Nos últimos 25 anos tem existido uma constante tentativa da incorporação de tecnologias catalíticas sustentáveis usando agentes oxidantes com menor toxicidade.^{16,17} Com a introdução dos catalisadores, certos processos químicos passaram de uma baixa para uma elevada seletividade, e, outros que requeriam elevada energia, passaram a ter um menor consumo energético. A sua introdução visa um menor consumo de energia, minimização de resíduos e a produção de materiais que não estavam disponíveis (*vide* Figura 1.2).¹⁸

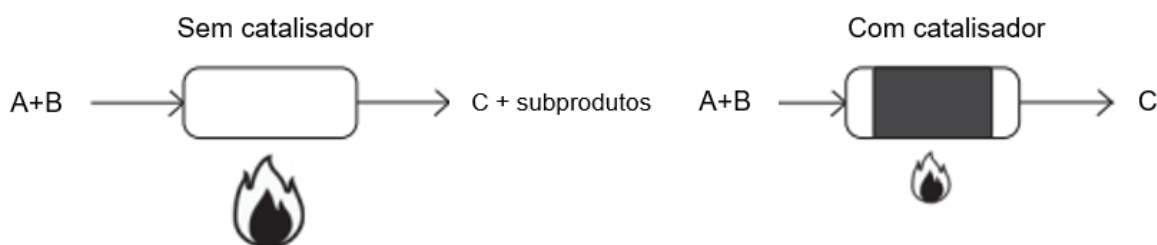


Figura 1.2 - Processos não catalíticos vs processos catalíticos. Adaptado de ref.18

Atualmente, novos catalisadores são continuamente propostos na literatura, e, muitas vezes, não é fácil comparar os respetivos desempenhos devido à quantidade de exemplos relatados e às diferentes variáveis dos processos. São descritos múltiplos catalisadores para a oxidação de álcoois e alcanos (geralmente heterogéneos) contendo metais de transição (ou os respetivos complexos).

Estes metais, na sua forma reduzida, transferem eletrões para o substrato, o qual é subsequentemente reoxidado pelo oxidante estequiométrico. No entanto, uma das desvantagens é a possível contaminação no produto final pelos metais usados nos processos catalíticos.

ⁱ TEMPO - 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxilo

A maioria dos mecanismos associados a estes catalisadores são baseados nos mesmos princípios, ocorrendo normalmente reações como migração, adição oxidativa/eliminação redutiva, oxidação e redução de um centro metálico, entre outras.^{8,19,20, 21}

I.2.2.1 – Catálise Homogénea e Heterogénea

A nível industrial existem diversos processos de oxidação, tanto de alcanos como de álcoois, que incorporam a catálise homogénea e heterogénea. Atualmente, a catálise heterogénea está representada em cerca de 80% dos processos químicos nas indústrias químicas e petroquímicas.²³

Tabela I.1 - Comparação dos procedimentos de oxidação em catálise homogénea e heterogénea.

	Catálise Homogénea	Catálise Heterogénea
Descrição	O catalisador encontra-se na mesma fase que os reagentes, tipicamente um complexo metálico solúvel. ¹⁹	O catalisador e os reagentes encontram-se em fases diferentes, normalmente é um catalisador sólido e os reagentes são gases ou líquidos. ²²
Temperatura (°C) ²³	0-200	250-800
Catalisadores ²³	Complexos metálicos solúveis; metais.	Metais de transição; óxidos metálicos.
Processo ⁱⁱ	Descontínuo.	Contínuo.
Agentes oxidantes ²³	Hidropéroxidos (H ₂ O ₂ , TBHP, etc.).	O ₂ (geralmente ar), N ₂ O.
Desafios ²³	Heterogeneização de catalisadores, solventes e oxidantes benignos.	Oxidação de alcanos, de produtos provenientes da biomassa.
Vantagens	Elevada atividade e seletividade; Todos os locais catalíticos acessíveis a todos os reagentes. ^{19,24}	São fáceis de manusear; Separação por técnicas simples (filtração, centrifugação, separação magnética, etc.) permitindo a reciclagem do catalisador, desde que os locais ativos não tenham sido desativados; ^{16,24} Elevada estabilidade; Pode ser utilizado sem solvente; ²⁵
Desvantagens	Baixa estabilidade; dificuldade de reutilização (devido à dificuldade de separação, que requer um maior consumo de tempo e energia); ²⁴ Difícil de manusear; corrosão de reatores. ²⁵	Catalisadores não seletivos para catálise quiral; <i>Design</i> e otimização difíceis. ²⁵

ⁱⁱ Com algumas exceções em cada tipo de catálise.

Para contornar a complexidade da separação do catalisador na catálise homogénea, que acaba por consumir tempo e exige uma quantidade significativa de energia, têm sido aplicados solventes não convencionais como líquidos iónicos, água, solventes fluorados ou supercríticos, e catálise homogénea em multifase.^{24,26}

Um dos desafios da catálise homogénea é a heterogeneização, ou seja, a imobilização de espécies catalíticas em suportes adequados, a qual pode fornecer outra solução para essas necessidades. No entanto, esta solução implica mais passos na preparação do catalisador e estes apresentam menor atividade e seletividade em comparação com os correspondentes complexos homogéneos solúveis (existem muito menos locais ativos disponíveis comparando com os complexos homogéneos).^{24,27}

Nestes últimos anos têm sido desenvolvidos esforços na área da nanotecnologia, especialmente na interface de nanopartículas metálicas ou óxidos metálicos, devido à sua elevada atividade química assim como à sua especificidade de interação.²⁸

As nanopartículas são uma potencial alternativa sustentável face aos suportes sólidos convencionais, uma vez que aumentam a área superficial dos locais ativos do catalisador, aumentando assim o contacto entre os reagentes e o centro catalítico, à semelhança do que ocorre na catálise homogénea. No entanto, se as nanopartículas estiverem imobilizadas num suporte sólido, podem ser facilmente separadas das misturas reacionais, uma das principais vantagens da catálise heterogénea. Uma outra vantagem relacionada com esta imobilização é o facto de evitar que estas nanopartículas se agreguem. Assim, a nanocatálise é geralmente considerada como a “ponte” entre a catálise homogénea e heterogénea, uma vez que oferece uma nova alternativa sustentável aos materiais convencionais.¹⁹

O desenvolvimento de métodos que visam o reaproveitamento de fontes alternativas, como por exemplo a energia solar, têm sido alvo de investigação nos últimos anos, tendo como objetivo substituir fontes de energia mais poluentes e onerosas. Desta fonte de energia, surge o conceito de fotocatalise que mais tarde se tornou num campo de interesse na área da oxidação. Ao longo dos anos têm sido reportados diversos fotocatalisadores eficazes para a oxidação de álcoois e alcanos.

I.2.2.2 – Fotocatálise

Os processos catalíticos em reações orgânicas foto-induzidas providenciam uma via sustentável para a síntese de diversos materiais. Um dos maiores interesses em fotocatálise é a utilização de luz solar, uma vez que é uma fonte inesgotável de energia.^{29,30,31}

Um fotocatalisador considerado ideal seria capaz de aproveitar o espectro da luz visível e/ou do infravermelho próximo da luz solar. Até ao momento, a radiação no infravermelho próximo (NIR) e infravermelho (IV) ainda não foram aproveitadas de forma eficaz nos sistemas fotocatalíticos atuais.²⁹

Os semicondutores podem providenciar soluções promissoras no que toca a questões de poluição ambiental, sendo normalmente selecionados como fotocatalisadores. Contudo, muitos dos sistemas catalíticos atuais sofrem de baixo uso da luz solar e de elevada velocidade recombinação de transportadores de carga fotoinduzidos, que limita a eficiência quântica e as aplicações práticas em fotocatálise.

Quando os semicondutores são aplicados em reações fotocatalíticas, o processo inicia-se pela absorção de um fóton ($h\nu$), com energia igual ou superior à energia do hiato ótico do fotocatalisador. O fóton absorvido cria uma separação de carga, o elétron é elevado da banda de valência (BV) do semiconductor para a banda de condução (BC), criando uma lacuna (h^+) na BV. Este elétron excitado pode reduzir uma certa molécula orgânica ou reagir com os aceitadores de elétrões como o O_2 presente na superfície do semiconductor ou dissolvido em água, reduzindo-o a $O_2^{\cdot-}$. Por outro lado, a lacuna pode oxidar a referida molécula orgânica para formar R^+ ou R^{\cdot} , ou reagir com $^{\cdot}OH$ ou H_2O , oxidando-os a radicais $^{\cdot}OH$ (vide Figura I.3).³² Outras espécies altamente oxidantes como radicais peróxidos, também são responsáveis pela fotodecomposição heterogénea de substratos orgânicos. O $^{\cdot}OH$ é um agente oxidante forte que pode oxidar a maioria dos corantes azo e outros poluentes para minerais como produtos finais.³²

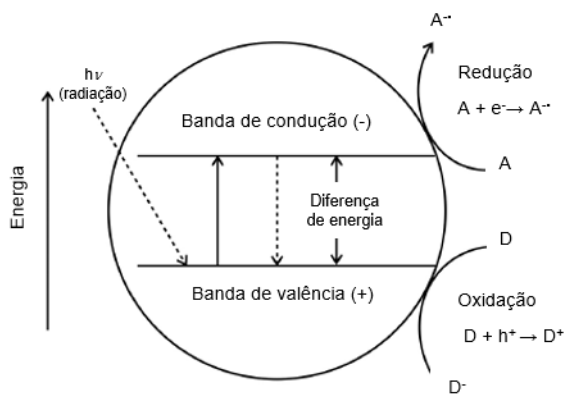


Figura I.3 - Mecanismo de fotocatálise. Adaptado de ref.32

Ao longo dos anos têm sido estudados sistemas fotocatalíticos em diferentes reações, em que tipicamente a fonte de irradiação utilizada é luz visível e ultravioleta (UV). Nestes processos são reportados alguns sistemas como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , WO_3 , entre outros. Estes materiais apresentam uma favorável combinação da sua estrutura eletrônica, propriedades de absorção de luz, características de transporte de carga e tempo de vida do estado excitado.^{29,32}

Considerando os benefícios e as limitações desses materiais fotocatalíticos, alguns investigadores tentam melhorar as propriedades fotocatalíticas desses materiais usando várias técnicas como a modificação de superfície e interface por controlo de morfologia e tamanho da partícula; materiais acoplados (formação de nanocompósitos); dopagem de metais de transição; dopagem de não metais; co-dopagem (metal-metal, metal-não-metal, não-metal-não-metal); deposição de metais nobres (metalização) e sensibilização de superfície por corantes orgânicos e complexos metálicos.^{29,32,33}

Os sistemas catalíticos com metais nobres apresentam-se como uma alternativa ao uso de sais tóxicos metálicos como catalisadores em reações de oxidação, no entanto a aplicação de metais preciosos como ruténio e paládio implica um processo de síntese complexo, consumos de catalisador elevados, e por vezes, baixa seletividade ou velocidade de conversão.³⁴

Em comparação com os métodos tradicionais, a síntese orgânica fotocatalítica apresenta várias vantagens exclusivas:

- (i) Uso da luz solar como uma fonte de energia completamente renovável;
- (ii) Possibilidade de ocorrer sob condições mais suaves (temperatura ambiente e pressão atmosférica) e evitar catalisadores de metais pesados prejudiciais ao ambiente, bem como oxidantes químicos fortes ou agentes redutores;
- (iii) Possibilidade de facilitar o *design* de sequências de reação curtas e eficientes, minimizando os processos laterais e levando a uma elevada seletividade.³³

I.2.3 – Sustentabilidade

A química verde tem uma forte influência na investigação química, inclusive nas reações de oxidação. Uma das indústrias químicas à qual se dá um maior ênfase é a indústria farmacêutica, visto que dados divulgados demonstram uma fração desproporcional de resíduos gerados por esta indústria em relação a outras. Estando em crescente pressão, devido ao aumento do rigor das leis ambientais, esta necessita de integrar práticas de química verde e engenharia verde no desenvolvimento e produção de fármacos, de forma a incorporar processos mais eficientes e limpos que visam a minimização nos custos de eliminação de resíduos e melhorar a qualidade dos produtos obtidos.^{35,36}

Do ponto de vista sustentável, um processo catalítico deve ter um baixo impacto ambiental. Nos processos de oxidação têm sido aplicados diversos conceitos que permitem a otimização destes a nível industrial:²⁴

- I. O uso dos agentes oxidantes ambientalmente aceites: A mudança de oxidantes tóxicos e com menor eficiência atômica para oxidantes com oxigénio molecular (O_2), hidroperóxido de *tert*-butilo (tBuOOH ou TBHP) ou peróxido de hidrogénio (H_2O_2), um dos maiores sucessos aplicados na indústria, levando a processos mais sustentáveis.³⁷
- II. Sistemas catalíticos que apresentem elevada seletividade, estabilidade e conversão, e se possível, o máximo de aproveitamento energético.⁴
- III. Possibilidade de reciclagem e reutilização do catalisador: O tempo de vida elevado de um catalisador e a capacidade de ser facilmente reutilizável, são características altamente desejadas para aplicações industriais.²⁴
- IV. Utilização da água como solvente: O ideal num processo de oxidação seria o não uso de solvente. No entanto, utilizando a água como solvente, em comparação com solventes orgânicos “pouco amigos” do meio ambiente, traz inúmeras vantagens como: ser abundante, barata, sem odor, não tóxica, não inflamável, entre outras. A água tem sido utilizada, igualmente numa perspetiva industrial, como solvente em muitos tipos de reação catalisadas por metais de transição, isto é, carbonilação, arilação, hidroformilação e hidrogenação.^{13,38}
- V. Evitar o uso de catalisadores com metais tóxicos.³⁷
- VI. Recorrer à fotocatalise de modo a usufruir da luz solar.²⁹

I.2.3.1 – Agentes oxidantes ambientalmente aceites

Existem diversos agentes oxidantes que são utilizados tanto numa escala laboratorial como industrial. Neste subcapítulo serão focados apenas os que são considerados menos prejudiciais para o meio ambiente.

Tabela I.2 - Vantagens, desvantagens e desafios dos diferentes agentes oxidantes aceites ambientalmente.

	Oxigénio Molecular (O ₂)	Peróxido de Hidrogénio (H ₂ O ₂)	Hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo (TBHP)
Vantagens	Sempre disponível; barato; grande teor em oxigénio ativo (50-100%); água como único subproduto. ⁶	Baixo custo; elevado potencial de oxidação; formação de água como único produto secundário. ¹¹ Encontra-se em fase líquida; miscível em água; relativamente fácil de manusear.	Relativamente estável; fácil de armazenar; baixo custo; Água como um dos subprodutos. ^{17,39}
Desafios	Oxidante de quatro elétrons enquanto que a oxidação aeróbica de compostos carbonílicos envolve apenas dois elétrons; Espécies de oxigénio parcialmente reduzidas são geralmente mais reativas que o próprio O ₂ . ²⁶	Não consegue a ativação da ligação C-H, na oxidação de alcanos, levando à necessidade de um catalisador.	Não consegue a ativação da ligação C-H, na oxidação de alcanos, levando à necessidade de um catalisador.
Desvantagens	Dificuldades em manipular oxigénio gasoso de alta concentração em elevada escala; O oxigénio quando entra em contacto com solventes orgânicos voláteis e inflamáveis pode representar um potencial risco. ¹⁶	Decomposição em H ₂ O e O ₂ , muitas vezes catalisada por impurezas metálicas, e, portanto, é necessário adicionar quantidades em excesso. ¹⁷	Menor quantidade de oxigénio ativo que o H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ – 47% e TBHP – 17.8% (m/m)). ³⁹

Ao longo do tempo, foi desenvolvida uma ampla gama de catalisadores metálicos (Ti, Mn, Fe, Cu, Ru, entre outros) para a ativação *in situ* do peróxido de hidrogénio em oxidações de alcanos e álcoois.¹¹

I.2.3.2 – Fontes alternativas de energia

O impulso na procura de fontes de energia alternativas para transformações químicas sob condições reacionais suaves levou à descoberta de novos sistemas de energia alternativos, como reações induzidas por luz, assistidas por radiação micro-ondas (MW), irradiação ultrassónica e mistura mecanoquímica (*vide* Figura I.4).⁴⁰

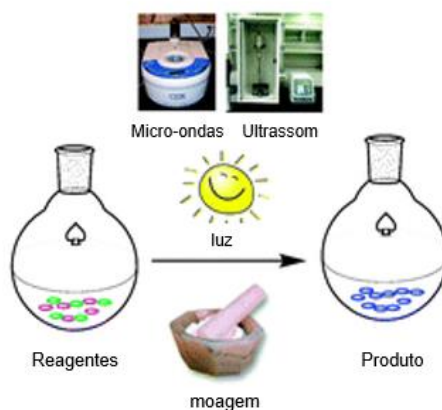


Figura I.4 - Fontes alternativas de energia. Adaptado de ref. 40

O uso de irradiação por micro-ondas com uma muito menor energia que a irradiação UV-Vis tem atraído muita atenção na síntese orgânica, devido à melhoria na eficiência de aquecimento, velocidade de reação, consumo de energia e seletividade, posicionando esta tecnologia como uma fonte de energia alternativa útil. As desvantagens associadas a este método prendem-se com a dificuldade no controlo da força de calor, risco de explosão devido ao recipiente fechado e instalação industrial dispendiosa.^{26,41}

A aplicação de ultrassons está entre as novas técnicas alternativas que podem acelerar as reações heterogêneas através do aumento da dispersão dos reagentes no meio reacional. Quando se trata de um sistema em que o catalisador e o substrato estão em diferentes fases, as reações ficam limitadas na interface. Quanto maior o contacto entre ambos maior será a eficiência das reações, ao aplicar irradiação ultrassónica irá reduzir o tamanho da partícula levando ao aumento da área superficial total da interface que, por sua vez, aumenta o contacto entre o substrato e o catalisador. Outro fator é a acumulação dos produtos nesta interface que leva à redução da velocidade de reação que pode ser contornada através da aplicação de ultrassons.

Nas reações homogêneas, os ultrassons auxiliam a distribuição uniforme do calor no reator. Assim, tanto a aplicação de ultrassons como a irradiação por MW pode reduzir substancialmente o tempo de reação.²⁶

I.2.3.3 – Metais em catálise

Como já foi referido, a maioria dos sistemas catalíticos utiliza metais de transição ou outros metais, no entanto, existem diversas desvantagens como a produção de resíduos tóxicos.

A estabilidade numa reação de oxidação é a maior razão pela qual os metais nobres (grupo VI da tabela periódica) são amplamente aplicados em processos comercialmente importantes como reações de oxidação seletivas. No entanto, estes metais de transição estão cada vez mais caros e escassos.⁸

Catalisadores metálicos como os compostos de cobre, ferro e manganês para além de serem mais baratos e abundantes, têm também uma maior tolerância de grupos funcionais, apresentando-se assim como uma alternativa aos anteriores (*vide* Figura I.5).^{6,38,42}

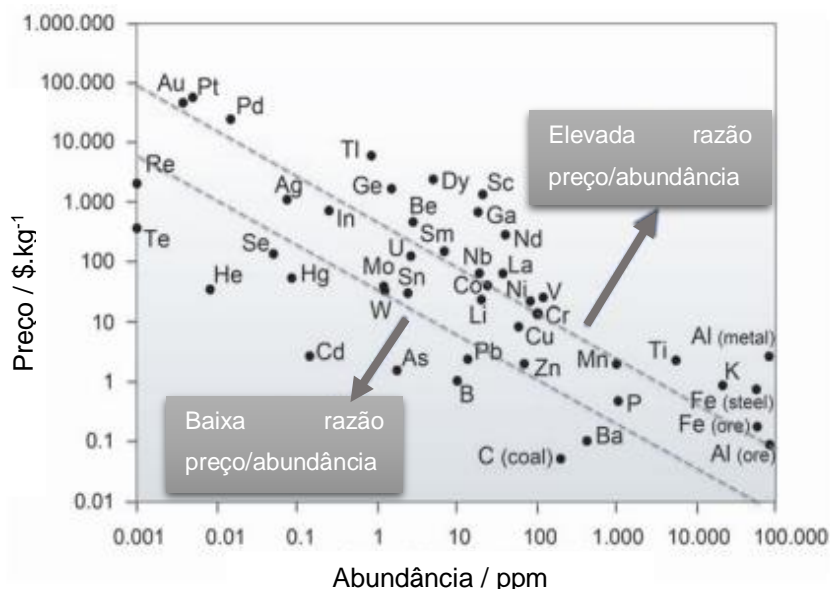


Figura I.5 - Relação entre a abundância na forma não purificada e preço dos metais na crosta terrestre.⁴²

I.2.4 – Oxidação de álcoois

A oxidação de álcoois primários e secundários aos correspondentes aldeídos e cetonas, têm um papel fundamental na síntese orgânica. Estes são utilizados em diversos processos a nível industrial.⁴³

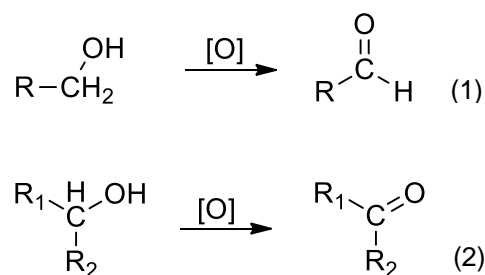


Figura I.6 - Oxidação de álcoois primários (1) e secundários (2).

Os álcoois podem ser classificados como alifáticos, alílicos, benzílicos e heterocíclicos, assim como álcoois primários, secundários e terciários. Em regra geral, os alifáticos são os mais difíceis de oxidar, já para os álcoois benzílicos (e estruturas similares) existe uma maior facilidade devido à estabilização por ressonância das espécies intermediárias (presença do anel aromático ou múltiplas ligações).^{8,21} A escolha do reagente é determinada pela reatividade e estrutura do álcool, custo do processo, conversão e seletividade desejada.⁴

I.2.4.1 – Evolução da oxidação de álcoois

Até ao momento foram descritos os métodos convencionais, catalíticos e fotocatalíticos na oxidação de álcoois. Este subcapítulo tem como intuito a atualização destes processos, enumerando alguns exemplos, dando ênfase às aplicações industriais.

A produção de aldeídos e cetonas é normalmente desempenhada através da oxidação de álcoois em fase gasosa a elevadas temperaturas, enquanto que a obtenção de produtos de química-fina e intermediários farmacêuticos ocorre em fase líquida a baixas temperaturas.⁴⁴

Dentro desta área, os complexos de ruténio tendem a apresentar boa eficiência catalítica. Além destes, existem certos processos industriais que utilizam outros catalisadores, como o pentóxido de vanádio e sulfatos de potássio suportados em sílica, Pt/Rh (10%), óxido de ferro/óxido de molibdénio, prata suportada em alumina, entre outros.^{21,45}

Ao longo do tempo, têm surgido diversos estudos que reportam a catálise homogénea para a oxidação de álcoois primários e secundários com paládio e ruténio como sendo eficazes para álcoois benzílicos, alílicos ou alifáticos.¹⁵

Um dos exemplos é a desidrogenação oxidativa do 1-feniletanol dissolvido em tolueno, catalisada por Pd(OAc)₂/piridina, a 100°C, numa solução na presença O₂/N₂ obtendo 99.5% de rendimento de acetofenona.⁴⁶ No entanto, esta reação levaria ao gasto de grandes quantidades de solvente. Assim sendo, o mesmo grupo de investigação, avançou com uma oxidação aeróbica de álcoois primários na presença de TEMPO juntamente com Cu(I), um sal barato, *N*-metilimidazol e bipyridina. Este último processo é atualmente utilizado na indústria farmacêutica.⁴⁷

A nível de catálise heterogénea existem dois processos de grande escala, nomeadamente, a oxidação de metanol a formaldeído utiliza como catalisador FeMo₄, com um rendimento de 81% e a oxidação de álcool *t*-butílico a metacroleína que utiliza industrialmente BiMoFeCoO como catalisador com um rendimento de 88%.⁴⁸

A oxidação seletiva fotocatalítica de álcoois aos correspondentes aldeídos e cetonas tem sido desempenhada quer em fase líquida quer em fase gasosa. No entanto, para que as reações sejam realizadas em fase gasosa é necessária uma maior quantidade de energia, tornando as reações em estado líquido mais apelativas sob o ponto de vista da química verde.³³

Um dos exemplos de foto-oxidação é a oxidação de álcoois benzílicos aos correspondentes grupos carbonilo com O_2 e TiO_2 sob irradiação de luz visível (*vide* Figura I.7). Obtiveram-se excelentes conversões (99%) e seletividades (99%) para uma série de álcoois benzílicos, exceto quando $R=OH$ (este grupo providencia locais de coordenação extra para a interação com o fotocatalisador, TiO_2 , levando assim à destruição do anel aromático).³³

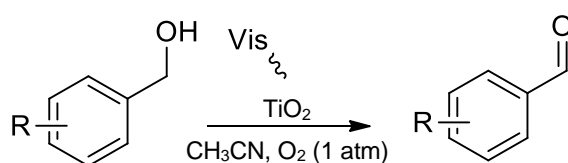


Figura I.7 - Foto-oxidação de álcool benzílico com TiO_2 em CH_3CN .³³

I.2.5 – Oxidação de alcanos e cicloalcanos

Hoje em dia, a oxidação seletiva de alcanos continua a ser um problema na síntese orgânica. Os alcanos apresentam menor reatividade em comparação com, por exemplo, os álcoois. Quando se aplicam reagentes reativos, sob condições reacionais agressivas, os produtos obtidos são geralmente mais reativos do que os compostos iniciais e ocorrem reações secundárias.⁴⁹

Embora tenha ocorrido um extenso desenvolvimento nesta área, têm sido realizados esforços adicionais para descobrir novos catalisadores para a oxidação de alcanos, visto que os processos comerciais correntes ainda sofrem de produção excessiva de resíduos, baixa conversão e seletividade. Assim, a oxidação catalítica altamente eficiente e seletiva da ligação C-H sob condições suaves é atualmente um dos maiores desafios da catálise e da síntese orgânica.⁵⁰

Se a conversão de alcanos em produtos úteis como alcenos, álcoois, aldeídos, e ácidos carboxílicos puder ocorrer em condições suaves e condições catalíticas melhor controladas, isto poderá contribuir para um grande benefício económico. Atualmente apresenta-se ainda como um desafio na indústria química.

Nas reações com alcanos, os reagentes atuam preferencialmente em alcanos terciários do que primários ou secundários. A ordem de reatividade das ligações C-H decrescem da seguinte forma: $3^\circ\text{CH} > 2^\circ\text{CH} > 1^\circ\text{CH} > \text{CH}_4$. Contudo, a seletividade é frequentemente baixa, e a preferência desejada é normalmente na direção oposta.^{51,52}

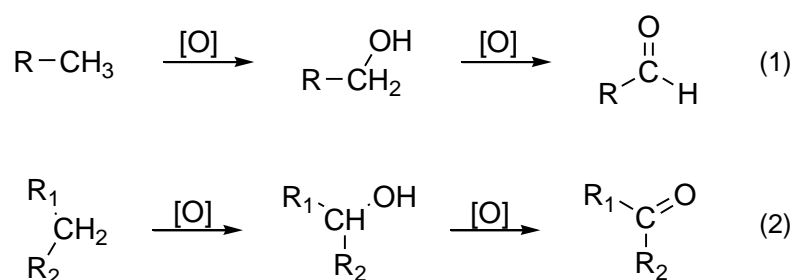


Figura I.8 - Oxidação de alcanos primários (1) e secundários (2) em aldeídos e cetonas, respetivamente.

I.2.5.1 – Evolução da oxidação de alcanos e cicloalcanos

A oxidação catalítica seletiva, particularmente de alcanos e olefinas, como o processo de Wacker tem sido assunto de numerosas publicações.²¹ Embora os processos de oxidação moderada de alcanos tenham uma longa história, a maioria dos sistemas catalíticos industriais revelam baixos rendimentos ou baixas seletividades de produtos.⁵³

Nos últimos anos, tem havido progressos significativos na oxidação de hidrocarbonetos com peróxido de hidrogénio na presença de vanádio, cobre, ferro, ósmio, tungsténio, magnésio, molibdénio, cobalto e respetivos complexos. Destes metais, o vanádio e seus compostos têm atraído bastante interesse devido à sua ampla utilização em processos oxidativos homogéneo e heterogéneo, tanto a nível industrial como laboratorial com H_2O_2 , hidroperóxidos de alquilo e O_2 .⁵⁰

Um dos processos de oxidação de alcanos a nível industrial é a oxidação de ciclohexano em ciclohexanona. Contudo, o produto obtido resulta normalmente num óleo KA, uma mistura de ciclohexanona (K) e ciclohexanol (A), com uma razão molar de 0.3 a 0.8 (*vide* Figura I.9). Este processo já apresenta elevado número de patentes, as quais visam melhorar a eficiência do processo, tanto a nível de seletividade como a nível energético.

Um dos catalisadores homogéneos utilizados são os sais iónicos solúveis (Co^{2+} e Cr^{3+}), que apresentam a desvantagem de precipitar e causar incrustação na etapa de oxidação, implicando custos variáveis elevados.⁵⁴

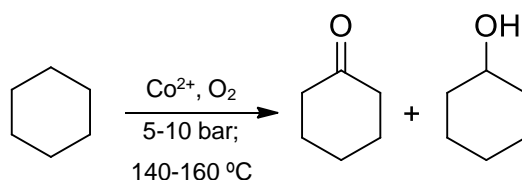


Figura I.9 – Exemplo de um processo industrial de oxidação de ciclohexano.

A maioria dos processos industriais incorpora nos seus processos metais ou complexos metálicos. Contudo, cada vez mais são publicadas vias alternativas que ainda não foram incorporadas.

I.3 – NANOMATERIAIS DE CARBONO

I.3.1 – Introdução

Atualmente tem surgido um grande interesse na área da nanotecnologia, mais especificamente em nanomateriais de carbono, devido às suas propriedades únicas. Esta área é um tópico de intensa investigação e com elevado número de publicações, incluindo materiais como grafeno, fulerenos, nanodiamantes, nanotubos de carbono de parede única (NCPU), nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NCMP) e nanofibras de carbono (*vide* Figura I.10). Mais recentemente, surgiram os nanopontos de carbono (NPCs), também designados de *carbon quantum dots*, *carbon dots* ou *carbon nanodots*, uma nova classe de nanomateriais de carbono fluorescentes com um tamanho inferior a 10 nm.^{55,56,57}

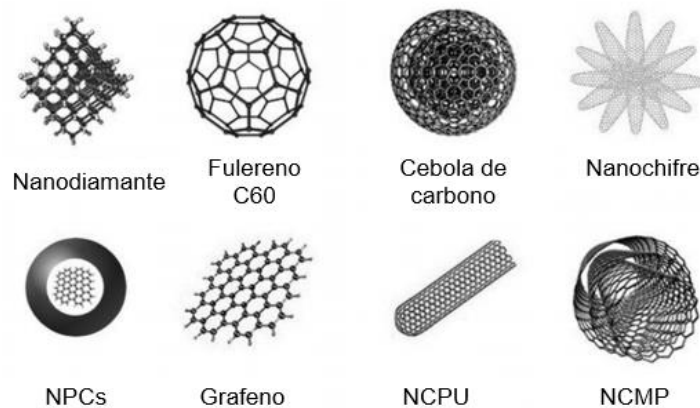


Figura I.10 – Exemplos de diversos nanomateriais de carbono. Adaptado de ref.57

Os NPCs são descritos como nanopartículas discretas com uma geometria *quasi*-esférica, constituída por partes amorfas e cristalinas, com grupos funcionais à superfície, normalmente oxidados parcialmente, contendo grupos como hidroxilo, epóxi/éter, carbonilo e ácidos carboxílicos.^{56,58}

A estrutura dos NPCs depende dos precursores utilizados e da organização das estruturas aromáticas e alifáticas após a síntese. Normalmente, possuem pouca cristalinidade, nomeadamente com mais defeitos que os *quantum dots* de grafeno (GQDs), apesar de terem diferentes estruturas centrais, ambos terminam com grupos funcionais relacionados com oxigénio.^{55,56}

A sua composição química é constituída por carbono, um elemento abundante e geralmente não-tóxico, a sua percentagem pode variar bastante, apresentando ainda outros elementos como azoto, oxigénio e hidrogénio.^{56,58,59,60}

Estes nanomateriais de carbono têm normalmente um maior carácter sp^2 , característico da grafite, contêm menores quantidades de carbono e maiores de oxigénio, parcialmente devido à presença de grupos carbonilo na superfície do núcleo carbogénico. Às vezes, devido ao seu elevado teor de oxigénio, a estes materiais podem ser designados *carbogenic nanodots*.^{55,56} A natureza destes nanomateriais de carbono é abundante, barata e benigna, tornando-os cada vez mais um foco nas áreas de investigação emergentes.

I.3.2 – História

A história dos NPCs, em comparação com outras nanopartículas, não é longa. Estes nanomateriais de carbono tiveram um rápido desenvolvimento com sínteses fáceis, rápidas e baratas com propriedades de luminescência únicas para diversas aplicações.⁶¹

Os NPCs foram descobertos acidentalmente em 2004, durante a purificação de nanotubos de carbono de parede única. Os investigadores, ao utilizarem o método de eletroforese para a separação dos componentes da mistura obtida, repararam no surgimento de um produto secundário. As supostas impurezas emitiam a diferentes comprimentos de onda e, ao serem analisadas, verificou-se que apresentavam dimensões nanométricas, e que eram constituídas por carbono.^{59,62}

Em 2006, Sun *et al.*⁶³ designaram estas nanopartículas de carbono como *quantum dots*, onde obtiveram um elevado rendimento quântico pelo método de passivação química, propondo assim uma síntese para a produção destes materiais.⁶⁴

Desde então, tem existido diversas estratégias para explorar diferentes propriedades, métodos de síntese e aplicações.^{56,59} Em 2010, começaram a aparecer os métodos de síntese mais eficazes para a produção dos NPCs.^{62,65}

I.3.3 – Síntese de NPCs

Os métodos de síntese dos NPCs podem ser classificados em dois tipos, de acordo com o tipo de precursores utilizados: métodos *top-down* e *bottom-up*.⁶⁴

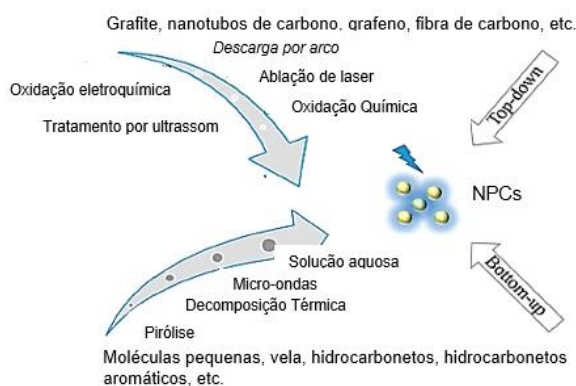


Figura I.11 – Diferentes métodos de síntese de NPCs. Adaptado de ref.61

A abordagem *top-down* sintetiza nanomateriais de carbono a partir de estruturas de carbono macroscópicas, como a grafite, carbono ativado e nanotubos de carbono através de tratamentos como oxidação eletroquímica, oxidação química, síntese com ultrassons, ablação de laser e descarga por arco. Por outro lado, os métodos *bottom-up* produzem NPCs a partir de precursores poliméricos e/ou pequenas moléculas como ácido cítrico, sucrose e glucose, utilizando métodos como o tratamento hidrotérmico, decomposição térmica, síntese por micro-ondas, tratamento com plasma, entre outros.^{31,56} Na Tabela I.3 estão representados os vários métodos de síntese e as respetivas vantagens e desvantagens.

Tabela I.3 - Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de síntese de NPCs.⁵⁶

	Métodos	Vantagens	Desvantagens
Top-Down	Ablação de Laser	Morfologia e tamanho controlados.	Operação complicada e elevado custo.
	Oxidação Eletroquímica	Elevada pureza e rendimento, tamanho controlável e boa reprodutibilidade.	Operação complicada.
	Oxidação Química	Operação fácil, produção de escala elevada e sem equipamento elaborado.	Distribuição de tamanho não uniforme.
	Tratamento Ultrassónico	Operação fácil.	Elevado custo de energia.
Bottom-Up	Síntese por micro-ondas	Tempo de reação curto, distribuição de tamanho uniforme e fácil controlo de tamanho.	Elevado custo energético.
	Decomposição térmica	Operação fácil, sem solventes, baixo custo e produção em escala elevada.	Distribuição de tamanho não-uniforme.
	Hidrotratamento	Eficiência quântica elevada, baixo custo e não tóxico.	Baixo rendimento.

Ao longo destes anos tem aumentado o interesse no desenvolvimento de novas vias para a síntese destes nanomateriais de carbono a partir de fontes naturais ou de produtos orgânicos desperdiçados. Estes métodos podem ser ainda mais rentáveis e sustentáveis, uma vez que estão cada vez mais aceites, comparando com outros processos físicos e químicos.⁶²

Atualmente, os NPCs podem ser sintetizados a uma escala industrial através de métodos ecológicos.⁵⁶

I.3.4 – Propriedades dos NPCs

Existem algumas características dos NPCs semelhantes a outras nanopartículas, mas a composição de carbono dos NPCs confere propriedades estruturais e eletrônicas únicas e distintas destas famílias.⁶⁰

I.3.4.1 – Propriedades físico-químicas

Como referido anteriormente, os NPCs apresentam características físico-químicas que os tornam nanomateriais de carbono únicos, sendo estas:^{56,58,59}

- I. Elevada dispersibilidade em água, conferida normalmente pelo conteúdo de oxigénio (cerca de 5-50% (m/m)).
- II. Baixa toxicidade.
- III. Estabilidade química.
- IV. Funcionalização da superfície do núcleo carbogénico com diversos grupos funcionais.
- V. Biocompatibilidade para aplicações biomédicas.

I.3.4.2 – Propriedades eletrônicas

As estruturas eletrônicas dos NPCs podem ser explicadas pela teoria das orbitais moleculares (MO). Na maior parte dos casos, exibem transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Os estados π podem ser atribuídos à existência de domínio contendo carbonos com hibridação sp^2 (olefínicos e aromáticos) presentes no núcleo. Demonstrou-se que a diferença de energia entre os estados π diminui gradualmente à medida que o número de anéis aromáticos aumenta, assim como no caso da conjugação π em moléculas orgânicas. Os estados n podem ser atribuídos a grupos funcionais contendo pares de elétrons não compartilhados, ligados a carbonos hibridados sp^2 , permitindo que possam ocorrer transições eletrônicas ($n \rightarrow \pi^*$).⁵⁶

I.3.4.3 – Propriedades espectroscópicas

As propriedades espectroscópicas destas nanopartículas apresentam diversas vantagens para amplas aplicações:^{64,66,67}

- I. Elevada foto-estabilidade.
- II. Resistência a fotodegradação.
- III. Forte absorção ótica na região ultravioleta (UV; 230-320 nm) estendendo-se até à zona do visível.
- IV. Em alguns nanomateriais é possível a emissão a energia mais elevada por excitação sequencial de dois ou mais fótons de baixa energia (fotoluminescência anti-Stokes: *up conversion photoluminescence, UCPL*).

Existem certas propriedades que dependem do tamanho destes nanomateriais de carbono, como os rendimentos quânticos e o máximo do comprimento de onda de emissão.

Em comparação com outras nanopartículas, os NPCs têm a capacidade de integrar propriedades óticas únicas dos *quantum dots* com as propriedades eletrônicas dos materiais de carbono, tornando-os distintos dos pontos quânticos (PQ) de semicondutores tradicionais ou de outros nanomateriais de carbono (como por exemplo grafeno e nanotubos de carbono).⁵⁶ Apresentam assim propriedades físicas únicas como as propriedades luminescentes e exibem uma emissão de luminescência ajustável, ou seja, capazes de emitir luz de diferentes cores.⁶⁰

Como referido, alguns destes NPCs têm propriedades UCPL, um processo ativo de dois ou mais fótons, onde o fluoróforo absorve luz de comprimento de onda mais longa, geralmente na região IV e NIR e emitem a comprimentos de onda mais curtos.³¹ Os NPCs são normalmente excitados entre os 330-530 nm, habilitando assim o possível *design* de sistemas fotocatalíticos baseados em NPCs de elevado desempenho para a utilização eficiente do espectro total da luz solar.^{29,56}

De acordo com publicações anteriores, a maioria dos NPCs emite na zona entre o azul e o amarelo, independentemente se o método de síntese foi através de um método *top-down* ou *bottom-up*. A luminescência mais intensa é frequentemente azul ou verde.

Foi proposto por Wang *et al.*^{68,69} que a fluorescência verde observada em certos nanomateriais deve-se aos grupos funcionais de carbono oxidados. A passivação efetiva da superfície parece ser um fator crucial para um elevado desempenho da fluorescência, levando a emissões brilhantes e coloridas.^{59,63}

Apesar do mecanismo de fluorescência, de um modo geral, não estar bem definido, existem mecanismos sugeridos. Apesar de não haver uma explicação uniforme, o mecanismo estará relacionado com efeitos de confinamento quântico, estado da superfície (incluindo a existência de estados moleculares) e a velocidade de recombinação dos pares elétron-lacuna.⁶⁶

I.3.5 – Aplicações dos NPCs

Com base nas propriedades físico-químicas, óticas e eletrônicas únicas dos NPCs, estes tornaram-se potenciais candidatos a diversas aplicações em biomedicina, biocatálise, bio-imagiologia, entrega controlada de fármacos (*drug delivery*), detecção química seletiva e sensível de iões metálicos tóxicos, dispositivos emissores de luz, fotocatalise, eletrocatalise, entre outras.^{55,58,59,62,67}

As diversas aplicações são de elevado interesse e apresentam muitas publicações associadas cujo detalhe sai fora do âmbito do presente trabalho. Nos próximos subcapítulos serão focadas as aplicações dos NPCs em catálise química e fotocálise.

I.3.5.1 – NPCs como catalisadores

Zhang *et al.*² testaram a atividade catalítica dos NPCs através da oxidação do álcool benzílico a benzaldeído, utilizando como oxidante NaClO (10% (m/m)) a 70°C, em meio aquoso. Obtiveram uma conversão de 75% e uma seletividade de >99.9%, enquanto que sem catalisador apenas se obteve uma conversão de 6%. Reportaram que a elevada atividade catalítica poderia dever-se à boa dispersividade do sistema, atribuída ao pequeno tamanho de partícula e dos grupos à superfície dos NPCs que tinham uma elevada concentração de oxigênio, ao contrário dos sistemas que utilizam nanotubos de carbono e grafeno, nas mesmas condições (*vide* Figura I.12).

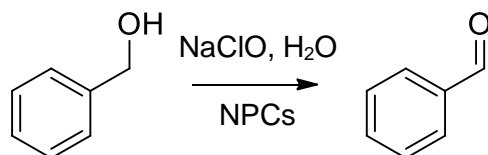


Figura I.12 - Oxidação seletiva de álcool benzílico na presença de NPCs e NaClO.²

Outra investigação realizada foi a oxidação de outros álcoois como ciclohexanol, álcool cinâmico, n-octanol. As conversões obtidas foram 68%, 75% e 100%, respetivamente, com uma seletividade de >99% em cada. Não houve uma perda significativa na atividade e seletividade após 5 ciclos, o que pode significar o reutilização deste catalisador pelo menos 5 vezes na conversão de álcool benzílico em benzaldeído, o que indica uma boa estabilidade deste catalisador.²

Ye *et al.*⁷⁰ sintetizaram NPCs ricos em oxigênio a partir de fulerenos. Estes demonstraram a sua atividade catalítica sem o uso de quaisquer solventes, na oxidação aeróbica de álcoois, obtendo um rendimento de 3.8% em benzaldeído, e um rendimento de 75% no acoplamento oxidativo de aminas em iminas.

I.3.5.2 – NPCs como fotocatalisadores

Os nanomateriais fotocataliticamente ativos têm vindo a ser utilizados para a conversão eficiente da energia fornecida pela luz em energia química, acelerando assim as reações através da fotocatalise.⁶⁵

Os NPCs são considerados potenciais candidatos para a substituição de pontos quânticos (PQ) de semicondutores.²⁹ Tendo em conta as propriedades eletrónicas e óticas atraentes, não é surpresa a entrada dos NPCs no campo da fotocatalise, devido ao seu comportamento de fotoluminescência, emissão UCPL e propriedades de transferência de eletrões fotoinduzidos. Já foi demonstrado que o comportamento exclusivo da fotoluminescência pode direcionar o fluxo de transporte de cargas foto-geradas, assim, os NPCs são potencialmente considerados como um componente eficiente na construção de fotocatalisadores de elevado desempenho.^{29,31,66}

Até ao momento não existem muitas referências na aplicação de nanomateriais de carbono em foto-oxidação. Na Figura I.13 estão apresentadas algumas aplicações dos NPCs.

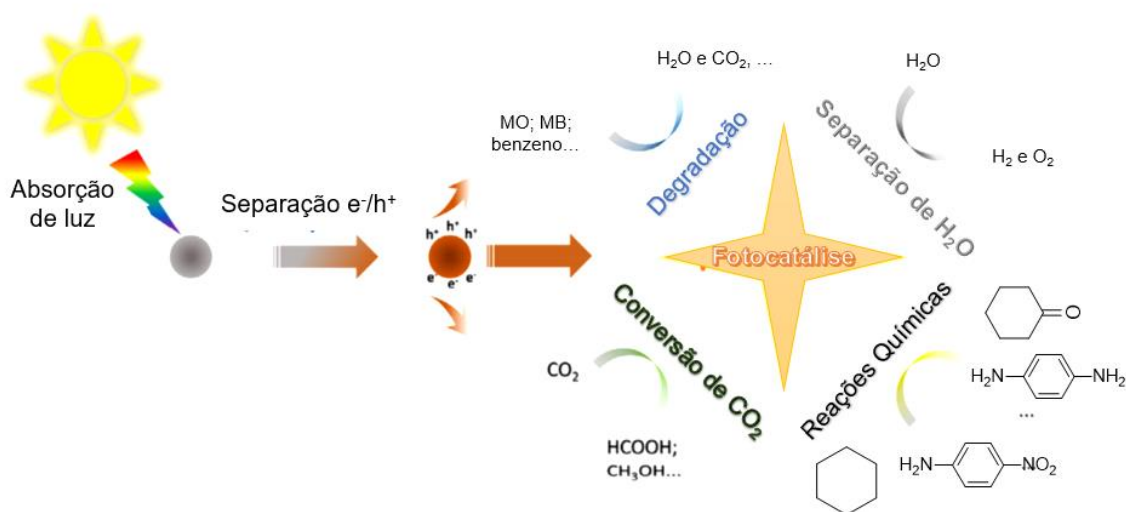


Figura I.13 - Processo fotocatalítico e respetivas aplicações. Adaptado de ref.31

Kang *et al.*³⁴ reportaram que os seus NPCs (1-4 nm) eram fotocatalisadores eficazes sob irradiação no infravermelho próximo (NIR) (700-900 nm). Estes foram capazes de catalisar eficientemente a oxidação de álcool benzílico em benzaldeído com uma conversão de 92% e uma seletividade de 100%, na presença de H₂O₂ como agente oxidante (*vide* Figura I.14). A atividade catalítica é dependente da velocidade de decomposição do peróxido de hidrogénio (em espécies de oxigénio, HO[•]) e da propriedade de transferência de eletrões induzidas por luz NIR. Adicionalmente, indicam que existe uma interação π - π entre os NPCs e o

substrato/produto, facilitando a adsorção do benzaldeído e álcool benzílico na superfície dos NPCs. Sob irradiação NIR, a capacidade de transferência de elétrons fotoinduzidas dos NPCs protege o produto (benzaldeído) da oxidação excessiva obtendo assim uma elevada seletividade (100%). Em contraste, na presença de nanopartículas de carbono, com um tamanho de 100-150 nm, e grafite (100-2000 nm), a conversão é apenas de 71% e 51%, respectivamente, e a seletividade é de apenas 78% e 59%, respectivamente. Para a justificação deste fenómeno, realizaram-se experiências fotoeletroquímicas que demonstraram que mesmo sob radiação NIR, os NPCs são capazes de gerar uma fotocorrente significativa, ao contrário da grafite, podendo indicar a excitação de elétrons sob irradiação NIR no caso dos NPCs.^{29,58}

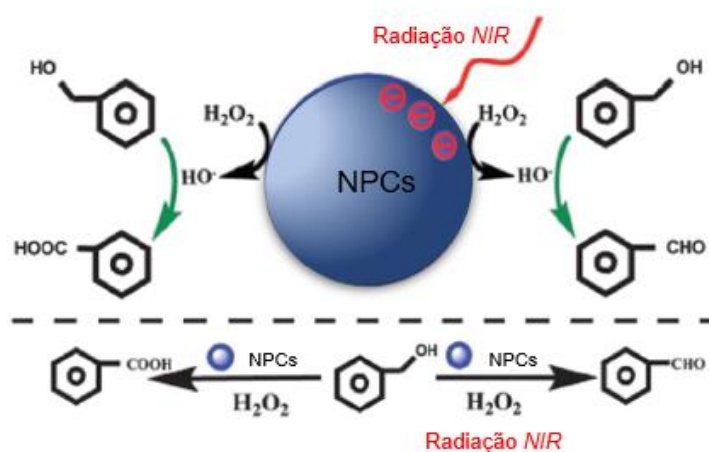


Figura I.14 - Mecanismo proposto para a oxidação seletiva de álcool benzílico catalisado por NPCs sob irradiação NIR. Adaptado de ref.34

O mesmo grupo sintetizou NPCs com um tamanho de 5-10 nm, com elevada capacidade de gerar prótons fotoinduzidos na solução sob irradiação de luz visível que poderiam atuar como um catalisador ácido. A atividade catalítica depende da intensidade de irradiação e da temperatura da reação. Estes podem também catalisar reações orgânicas como esterificações, rearranjo de Beckmann e condensação aldólica com elevada eficiência numa solução aquosa sob irradiação de luz visível.^{29,58}

Os NPCs (5-10 nm) mostraram excelentes capacidades fotocatalíticas na condensação aldólica (89% de rendimento, utilizando como substrato 4-cianobenzaldeído). Uma série de ensaios demonstrou que a atividade catalítica pode ser aumentada eficazmente sob luz visível, devido às suas propriedades eletrônicas aceitadoras de elétrons fotoinduzidos. O melhor resultado apresentando utilizou NPCs com 5 nm, o que se pode dever à maior capacidade de aceitação de elétrons comparando com os outros NPCs (>10 nm e <4 nm).⁵⁸

Wang *et al.*³⁰ demonstraram a redução catalítica sem metais de 4-nitrofenol e a degradação fotocatalítica dos corantes azul metileno e rodamina B (Rh B), em água, na presença de NaBH₄ e NPCs sob diferentes condições de irradiação (NIR/luz visível). Tendo em conta as características de fotoluminescência já referidas, os NPCs apresentaram uma maior atividade catalítica para a redução de 4-nitrofenol sob NIR em comparação com a luz visível. Os corantes, azul metileno e Rh B, também degradaram mais rápido sob a luz NIR do que com a luz visível.⁵⁹

Os NPCs são capazes de degradar vários poluentes presentes em correntes de água residuais e ar contaminado. Estes têm a tendência de possuir a atividade fotocatalítica sensível à luz visível distinta, juntamente com outros catalisadores como TiO₂, ZnO, ZnS, Fe₂O₃, Au, Ag, Pt, Cd, etc. Esta é das características mais excitante dos NPCs que providenciam um novo objetivo para fabricar novos fotocatalisadores.⁵⁹

I.4 – COMPÓSITOS DE NPCs

Um compósito é considerado um material produzido a partir de dois ou mais materiais constituintes, que possuem diferentes/distintas propriedades físicas ou químicas, que após serem combinados produzem um material com certas características (ópticas, eletrônicas, entre outras) diferenciadas dos materiais que lhe deram origem.³²

Os NPCs podem ser modificados por manipulação química adequada, como a dopagem, na incorporação em nanocompósitos, entre outros. Desta forma é possível projetar novos fotocatalisadores tendo como base os NPCs.²⁹

Os nanocompósitos, tal como os compósitos, podem ser materiais unidimensionais, bidimensionais, tridimensionais, amorfos ou cristalinos com um tamanho inferior a 100 nm.⁷¹

Os NPCs por si só exibem fotoluminescência, transferência fotoelétrica de elétrons e propriedades de reserva de elétrons. Se estes forem revestidos com um semicondutor adequado podem também ampliar a faixa de fotoabsorção do semicondutor na zona visível através da criação de novos níveis de energia entre a BV e BC, reduzindo o hiato ótico.^{32,59}

Com base nessas características distintas, ao longo do tempo foram sintetizados compósitos NPCs/semicondutores (ou óxidos) como NPCs/TiO₂, NPCs/SiO₂, NPCs/Fe₂O₃, NPCs/Cu₂O, NPCs/CoO, NPCs/ZnO, NPCs/C₃N₄, entre outros, que mostraram uma melhoria na atividade fotocatalítica induzida por luz visível. Na Figura I.15 está apresentado um destes compósitos.^{29, 72}

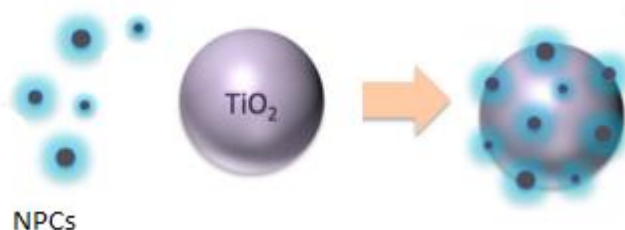


Figura I.15 - Compósito NPCs/TiO₂. Adaptado de ref. 72

I.4.1 – Compósitos como catalisadores

Os compósitos como NPCs/TiO₂ não têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos para sínteses e transformações orgânicas.³

Como já demonstrado, os NPCs por si só, mostraram elevadas atividades catalíticas para a oxidação de álcoois. Contudo, devido ao seu tamanho nanométrico, a agregação de NPCs não pode ser evitada durante o processo reacional. Para melhorar o seu desempenho catalítico, uma das soluções deve ser a dispersão na superfície do suporte.³

Ren *et al.*³ testaram o compósito NPCs/TiO₂ e outros compósitos na oxidação de álcoois como catalisadores heterogêneos, com o objetivo de demonstrar que a adição de suportes levaria a uma melhor dispersividade e atividade catalítica. Os resultados demonstraram elevadas atividades catalíticas comparando com os NPCs, tendo o álcool benzílico como substrato e NaClO (10% (m/m)) como agente oxidante, em meio aquoso, a 50°C. Na Tabela I.4 estão descritos os resultados da atividade catalítica dos vários compósitos na oxidação de álcool benzílico.

Tabela I.4 - Oxidação de álcool benzílico com diferentes óxidos metálicos suportados em NPCs.³

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)
NPCs/TiO ₂	88	>99
NPCs/ZnO	77	>99
NPCs/Al ₂ O ₃	82	>99
NPCs/Fe ₂ O ₃	79	>99
NPCs/CuO	86	>99

Como é possível observar, o compósito que apresentou maior atividade catalítica foi o NPCs/TiO₂. Assim sendo o grupo decidiu testar diferentes quantidades de NPCs nos compósitos (*vide* Tabela I.5). Demonstrou-se que a conversão de álcool benzílico aumentava com a quantidade de NPCs, contudo o compósito com 83% (m/m) de NPCs, apresentou uma seletividade menor, 96%, e um aumento de conversão de 90%.

Tabela I.5 - Oxidação de álcool benzílico com diferentes quantidades de NPCs/TiO₂ e outros compósitos de nanomateriais/TiO₂.³

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)
-	3	>99
NPCs	59	>99.9
TiO ₂	5	>99.9
NPCs/TiO ₂ (33% (m/m))	25	>99.9
NPCs/TiO ₂ (50% (m/m))	55	>99.9
NPCs/TiO ₂ (67% (m/m))	88	>99.9
NPCs/TiO ₂ (83% (m/m))	90	96
GO/TiO ₂ (67% (m/m))	38	>99.9
CNTs/TiO ₂ (67% (m/m))	13	>99.9
NPCs + TiO ₂	67	>99.9

O catalisador NPCs/TiO₂ (67% (m/m)) também mostrou elevada atividade catalítica com outros álcoois como álcool cinamílico, álcool n-amílico, n-octanol e ciclohexanol. Obtiveram-se conversões de 67%, 100%, 100% e 80%, respectivamente, nas mesmas condições reacionais. Este catalisador foi ainda reutilizado em 5 ciclos sem perda significativa da atividade catalítica, demonstrando assim a estabilidade do catalisador.³

Prevê-se que o uso de fotocatalisadores baseados em NPCs possa crescer num futuro próximo com a promessa de aperfeiçoamento ambiental e utilização da energia solar.²⁹

I.4.2 – Compósitos em fotocatalise

Os nanopontos de carbono têm a capacidade de melhorar a resposta à luz visível e a estabilidade de outros componentes, levando a um aumento da absorção da luz e da atividade fotocatalítica devido às suas propriedades fotoelétricas únicas. Além disso, estes podem melhorar eficientemente a separação das cargas fotoinduzidas, tornando o seu uso ainda mais benéfico. Como resultado, a formação de compósitos de NPCs e outros fotocatalisadores como metais, semicondutores e outros componentes usados como fotocatalisadores é uma via considerada perfeita para aumentar a atividade fotocatalítica.³¹

Estes nanomateriais de carbono podem atuar não só como fotocatalisadores eficientes (para a oxidação altamente seletiva) mas também como componentes multifuncionais no *design* de fotocatalisadores, de forma a fornecer uma resposta mais ampla à luz e promover a separação entre elétrons e lacunas.^{29,56,31}

Os NPCs podem ter diversas funções quando são um dos componentes de um compósito. Estas podem ser:⁵⁶

- i. Mediadores de elétrões: A atividade fotocatalítica depende da eficiência no transporte e separação de elétrões foto-gerados e lacunas nos fotocatalisadores. Contudo, os transportadores de carga livres (elétrões e lacunas) podem ficar presos ou espalhados pelos vários defeitos aleatórios, resultando numa maior probabilidade de recombinação. Neste aspeto, o papel dos NPCs é promover a separação de elétrões e lacunas foto-gerados para facilitar o processo fotocatalítico. Estes nanomateriais de carbono têm capacidade para atuar como reservatório de elétrões, assim os elétrões fotoexcitados provenientes dos semicondutores, ou de outros tipos de fotocatalisadores, podem ser transportados na rede de condução destes, retardando desta forma a recombinação de transportadores foto-gerados na interface da junção.⁵⁶
- ii. Fotossensibilizadores: A superfície dos NPCs apresenta, normalmente, grupos de ácidos carboxílicos, que levam à elevada solubilidade em soluções aquosas e providenciam potencial para funcionalização. Estes têm ainda a capacidade de absorver tanto radiação UV como visível e transferir diretamente elétrões fotoexcitados para aceptores de elétrões moleculares presentes na solução e catalisadores.⁵⁶
- iii. Conversores espectralis: Muitos dos fotocatalisadores convencionais são semicondutores de banda larga como o TiO_2 e ZnO , que só podem ser excitados por radiação UV, o que limita as aplicações práticas visto que a radiação UV representa apenas 4% da energia solar. Os NPCs podem resolver este problema. Estes têm a capacidade de estender a região de absorção de luz UV para a região de luz visível. Estes, se apresentarem UCPL, podem ainda converter radiação NIR (> 700 nm) em emissão de comprimento de onda menor (390-564 nm).^{29,56}

Embora tenha ocorrido uma melhoria na eficiência dos fotocatalisadores à base de NPCs, ainda existem problemas consideráveis para investigações posteriores. Uma importante barreira à aplicação fotocatalítica com NPCs está associada à eficiência de separação transportadora de carga fotoinduzidas que é ainda insatisfatória.²⁹

I.4.2.1 – Aplicações dos compósitos em fotocátalise

As aplicações de compósitos em fotocátalise tem-se focado principalmente na degradação de poluentes e na produção de hidrogénio. Existem igualmente referências sobre a oxidação de álcoois e alcanos por fotocátalise utilizando nanocompósitos. Na Tabela I.6 encontram-se referidas algumas das aplicações reportadas.

Tabela I.6 - Principais aplicações dos compósitos baseados em NPCs em fotocatalise.

	Compósitos	Principais Aplicações
Compósitos NPCs/óxidos ou NPCs/semicondutores	NPCs/TiO ₂	Produção de H ₂ ; ⁷³ Degradação de azul de metileno; ⁷⁴ Células fotovoltaicas; ⁷⁴
	NCDNs/TiO ₂	Degradação de rodamina B; ⁷⁵ Oxidação de álcool benzílico; ⁷⁵ Decomposição do alaranjado de metilo; ⁷⁶
	NPCs/CdS	Produção de H ₂ ; ⁷⁷
	NPCs/Fe ₂ O ₃ NPCs/ α -Fe ₂ O ₃	Degradação de gases tóxicos (benzeno e metanol); ⁷⁸
	NPCs/ZnO	Degradação de compostos orgânicos; ⁷⁹
	NPCs/Cu ₂ O	Degradação de gases tóxicos (benzeno e metanol); ⁸⁰ Degradação de rodamina B; ⁸¹
	NPCs/SiO ₂	Degradação de azul metileno; ⁸²
	NPCs/SiO ₂	Oxidação de alcenos; ⁸³
	NPCs/C ₃ N ₄	Produção de H ₂ ; ⁸⁴
	NPCs/PCN(g-C ₃ N ₄)	Fotoredução de CO ₂ ; ⁸⁵
Compósitos NPCs/metal	NPCs/CoO	Degradação de tetraciclinas; ⁸⁶
	Au/NPCS	Oxidação de ciclohexano; ⁸⁷
	Cu/NPCS	Oxidação de ciclohexano; ⁸⁷
	Ag/NPCS	Oxidação de ciclohexano; ⁸⁷ Detecção de íons Hg ²⁺ ; ⁸⁸
	Pt/NPCS	Produção de H ₂ ; ⁸⁹
Compósitos NPCs/metal/ semicondutor	Ag ₃ PO ₄ ; NPCs/Ag ₃ PO ₄ ; Ag/Ag ₃ PO ₄ ; NPCs/Ag/Ag ₃ PO ₄	Produção de H ₂ ; ⁹⁰
	NPCs/Ag/g-C ₃ N ₄	Produção de H ₂ ; ⁹¹
	NPCs/BiOBr	Degradação de rodamina B e bisfenol A; ⁹²
Outros nanocompósitos	NPCs/BiOI	Degradação de alaranjado de metilo; ⁹³
	NPCs/KNbO ₃	Degradação do corante violeta cristal; ⁹⁴
	NNPCs/Bi ₂ WO ₆	Degradação de tetraciclinas; ⁹⁵
	NPCs/MoO ₃ /g-C ₃ N ₄	Degradação de tetraciclinas; ⁹⁶
	Grafeno/NPCs/g-C ₃ N ₄	Degradação de alaranjado de metilo. ⁹⁷

Kang *et al.*⁹⁸, sintetizaram compósitos com NPCs e nanopartículas metálicas, por exemplo, nanopartículas de ouro. A atividade fotocatalítica foi testada através da oxidação de ciclohexano com elevada eficiência (63.8%) e seletividade (>99.9%), na presença de H_2O_2 sob luz visível à temperatura ambiente. Seguidamente sintetizaram os nanocompósitos de Cu/NPCs e Ag/NPCs para a mesma reação, sob as mesmas condições. A conversão para Cu/NPCs e Ag/NPCs, respetivamente, foi de 46.7% e 54.0% e a seletividade foi de 75.3% e 84.1%, respetivamente. No processo, a interação entre as nanopartículas e NPCs desempenha um papel fundamental na eficiência, seletividade e conversão final. Durante este processo, a absorção da luz do compósito, Au/NPCs, pode ser aumentada pela ressonância de plasmão de superfície (SPR) das nanopartículas de ouro. Sob a irradiação de luz visível, o H_2O_2 sofre decomposição em radicais hidroxilo (HO^\bullet), que serve como oxidante forte para a conversão de ciclohexano em ciclohexanona (*vide* Figura I.16).

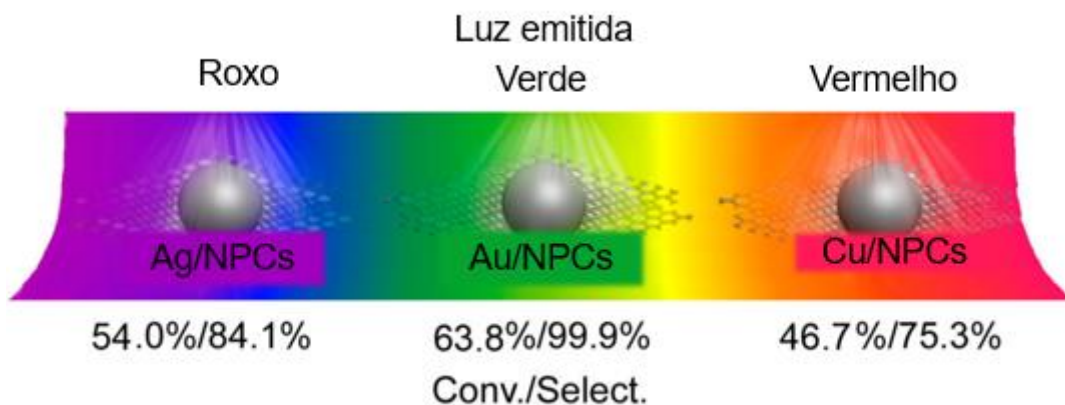


Figura I.16 - Conversão e seletividade dos diferentes compósitos na oxidação do ciclohexano.⁹⁸

II – RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.1 – PREÂMBULO

Neste capítulo será apresentada a síntese de nanopontos de carbono (NPCs) e de compósitos, e a sua respetiva caracterização.

Os materiais sintetizados foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para a avaliação das propriedades fotofísicas foram traçados espectros de absorção no estado fundamental e luminescência no estado estacionário.

No caso dos NPCs, analisou-se a estabilidade dos NPCs face à presença dos agentes oxidantes utilizados para as reações de oxidação. Realizou-se ainda a caracterização eletroquímica através de voltametria cíclica (VC).

Após a síntese e a respetiva caracterização dos materiais, foram realizados estudos de atividade catalítica.

Nos estudos por oxidação química fizeram-se variar diversos parâmetros como o tempo de reação, temperatura, quantidade de catalisador e o agente oxidante utilizado. Em cada caso foi analisado o efeito de cada um dos fatores na atividade catalítica dos NPCs.

Para além dos estudos catalíticos realizados através de oxidação química, foram também realizados ensaios em fotocatalise com os diversos compósitos e NPCs.

II.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NPCs

Neste subcapítulo serão descritas as técnicas utilizadas para a síntese de nanopontos de carbono luminescentes, a partir das águas residuais da indústria do azeite e a sua respetiva caracterização.

II.2.1 – Síntese de NPCs

A síntese de NPCs pode ser realizada através de diversas técnicas e a partir de diferentes fontes de carbono. A simples escolha destes dois parâmetros pode levar à valorização de fontes de carbono ou à escolha de metodologias sintéticas com menor impacto ambiental.⁵⁶

Os nanomateriais de carbono luminescentes foram sintetizados a partir das águas residuais provenientes do processo de produção de azeite. Estes foram sintetizados através de um tratamento hidrotérmico, utilizando um reator de alta pressão. Desta forma, é possível sintetizar NPCs de forma ecológica e simples, com propriedades físico-químicas únicas para diversas aplicações (*vide* Figura II.1).⁹⁹



Figura II.1 - Síntese de NPCs através das águas resíduas da indústria do azeite.⁹⁹

A síntese dos NPCs foi realizada por tratamento hidrotérmico durante 4 horas a 200°C, sob atmosfera inerte, usando ca. 120 mL de águas residuais da indústria do azeite com uma concentração de sólidos totais de 30.72 g/L e 323 µL de etilenodiamina. Nestas condições, a partir de 3.6 g de sólidos totais, obteve-se ca. 1.54 g de NPCs, com um rendimento mássico de 42.8 %. O procedimento de isolamento dos NPCs encontra-se na Parte Experimental. Após a secagem sob vácuo, obteve-se um sólido castanho que foi usado na caracterização por FTIR.⁹⁹

A dispersão aquosa dos NPCs (12 mg/mL), obtida do processo de filtração, apresentou propriedades luminescentes sob a luz ultravioleta (366 nm), emitindo uma luz azul.

II.2.2 – Caracterização dos NPCs

A caracterização estrutural dos NPCs foi realizada por FTIR e as propriedades espectroscópicas por UV-Vis e fluorescência. A estabilidade dos NPCs na presença de agentes oxidantes foi igualmente avaliada com recurso às técnicas acima referidas. Por fim, para uma melhor compreensão dos processos de oxidação e redução dos NPCs, realizaram-se estudos de voltametria cíclica.

A caracterização físico-química dos NPCs, em conjunto com os resultados obtidos nos estudos de catálise, pode auxiliar na compreensão do comportamento dos NPCs como catalisadores nas reações de oxidação.

II.2.2.1 – Caracterização estrutural por FTIR

A espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) foi realizada com o objetivo de conhecer as bandas características destes materiais. Na Figura II.2 está apresentado o espectro obtido para os NPCs.

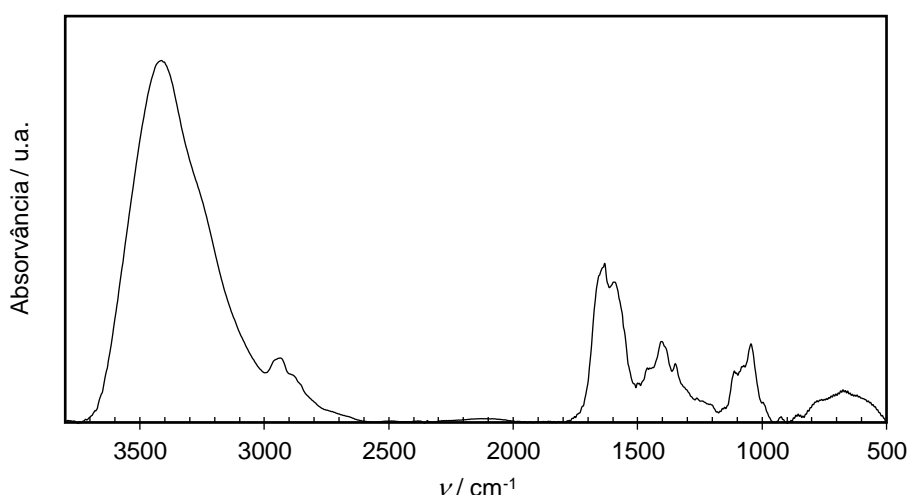


Figura II.2 - Espectro de FTIR (KBr) de NPCs sintetizados.

$\nu_{\text{máx}}$ (KBr) / cm^{-1} : 3415 (f, larga, O-H); 3240 (m, N-H); 2960 (o, C-H); 2930 (fr, C-H); 2884 (o, C-H); 1594 e 1635 (f, C=O (amidas e ácidos)); 1464 (m, CH₂); 1400 (f, N-H); 1408 (f, C=N/C=C); 1349 (o, O-H); 1120 (f, C-O); 1084 (f, C-O); 1047 (f, larga, C(O)-O-CO);

Da análise do espectro, verifica-se a presença de uma banda forte e larga a 3415 cm^{-1} correspondente à vibração de extensão da ligação O-H, evidenciando a presença de álcoois, ou ainda a presença de água, e uma possível banda de vibração de extensão da ligação N-H a 3240 cm^{-1} (associada a aminas primárias alifáticas). Denota-se a presença de componentes alifáticos através da vibração de extensão C-H entre os 3000 e 2830 cm^{-1} .

A presença de grupos ácidos/amidas é também evidenciada com a presença de uma banda forte de vibrações de extensão da ligação de C=O a 1635 cm^{-1} , seguindo-se de uma banda de ombro a 1594 cm^{-1} .

A 1464 cm^{-1} denota-se a banda média de vibração de flexão de CH_2 . Entre $1400 - 1408\text{ cm}^{-1}$, verifica-se a presença de iminas, através da banda forte de vibração de ligações C=N e ainda a presença de ligações C=C.

As bandas entre $1120-1020\text{ cm}^{-1}$ correspondem a bandas fortes de vibração de ligação de extensão de C-O e C(O)-O-CO.

Face às bandas apresentadas no espectro, verifica-se que os NPCs apresentam grupos carbonilo, componentes alifáticos, amidas primárias e secundárias, iminas, álcoois e ácidos/carboxilatos, não sendo de excluir a presença de componentes fenólicos e quinonas.

II.2.2.2 – Propriedades fotofísicas dos NPCs

As análises das propriedades espectroscópicas dos NPCs foram realizadas com recurso a técnicas de absorção no estado fundamental e luminescência de estado estacionário. Os ensaios foram obtidos numa sala termostatizada a 25 °C em células de quartzo de 1 cm.

Os espectros de absorção em NPCs foram traçados num varrimento entre 250 e 700 nm, usando dispersões aquosas. Os espectros de emissão foram recolhidos com uma geometria a 90° relativamente à excitação, com um varrimento de 200 a 700 nm e os espectros de excitação de 300 a 900 nm. As dispersões utilizadas nos diversos estudos foram pré-preparadas em água ultrapura, com uma concentração de 0.1 mg/ml.

Um dos parâmetros também determinados foi o rendimento quântico de fluorescência, Φ_F , em solução, dos materiais sintetizados. Para o cálculo do rendimento quântico utilizaram-se dispersões aquosas com densidade ótica no máximo de comprimento de onda (λ) de excitação inferiores a 0.05 de modo a minimizar os efeitos de auto-absorção. O rendimento quântico foi obtido utilizando sulfato de quinino em H₂SO₄ (0.01 M) como padrão cujo valor de referência é de $\Phi_F = 0.54$.¹⁰⁰ Obteve-se um rendimento quântico de ca. 20%.

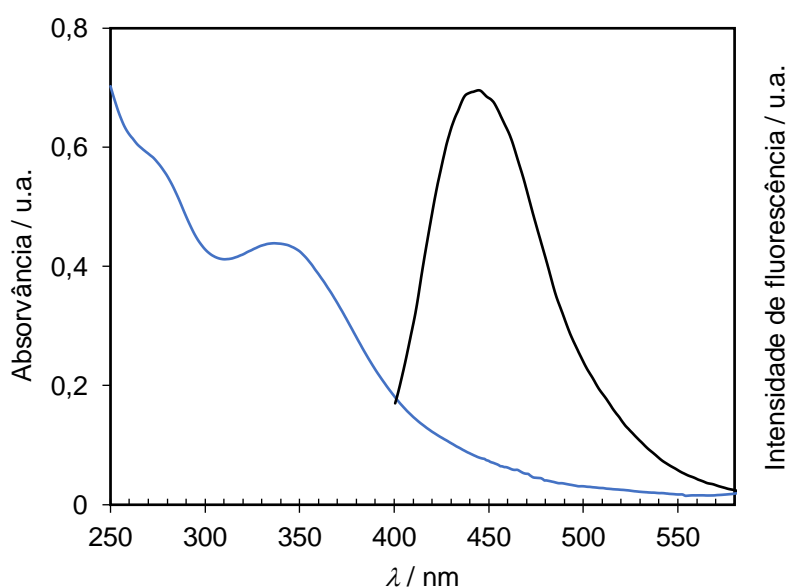


Figura II.3 – Espectros de emissão (linha preta; $\lambda_{exc} = 340$ nm) e de absorção (linha azul) de dispersões aquosas de NPCs (0.1 mg/mL).

De um modo geral, os NPCs mostram forte absorção na região ultravioleta (<400 nm), estendendo-se para a zona do visível (400-700 nm). As principais bandas de absorção ocorrem a ca. 279 nm e a ca. 340 nm, sendo as bandas observadas atribuídas a transições $\pi-\pi^*$ do sistema C=C conjugado e transições $n-\pi^*$ do grupo C=O.⁵⁹

A banda na região entre 250-300 nm, representa normalmente, a absorção de um sistema π aromático associada ao centro de carbono dos NPCs.¹⁰¹ A comprimentos de onda mais elevados verifica-se uma mistura de transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ associadas a funcionalidades, por exemplo amidas, ácidos, C=O e C=N, ligadas covalentemente à superfície do centro de carbono.⁹⁹

Na Figura II.3, mostra-se a excitação dos NPCs a um comprimento de onda (λ) de 340 nm que resulta numa emissão azul, com um máximo de emissão a 444 nm. Da análise do espectro de excitação, representado a tracejado na Figura II.4, verifica-se a existência de duas bandas com um máximo a 243 nm e outra a 349 nm, que contribuem para a emissão dos cromóforos, sendo aquela a 349 nm a principal responsável pela emissão.

Como já referido anteriormente, uma das características de alguns NPCs é a dependência da emissão face ao comprimento de onda de excitação. Na Figura II.4 apresentam-se os espectros de emissão a diferentes comprimentos de onda de excitação. Nesta gama apenas se denota ligeiros desvios batocrómicos quando a excitação é variada de 340 nm até 380 nm. Só acima de 380 nm são observados maiores desvios da emissão para o vermelho (não mostrado na figura seguinte). Os desvios batocrómicos são acompanhados por hipocromismo.

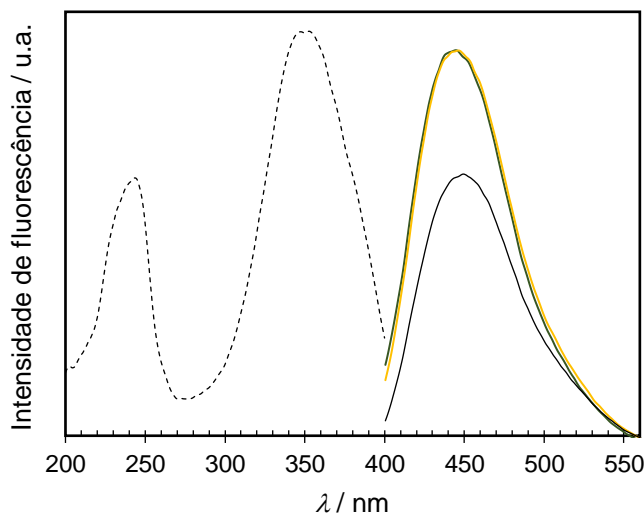


Figura II.4 - Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão de 444 nm, tracejado) e de emissão (linha contínua), $\lambda_{exc} = 340$ nm (linha azul), $\lambda_{exc} = 360$ nm (linha amarelo), $\lambda_{exc} = 380$ nm (linha preta), de NPCs (0.1 mg/mL).

II.2.3 – Estudo da estabilidade dos NPCs

Os estudos de estabilidade dos NPCs na presença de agentes oxidantes tiveram como objetivo compreender de que forma estes seriam modificados tanto a nível estrutural como nas propriedades fotofísicas.

Realizaram-se ensaios de oxidação com os seguintes agentes oxidantes: TBHP (70% (m/m)_{aq.}), H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}), O₂ (geralmente ar) e NaOCl (15% (m/m)), tanto à temperatura ambiente (t.a.) como em condições de refluxo. Todos os ensaios foram realizados com a mesma concentração de NPCs.

Realizou-se a caracterização dos NPCs antes dos ensaios de oxidação para posterior comparação.

A escolha do peróxido de hidrogénio como agente oxidante deve-se ao facto deste ser um oxidante forte, fácil de manusear e ser também aceite ambientalmente.¹¹ Para o caso do hipoclorito de sódio este foi selecionado por ser um oxidante forte, barato e de fácil manuseamento. Zhang *et al.*² reportou este último agente oxidante para reações de oxidação utilizando os NPCs como catalisadores.

Para o caso do oxidante no estado gasoso, este é o oxidante mais aceitável ambientalmente (presente na natureza), barato e prontamente disponível. Na literatura estão apresentados resultados da atividade catalítica de NPCs na presença de O₂.^{6,70}

II.2.3.1 – Ensaio de oxidação com H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.})

Os ensaios de oxidação com H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}) foram realizados em duas condições reacionais diferentes. O primeiro ensaio de oxidação, EO1, foi realizado à temperatura ambiente e o segundo, EO2, foi realizado em condições de refluxo.

Para o primeiro ensaio começou-se por introduzir os NPCs, o oxidante e o solvente, água ultrapura. O ensaio decorreu durante 18 horas sob atmosfera inerte (N₂). A mistura reacional (m.r.) apresentou sempre o mesmo aspeto, turva e branca. Após o tempo de reação, retirou-se uma amostra para análise por FTIR, secando-a sob vácuo.

No segundo ensaio de oxidação, EO2, à temperatura de 100°C (condições de refluxo). Procedeu-se de igual modo que EO1. A m.r. apresentou-se com o mesmo aspeto que o ensaio de oxidação anterior.

Na Figura II.5 verifica-se que estruturalmente não ocorreu o aparecimento de novas bandas que poderiam indicar a formação de novos grupos funcionais nos NPCs.

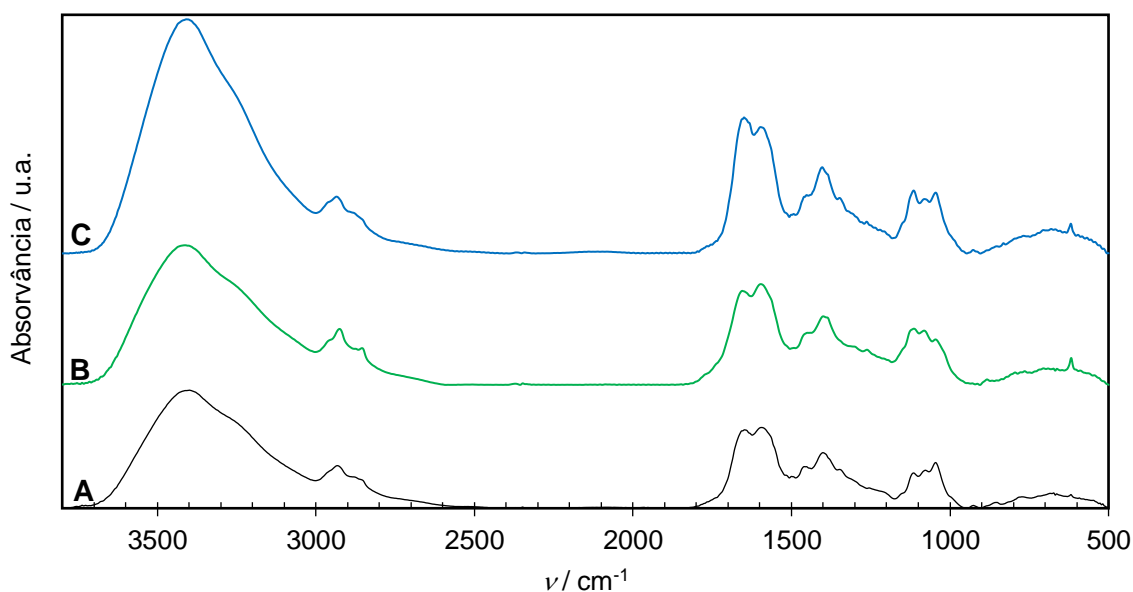


Figura II.5 - Espectros de FTIR (KBr) de **(A)** NPCs antes do ensaio de oxidação, **(B)** NPCs após EO2 e **(C)** NPCs após EO1.

No caso de EO1, ensaio realizado a t.a., verifica-se um ligeiro aumento da intensidade da banda a 1655 cm⁻¹, que poderá estar associado ao aumento de grupos ácidos e amidas. Outras das diferenças verificadas dizem respeito ao aumento da intensidade da banda de vibração de extensão da ligação -OH (3410 cm⁻¹). Com este aumento denota-se também que a banda relativa à vibração de extensão da ligação C-O (1120 cm⁻¹), normalmente associada a álcoois secundários, se apresenta mais forte. Estas alterações sugerem que ocorreu

oxidação de grupos à superfície dos NPCs, levando a estas alterações visíveis no espectro de FTIR.

No caso de EO2, ensaio em condições de refluxo, denota-se que a banda a 1595 cm^{-1} se apresenta um pouco mais intensa (aumento da função carboxilato), assim como as bandas de extensão da ligação C-O, associadas a álcoois primários e secundários (1082 e 1115 cm^{-1} , respetivamente). É possível deduzir que, tal como no caso EO1, ocorreu a oxidação de grupos à superfície dos NPCs.

Para a análise das propriedades espectroscópicas, quer por fluorescência quer por absorção, retirou-se uma amostra e adicionou-se água ultrapura, obtendo-se uma concentração NPCs de 0.1 mg/mL .

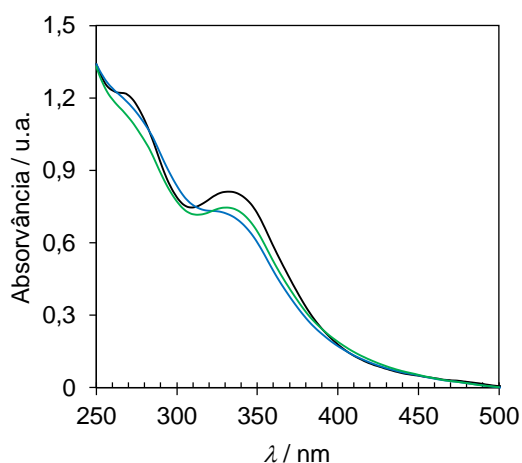


Figura II.6 – Espectros de absorção de NPCs antes dos ensaios (linha preta), EO1 (linha azul) e EO2 (linha verde), em dispersões aquosas (0.1 mg/mL).

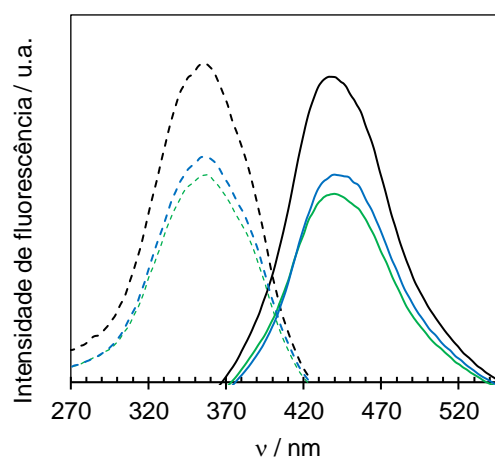


Figura II.7 – Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão a 444 nm ; tracejado) e de emissão (linha contínua) antes de ensaios (linha preta), EO1 (linha azul) e EO2 (linha verde), de NPCs (0.1 mg/mL); $\lambda_{exc}=340\text{ nm}$.

Na Figura II.6 verifica-se que após os ensaios de oxidação, ambos os espectros de absorção apresentam o mesmo perfil que os NPCs antes dos ensaios. É possível visualizar que não ocorreram desvios nos picos máximos de absorção, tanto a 273 nm como a 340 nm , contudo estes picos apresentam menores valores de absorvância, indicando perda por oxidação dos cromóforos.

Os espectros de emissão, $\lambda_{exc}=340\text{ nm}$, (Figura II.7) mostram que nos dois ensaios de oxidação, na presença de peróxido de hidrogénio, existe uma diminuição de luminescência. Comparando estes dois espectros de emissão verifica-se que, com o aumento da temperatura na presença de H_2O_2 ($30\% (\text{m/m})_{aq.}$), as alterações nas propriedades óticas são maiores.

II.2.3.2 – Ensaios de oxidação com NaOCl (15% (m/m))

No seguimento destes ensaios, analisou-se a estabilidade de NPCs na presença de NaOCl (15% (m/m)). Realizaram-se dois ensaios de oxidação nas mesmas condições reacionais e concentração de NPCs na m.r. Posteriormente, realizaram-se as mesmas caracterizações que nos ensaios efetuados anteriormente.

Será denominado EO3 o ensaio realizado à t.a. durante 18 horas e EO4, o ensaio de oxidação à temperatura de refluxo da água durante 3 horas.

No caso do EO3, a m.r. apresentou-se inicialmente como uma solução amarela clara e no final da reação, apresentou-se como uma solução branca turva.

Para os ensaios em condições de refluxo, EO4, a solução manteve sempre o mesmo aspeto, uma solução amarela turva.

Na Figura II.8 podem observar-se os espetros de FTIR de NPCs após contacto com a solução de NaOCl (15% (m/m)), denotam-se alterações mais drásticas na estrutura dos NPCs comparando com os casos anteriores, EO1 e EO2.

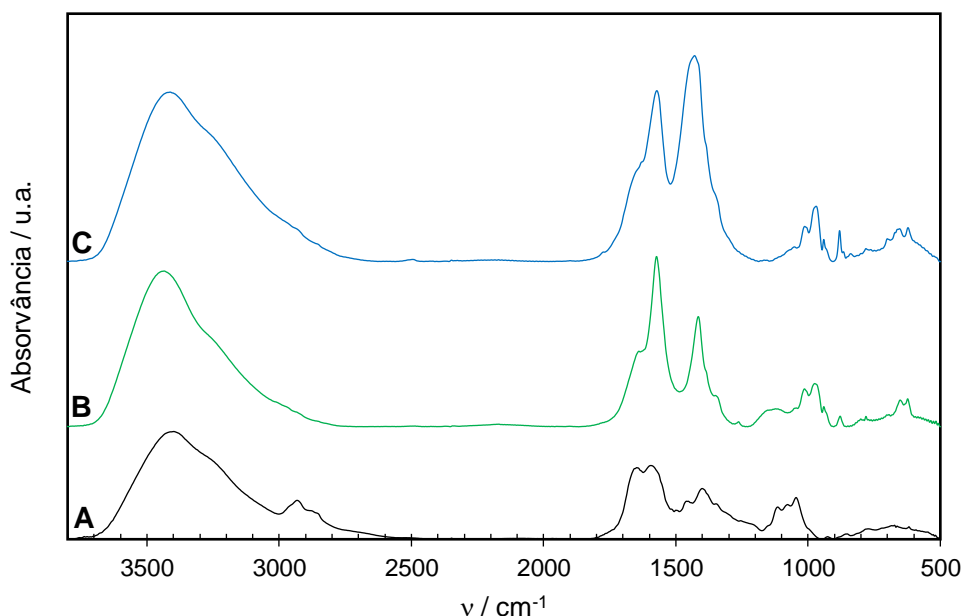


Figura II.8 – Espetros de FTIR de **(A)** NPCs antes de ensaio de oxidação, **(B)** NPCs após EO4 e **(C)** NPCs após EO3.

Neste caso, ambos os ensaios, EO3 e EO4, apresentam a diminuição das bandas associadas a componentes alifáticos ($3000-2840\text{ cm}^{-1}$), um aumento significativo da banda a 1595 cm^{-1} e ainda o aumento da banda entre $1400-1420\text{ cm}^{-1}$, pertencente à vibração de flexão da ligação -OH, normalmente associada a álcoois e ácidos carboxílicos.

No intervalo $1180\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ verifica-se algumas modificações que dizem respeito a ligações C-O e C=C, ocorrendo um aumento relativo a esta última, em ambos os casos.

Através destes resultados pode intuir-se que o NaOCl (15% (m/m)) teve uma maior influência na modificação dos grupos funcionais do que o peróxido de hidrogénio. Diversas reações podem ter ocorrido à superfície dos NPCs, designadamente a oxidação dos componentes alifáticos, levando à sua diminuição e aumento de outras bandas associadas a ligações C-O, assim como o aumento da banda de vibração de extensão da ligação -OH.

Na Figura II.9 denota-se que, além da modificação estrutural dos NPCs, ocorreram também modificações nas propriedades fotofísicas dos NPCs. O espectro de absorção de NPCs provenientes de EO3 demonstra apenas um máximo a 292 nm, com um valor de absorção superior aos dos NPCs antes dos ensaios. Este apresenta ainda um desvio batocrómico, de 273 a 292 nm, indicando apenas transições $\pi\text{-}\pi^*$ de ligações C=C características do centro de carbono.

Os espectros dos NPCs, após a reação EO4, apresentam dois máximos a 283 e a 370 nm. Observa-se, em ambas as bandas, um desvio batocrómico, com maiores valores de absorvância na primeira banda, associado a transições $\pi\text{-}\pi^*$ do centro de carbono e menores valores de absorvância na segunda banda, associado às funcionalidades na superfície do centro de carbono.

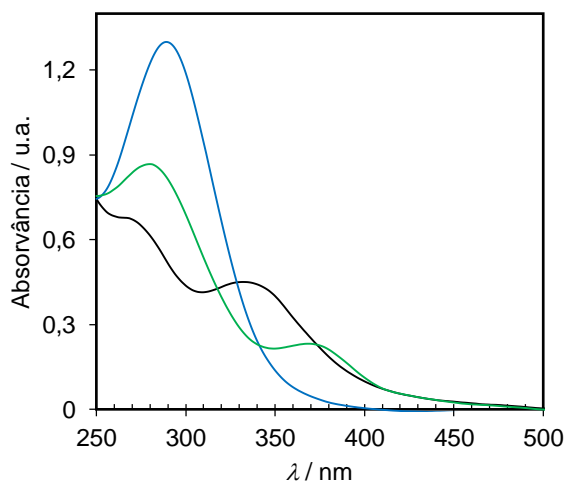


Figura II.9 - Espectros absorção de NPCs antes dos ensaios (linha preta), EO3 (linha azul) e EO4 (linha verde) em dispersões aquosas (0.1 mg/mL).

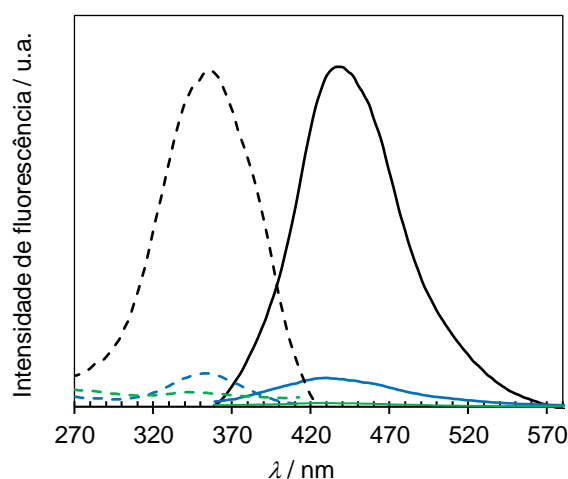


Figura II.10 - Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão a 444 nm; tracejado) e de emissão (linha contínua) antes de ensaios (linha preta), EO3 (linha azul) e EO4 (linha verde), de NPCs (0.1 mg/mL); $\lambda_{exc} = 340\text{ nm}$.

Os espectros de emissão obtidos para a excitação a 340 nm (Figura II.10) exibem uma perda de luminescência significativa em ambos os ensaios de oxidação, sendo que a maior diferença ocorre a temperaturas mais elevadas, tal como ocorreu nos casos EO1 e EO2.

Tendo em conta os resultados obtidos com H_2O_2 (30% (m/m)_{aq.}) e NaOCl (15% (m/m)) é possível concluir que a temperatura é um dos parâmetros influenciadores na estabilidade destes nanomateriais. Comparando os dois agentes oxidantes, o hipoclorito de sódio demonstra-se mais eficaz na perda de luminescência e na modificação estrutural dos NPCs.

II.2.3.3 – Ensaios de oxidação com TBHP (70% (m/m)_{aq.})

Até ao momento demonstrou-se que a estabilidade dos NPCs diminuiu com o aumento da temperatura e com a utilização de diferentes oxidantes. Para avaliar a influência do agente oxidante TBHP (70% (m/m)_{aq.}) realizou-se um ensaio de oxidação em condições de refluxo, durante 3 horas. Este ensaio, EO5 foi realizado nas mesmas condições, incluindo a mesma concentração de NPCs dos ensaios anteriores e quantidade molar de TBHP (70% (m/m)_{aq.}).

Após o tempo de reação desejado, verificou-se que a solução que inicialmente se apresentava como uma solução castanha com reflexos vermelhos, passou a ser cor de laranja escuro. Para a análise das propriedades espectroscópicas, retirou-se uma amostra e adicionou-se água ultrapura de forma a obter uma concentração de 0.1 mg/mL.

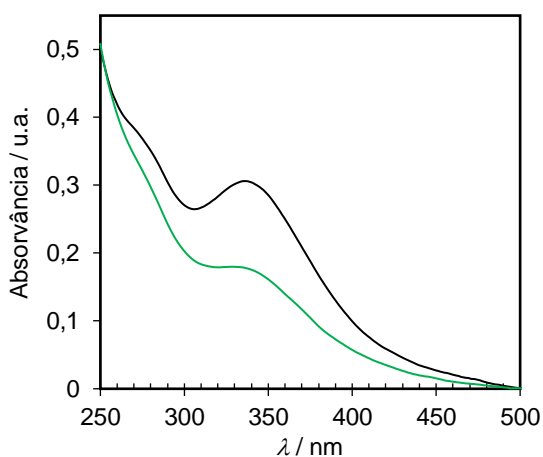


Figura II.11 - Espectros de absorção de NPCs antes do ensaio (linha preta) e EO5 (linha verde), em dispersões aquosas (0.1 mg/mL).

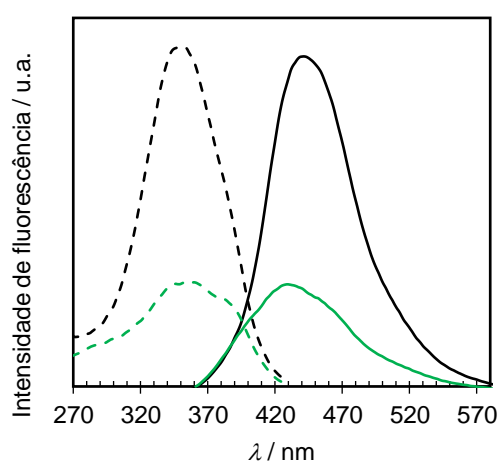


Figura II.12 - Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão a 444 nm; tracejado) e de emissão (linha contínua) antes de ensaios (linha preta) e EO5 (linha verde) de NPCs (0.1 mg/mL); $\lambda_{exc} = 340$ nm.

Na Figura II.11, o espectro de absorção de EO5 apresenta as mesmas bandas que os NPCs antes do ensaio, a 279 e 340 nm. Não se verificam desvios significativos das bandas, ao contrário de casos demonstrados anteriormente.

Nos espectros de emissão traçados a um comprimento de onda de excitação de 340 nm (Figura II.12), verifica-se uma perda de luminescência menor quando se utiliza NaOCl (15% (m/m)) e maior em relação ao H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}) nas mesmas condições. Os resultados obtidos são esperados tendo em conta a capacidade oxidativa relativa destes agentes oxidantes, sendo o mais forte o NaOCl (15% (m/m)), seguido do H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}) e por fim o TBHP (70% (m/m)_{aq.}).

II.2.3.4 - Ensaio de oxidação com ar

Os estudos de estabilidade dos NPCs apresentados até ao momento apenas foram realizados com agentes oxidantes em fase líquida. Neste subcapítulo foi estudado a estabilidade dos NPCs na presença de um agente oxidante em estado gasoso, o O_2 .

Para este ensaio de oxidação foi aplicada a mesma concentração dos ensaios anteriores, utilizando apenas mais solvente, água ultrapura. Este ensaio, EO6, foi realizado em refluxo, com o auxílio de uma bomba de ar de forma a que o ar produzido fosse injetado na m.r. O ensaio decorreu durante 6 horas.

Ao longo da reação, a solução apresentou-se sempre castanha com reflexos vermelhos. Após o tempo de reação analisou-se as propriedades espectroscópicas dos NPCs.

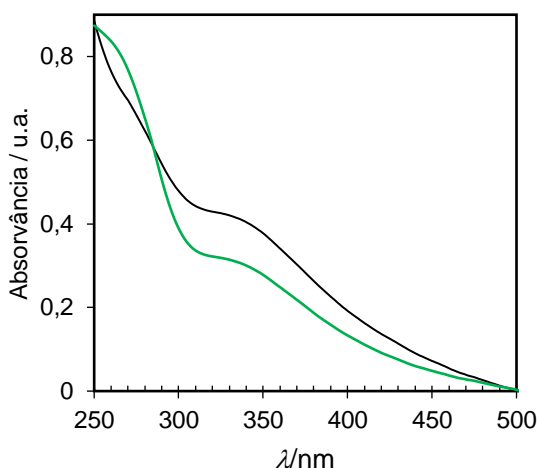


Figura II.13 - Espectros de absorção de NPCs antes do ensaio (linha preta) e EO6 (linha verde) em dispersões aquosas (0.1 mg/mL).

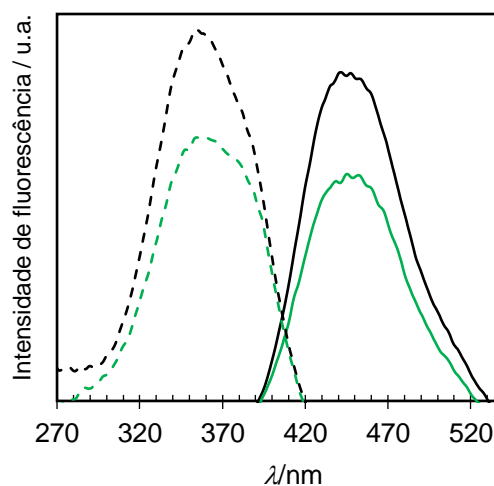


Figura II.14 - Espectros de excitação (monitorizados no máximo de emissão a 444 nm; tracejado) e de emissão (linha contínua) antes de ensaios (linha preta), EO6 (linha verde), de NPCs (0.1 mg/mL); $\lambda_{exc} = 340$ nm.

Analisando a Figura II.13, correspondente ao espectro de absorção dos NPCs, antes e após EO6, verifica-se que este apresenta dois picos, a 260 e 340 nm. O primeiro pico difere dos NPCs antes da reação, visto que o máximo anterior se apresentava a 279 nm (ocorrência de um desvio hipsocrómico), e apresenta ainda maiores valores de absorvância nesta banda.

Os espectros de emissão e excitação (*vide* Figura II.14) demonstram que estes apresentam uma perda luminescência inferior aos restantes agentes oxidantes.

II.2.4 – Caracterização eletroquímica dos NPCs por voltametria cíclica

Os ensaios realizados por voltametria cíclica tiveram como objetivo a determinação dos potenciais de oxidação e redução de diversos materiais, incluindo os NPCs.

O ensaio de voltametria cíclica foi realizado em duas condições diferentes. O primeiro ensaio foi realizado numa solução de 0.2 M de KNO_3 em água ultrapura, utilizando uma célula eletroquímica com um disco de platina ($d=0,5$ mm) como elétrodo de trabalho, um fio de platina como contra-elétrodo e um elétrodo de Ag como pseudo-referência. Para a medição dos potenciais de redução e oxidação foi usado como padrão interno hidrato de dicloreto de metil viologénio. Os potenciais serão expressos em relação ao elétrodo saturado de calomelanos (ESC) cujo potencial redox do padrão interno é -0.68 V.¹⁰²

Todas as medições realizadas decorreram à temperatura ambiente, sendo as soluções previamente desarejadas com azoto. Foram testadas diversas quantidades de NPCs, sendo que os melhores voltamogramas foram obtidos com ca. 4 mg de NPCs. O voltamograma apresentado na Figura II.15 foi obtido com a variação do potencial iniciada no sentido das reduções (varrimento catódico); os voltamogramas apresentados com um varrimento anódico não permitiram visualizar adequadamente os picos.

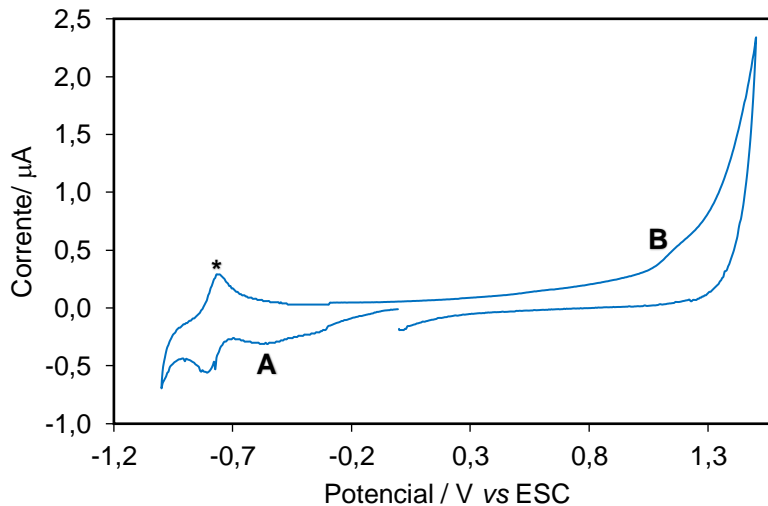


Figura II.15 - Voltamograma cíclico de NPCs (0.2 M de KNO_3 em H_2O) na presença do padrão interno, iniciado por varrimento catódico e velocidade de varrimento de 200 mV/s. (* - padrão interno)

Através da figura anterior verifica-se a existência de dois picos. No pico (A) é possível observar a existência de um processo redutivo irreversível com um potencial de pico ($E_{\text{pico}}^{\text{red}}$) de -0.48 V vs ESC. O segundo pico, (B), observa-se um processo de oxidação irreversível com um potencial de pico ($E_{\text{pico}}^{\text{ox}}$) de 1.27 V vs ESC.

Traçaram-se diversos voltamogramas a diferentes velocidades de varrimento, nos quais foi possível verificar que não ocorreu o aparecimento/desaparecimento de novos picos, concluindo que não existem outros processos oxidativos e redutivos nestas condições (*vide* anexo 1).

O segundo ensaio foi realizado numa solução de 0.2 M de $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ em *N,N*-dimetilformamida (DMF), utilizando a mesma célula eletroquímica e os respetivos elétrodos de trabalho, contra-elétrodo e elétrodo de referência. Para a medição dos potenciais de redução e oxidação foi usado como padrão interno ferroceno (Fc). Os potenciais serão expressos em relação ao elétrodo saturado de calomelanos (ESC) cujo potencial redox de Fc^+/Fc é de 0.48 V. Tal como no primeiro ensaio, as medições realizadas decorreram à temperatura ambiente, sendo as soluções previamente desarejadas com azoto. Ao contrário do que ocorreu no primeiro ensaio com água ultrapura, com apenas ca. 1 mg de NPCs foi possível traçar os voltamogramas cíclicos.

O voltamograma cíclico apresentado na Figura II.16 foi obtido com a variação de potencial iniciada no sentido das oxidações (varrimento anódico). O varrimento catódico não demonstra diferenças relativamente a este varrimento.

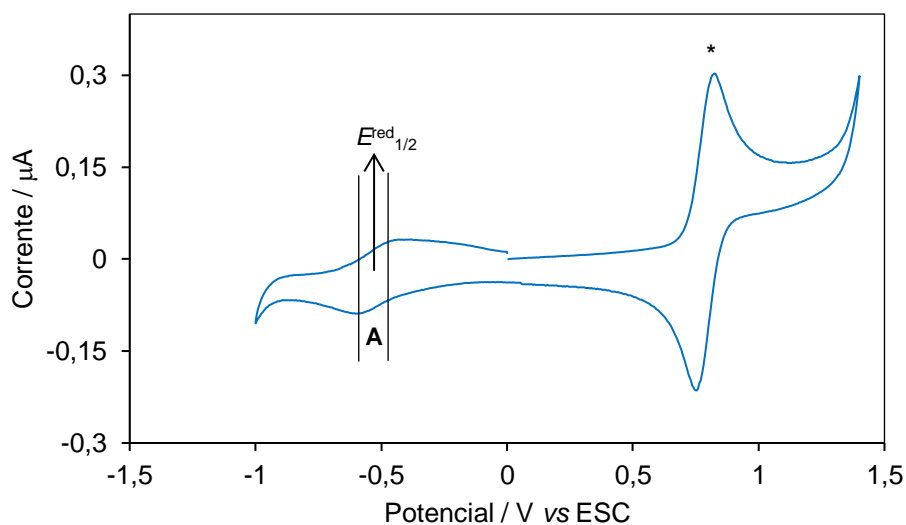


Figura II.16 - Voltamograma cíclico de NPCs (0.2 M de $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ em DMF) iniciado por varrimento anódico e velocidade de varrimento de 200 mV/s. (* - padrão interno)

Através do voltamograma anterior verifica-se a presença de um processo redutivo reversível (A) cujo potencial de redução de pico ($E^{1/2}_p$) é de -0.79 V vs ESC.

Tal como no primeiro caso, foram traçados a diferentes velocidades de varrimento, de forma a entender se ocorreria alguma alteração significativa no voltamograma. Faz-se notar que não ocorreu o aparecimento/desaparecimento de novos picos, concluindo que não existem outros processos oxidativos e redutivos nestas condições (*vide* anexo 1).

Comparando o comportamento dos NPCs em meio aquoso e com um solvente orgânico, verifica-se que a maior diferença é o facto de ocorrer um processo redutivo reversível na presença de DMF e um processo redutivo irreversível na presença de água ultrapura. Além disso, ocorre um processo de oxidação na presença de água.

II.3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS

Neste subcapítulo será indicada a síntese de compósitos onde são incorporados os NPCs e a respetiva caracterização.

II.3.1 – Síntese de compósitos

A síntese dos compósitos com NPCs foi realizada num reator de alta pressão, utilizando os NPCs em conjunto com diversos materiais, designadamente: óxido de zinco (ZnO), óxido de prata (Ag₂O), óxido de cobre (Cu₂O), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de silício (SiO₂) e Montmorillonite KSF.

Na síntese dos compósitos utilizou-se sempre a mesma metodologia. Os compósitos foram obtidos a 150 °C durante 2 horas num reator de alta pressão. Antes da reação, os óxidos e os NPCs foram dispersos utilizando num banho de ultrassons em meio aquoso (*vide* Figura II.17).



Figura II.17 - Síntese de compósitos.

Após o período de reação, foi realizada uma filtração sob vácuo com uma membrana de celulose (0.2 μm) com diversas lavagens para retirar toda a quantidade de NPCs que não ficaram agregados aos óxidos. Apenas se pararam as lavagens quando não existia a presença de luminescência no filtrado (*vide* Parte Experimental). Após esta etapa, secou-se sob vácuo os diversos compósitos.

II.3.2 – Caracterização de compósitos

Os compósitos foram caracterizados estruturalmente através de FTIR e as suas propriedades fotofísicas analisadas por UV-Vis e fluorescência.

Estes materiais não são solúveis em água. As análises foram realizadas como partículas dispersas. Por esse facto, ocorreu alguma dificuldade na obtenção dos espectros referentes às propriedades espectroscópicas. Os espectros apresentados, em particular os realizados em dispersões aquosas (UV-Vis e fluorescência), são apresentados tal como adquiridos.

Nos próximos subcapítulos serão apresentados os espectros de FTIR, absorção no estado fundamental e de luminescência no estado estacionário dos vários materiais obtidos. Em todos os materiais sintetizados, existe a presença de NPCs, como atestado pela emissão dos compósitos a ca. 445 nm.

II.3.2.1 – ZnO/NPCs

Com a síntese do compósito ZnO/NPCs, obteve-se um sólido castanho escuro, este foi analisado estruturalmente por FTIR, assim como o óxido de zinco (ZnO) e os NPCs (*vide* Figura II.18).

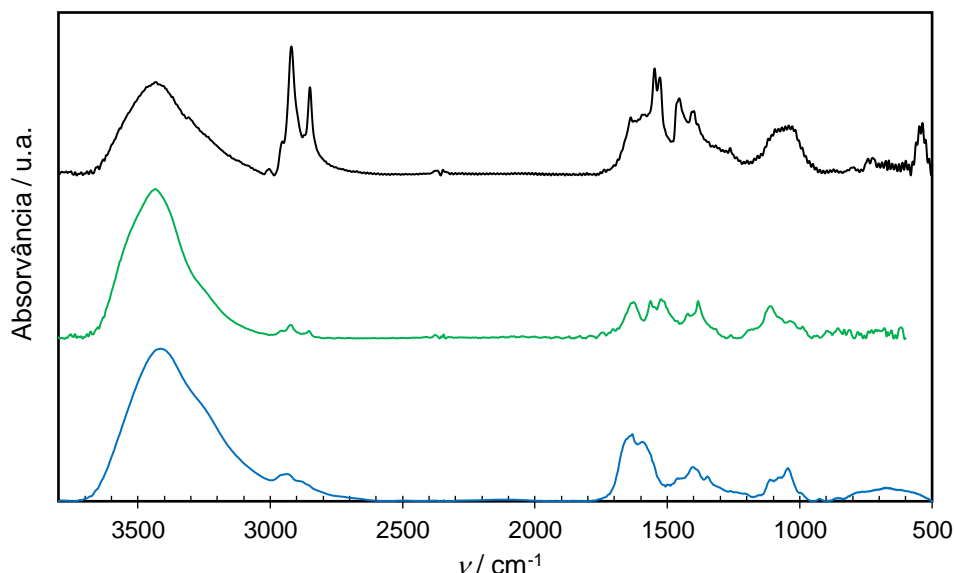


Figura II.18 - Espectros de FTIR (KBr) de ZnO/NPCs (linha preta), ZnO (linha verde) e NPCs (linha azul).

No espectro de FTIR do compósito ZnO/NPCs apresentado na Figura II.18 é possível observar a presença de novas bandas as quais poderão advir do compósito formado. Entre os 3052-2748 cm^{-1} denota-se o aumento de bandas associadas às vibrações de extensão das ligações C=C e C-H. De 1670-1220 cm^{-1} verifica-se a presença de um conjunto de bandas

com desvios relativamente aos materiais que lhe deram origem. No espectro de FTIR de ZnO (linha verde) denota-se uma banda a 1634 cm^{-1} correspondente à banda de vibração de extensão da ligação Zn-O.¹⁰³

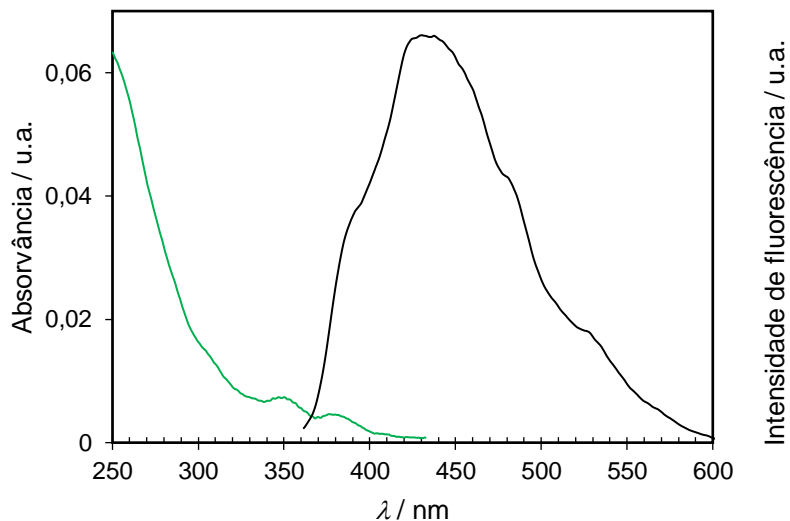


Figura II.19 - Espectros de emissão, (linha preta; $\lambda_{exc} = 340\text{ nm}$) e de absorção (linha verde) de ZnO/NPCs sintetizados.

II.3.2.2 – Ag₂O/NPCs

O composto Ag₂O/NPCs obtido apresentou-se como um sólido verde seco escuro. O seu espectro de FTIR apresenta-se na seguinte figura assim como o óxido de prata e os NPCs.

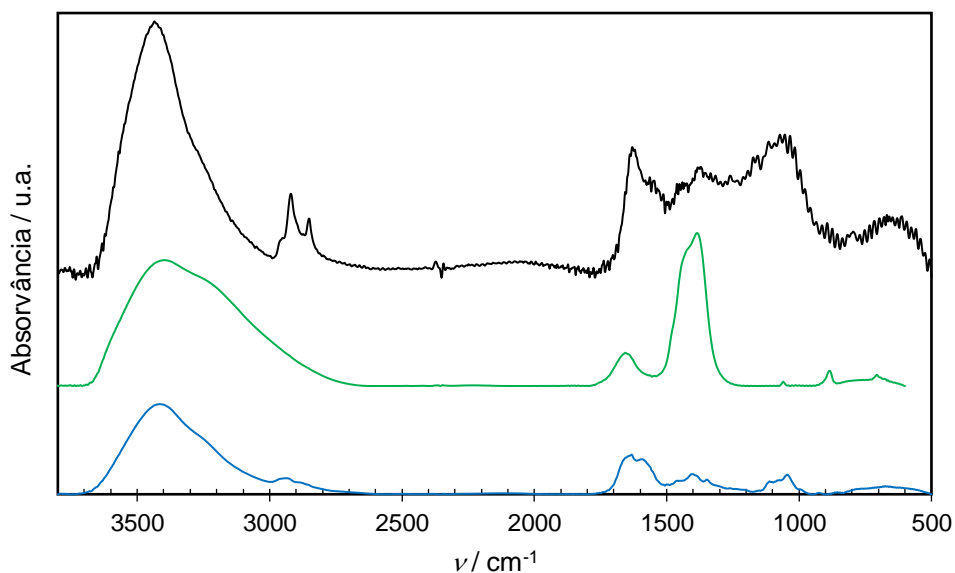


Figura II.20 - Espectros de FTIR (KBr) de Ag₂O/NPCs (linha preta), Ag₂O (linha verde) e NPCs (linha azul).

Observando a Figura II.20, o espectro correspondente ao composto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NPCs}$ mostra igualmente um conjunto de bandas associadas à formação do composto, apresentando desvios nos máximos comparativamente aos materiais precursores. Ocorre o aumento de intensidade das bandas associadas às vibrações de extensão dos componentes alifáticos ($2980\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$).

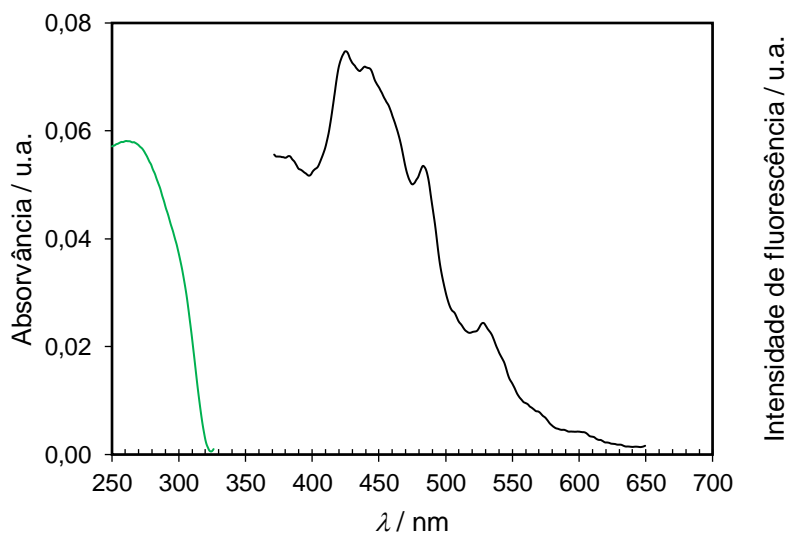


Figura II.21 - Espectros de emissão (linha preta; $\lambda_{exc} = 340\text{ nm}$) e de absorção (linha verde) de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NPCs}$ sintetizados.

II.3.2.3 - $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NPCs}$

O composto $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NPCs}$ apresentou-se como um sólido vermelho/castanho. Os espectros de FTIR deste composto, assim como o do óxido de cobre e dos NPCs apresentam-se na Figura II.22.

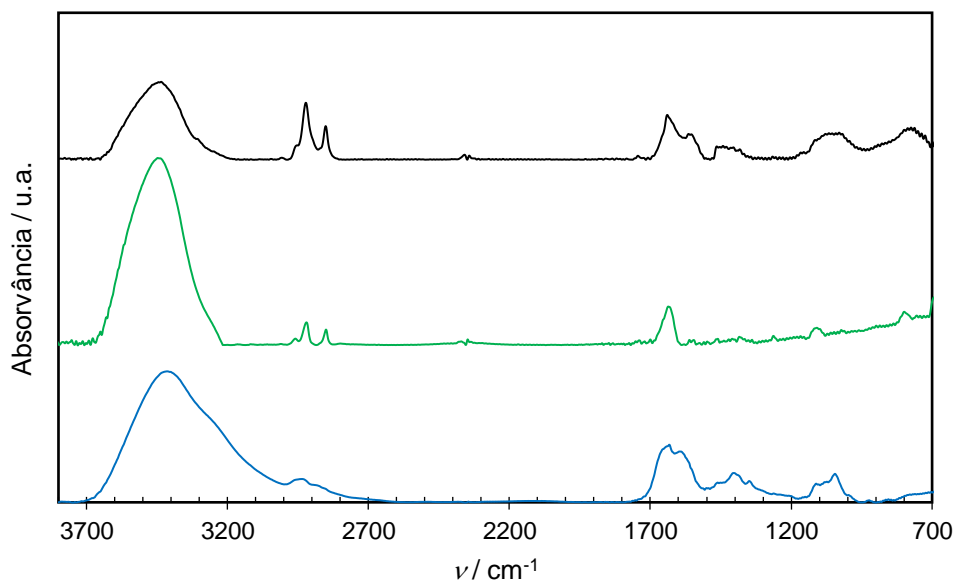


Figura II.22 - Espectros de FTIR (KBr) de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NPCs}$ (linha preta), Cu_2O (linha verde) e NPCs (linha azul).

No espectro de FTIR do $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NPCs}$ nota-se que tal como nos compósitos anteriores, o aumento das bandas associadas a componentes alifáticos ($2980\text{-}2810\text{ cm}^{-1}$). Entre $1600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ é possível evidenciar a presença de bandas características que deverão ter origem nos NPCs modificados, sendo a sua energia próxima dos NPCs originais.

No espectro do compósito devido à sua sobreposição com a banda forte de vibração de ligações $\text{C}=\text{O}$ (ácidos e aminas) presente nos NPCs ($1750\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$). Entre $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ verifica-se mais uma vez a presença de bandas características dos NPCs como ligações C-O e C(O)-O-CO .

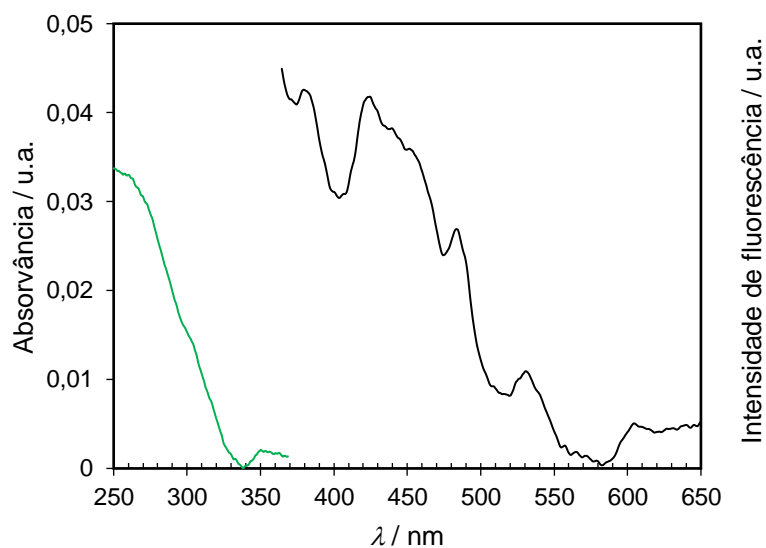


Figura II.23 - Espectros de emissão, (linha preta; $\lambda_{exc} = 340\text{ nm}$) e de absorção (linha verde) de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NPCs}$ sintetizados.

II.3.2.4 – Al₂O₃/NPCs

O composto Al₂O₃/NPCs obtido apresentou-se como um pó fino escuro. O seu espectro FTIR está representado na Figura II.24, assim como o respetivo óxido e os NPCs.

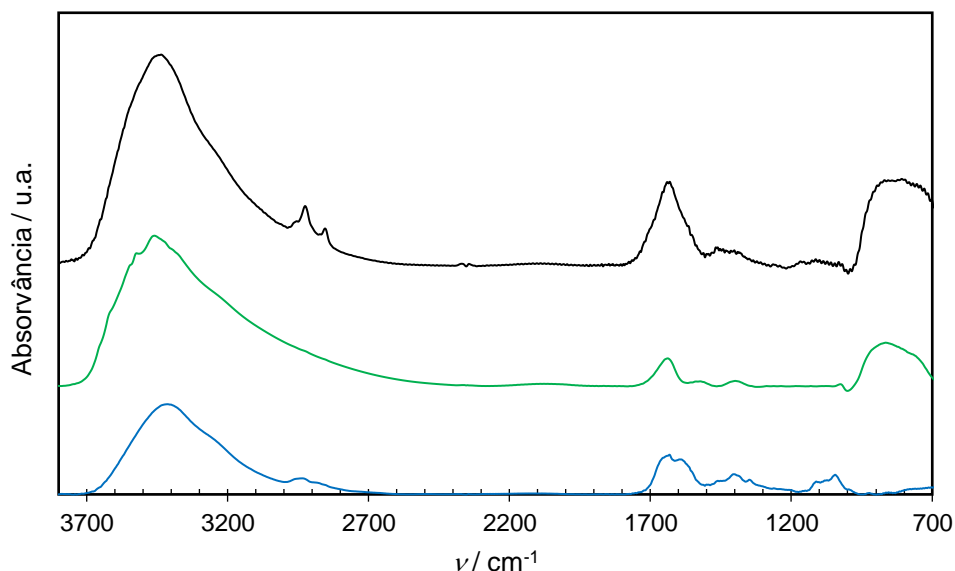


Figura II.24 - Espectros de FTIR (KBr) de Al₂O₃/NPCs (linha preta), Al₂O₃ (linha verde) e NPCs (linha azul).

Analisando a Figura II.24 verifica-se que o espectro de Al₂O₃/NPCs tem uma maior similaridade com o espectro de Al₂O₃. No entanto, verifica-se que tal como nos casos anteriores, um aumento de intensidade das bandas entre 2982-2851 cm⁻¹ associados aos componentes alifáticos presentes nos NPCs. Verifica-se ainda uma banda forte alargada a 1632 cm⁻¹, sendo que esta se apresenta com uma maior intensidade comparando com os outros dois espectros, podendo ser explicada pela sobreposição das bandas de ambos.

Entre 1500-1000 cm⁻¹ verifica-se ainda bandas características dos NPCs que não é possível visualizar no espectro de Al₂O₃, associadas a diversas ligações como C=N, C=C, C(O)-C-CO, C-O.

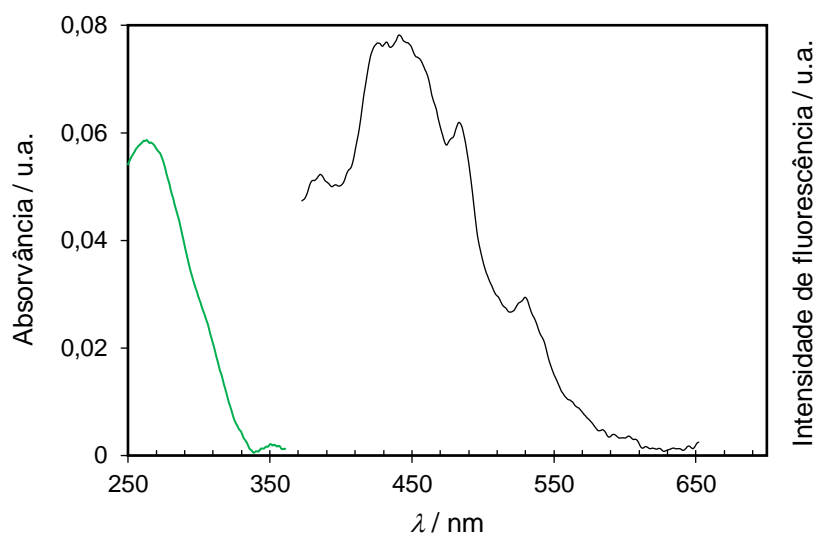


Figura II.25 - Espectros de emissão (linha preta; $\lambda_{exc} = 340$ nm) e de absorção (linha verde) de Al_2O_3 /NPCs sintetizados.

II.3.2.5 – SiO_2 /NPCs

O compósito SiO_2 /NPCs apresentou-se como um pó castanho escuro. Os espectros de FTIR deste compósito, assim como o do respetivo óxido e NPCs apresentam-se na Figura II.26.

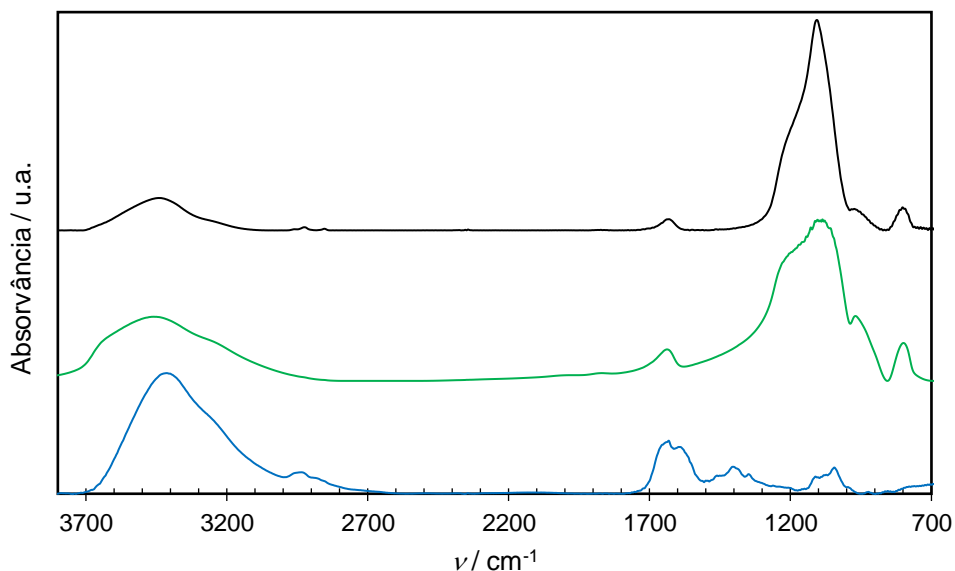


Figura II.26 - Espectros de FTIR (KBr) de SiO_2 /NPCs (linha preta), SiO_2 (linha verde) e NPCs (linha azul).

No espectro de FTIR de SiO_2 /NPCs denota-se as bandas características dos NPCs são visivelmente mais fracas do que as bandas características de SiO_2 . Sendo que os NPCs apenas são evidenciados com a presença de componentes alifáticos (3000-2800 cm^{-1}).

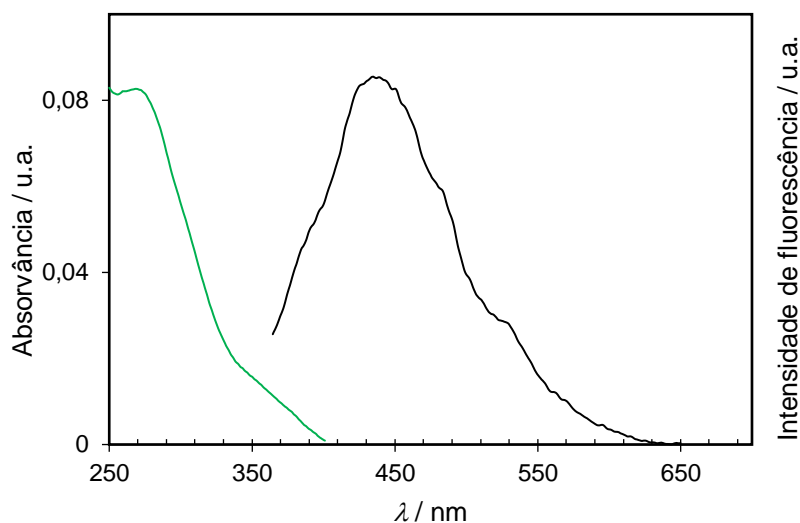


Figura II.27 - Espectros de emissão (linha preta; $\lambda_{exc} = 340$ nm) e de absorção (linha verde) de SiO_2/NPCs sintetizados.

II.3.2.6 – Montmorillonite KSF/NPCs

O compósito Montmorillonite KSF/NPCs apresentou-se como um pó fino castanho escuro. O espectro de FTIR está representado na Figura II.28, assim como o da Montmorillonite KSF e dos NPCs.

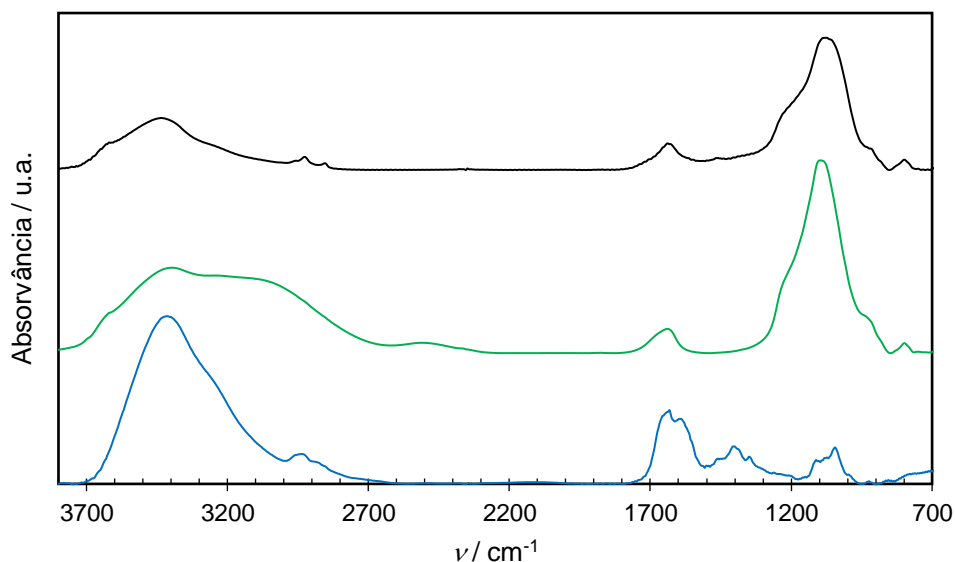


Figura II.28 - Espectros de FTIR (KBr) de Montmorillonite KSF/NPCs (linha preta), Montmorillonite KSF (linha verde) e NPCs (linha azul).

Tal como no caso anterior, a presença de NPCs no compósito é dificilmente observável, sendo apenas observável a componente alifática (3000-2800 cm^{-1}).

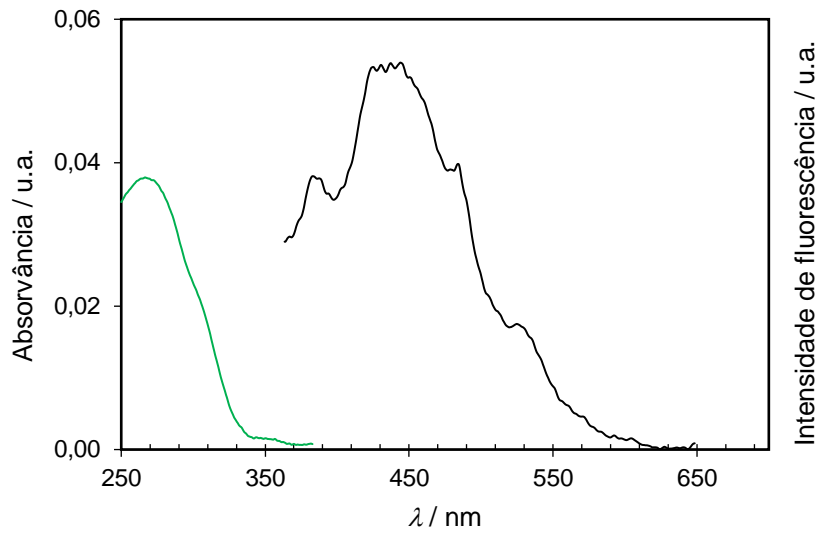


Figura II.29 - Espectros de emissão (linha preta; $\lambda_{exc} = 340$ nm) e de absorção (linha verde) de Montmorillonite KSF/NPCs sintetizados.

II.4 – Atividade catalítica dos NPCs e compósitos

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados obtidos no estudo da atividade catalítica dos NPCs e compósitos a diversas condições reacionais na oxidação de álcool benzílico.

Nos estudos catalíticos realizados, tanto por oxidação química como fotoquímica, variaram-se diversos parâmetros de reação como a quantidade de catalisador, agente oxidante, tempo reacional, temperatura e a fonte de energia.

A atividade catalítica dos catalisadores será avaliada através do rendimento, conversão e seletividade, e ainda a frequência de rotatividade do catalisador (*turnover frequency*; TOF) (ver adiante). Todos estes parâmetros informam a eficiência catalítica dos materiais sintetizados.

Dentro destes parâmetros, o TOF caracteriza a atividade catalítica de um catalisador, ou seja, o total de moles transformados no produto desejado por mole de catalisador num determinado período. Quanto maior este valor, maior será a atividade de um catalisador. Contudo, desconhece-se a massa molar dos NPCs sintetizados, como tal, o TOF será calculado através da quantidade mássica de benzaldeído obtido por quantidade mássica de catalisador, sendo assim denominado equivalente de TOF ($\text{TOF}_{\text{eq.}}$).

Os cálculos de rendimento, conversão, seletividade e $\text{TOF}_{\text{eq.}}$ foram efetuados através de valores obtidos por cromatografia em fase gasosa (CG), utilizando o método do padrão interno (ciclopentanona).

II.4.1 – Identificação da atividade catalítica dos NPCs

Os estudos de atividade catalítica dos NPCs foram efetuados utilizando um álcool primário como substrato modelo (*vide* Figura II.30). Um dos objetivos seria o estudo de outros substratos, como alcanos ou cicloalcanos, mas devido à limitação de tempo, tal não foi possível.

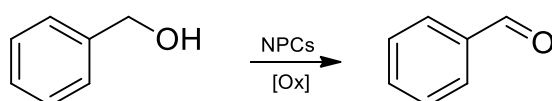


Figura II.30 – Reação de oxidação de álcool benzílico a benzaldeído catalisado por NPCs.

Esta reação de oxidação começou por ser testada num reator de micro-ondas (MW), utilizando os NPCs como catalisadores, o TBHP (70% (m/m)_{aq.}) como agente oxidante (substrato:oxidante (1:2)) e acetonitrilo como solvente. Operando a uma temperatura de 80°C durante 3h30min.

Numa primeira fase, o objetivo seria a utilização de um sistema catalítico sem solvente, no entanto optou-se por introduzir acetonitrilo de forma a se obter um melhor manuseamento da m.r. Este solvente tem ainda a vantagem de ser estável na presença dos diversos agentes oxidantes e o álcool benzílico apresenta uma boa solubilidade neste. Em princípio, este solvente não influenciará diretamente na reação, apenas no aumento na dispersão das partículas de NPCs na reação.

A escolha de TBHP (70% (m/m)_{aq.}) como agente oxidante deve-se ao facto de este ser considerado um oxidante com baixo impacto ambiental, barato e obter como um dos produtos secundários a água.^{17,39}

Tanto o solvente e o agente oxidante mencionados já foram reportados em diversas literaturas na oxidação de álcoois.¹⁴

Contudo, a primeira reação realizada no reator de micro-ondas durante 3h30min. com 2.5 mmol de substrato, 5.0 mmol de TBHP (70% (m/m)_{aq.}) e 10 mg de NPCs, em acetonitrilo demonstrou um rendimento abaixo de 1% em benzaldeído com valores de conversões de ca. 76%. Como tal optou-se por experimentar outro solvente, água ultrapura, nas mesmas condições. Com esta alteração obteve-se um rendimento em benzaldeído de ca. 3.5% e uma conversão 16%.

Esta mudança de solvente leva à necessidade de um processo de separação do produto do solvente através de uma extração líquido-líquido com acetato de etilo (AcOEt). O procedimento desta etapa encontra-se na Parte Experimental.

Os resultados obtidos na primeira reação não foram satisfatórios, como tal a etapa seguinte consistiu no estudo de diversos parâmetros, com o objetivo de compreender a sua influência na atividade catalítica dos NPCs.

Nos próximos subcapítulos serão demonstrados os diversos parâmetros de reação que foram alterados. Para cada caso foi realizado um ensaio em branco de forma a compreender da melhor forma como os materiais sintetizados influenciam na obtenção do produto pretendido, o benzaldeído.

II.4.2 – Estudo da variação da quantidade do catalisador

O primeiro parâmetro de reação alterado foi a quantidade de catalisador, recorrendo à mesma metodologia desde a preparação da reação ao isolamento do produto. Em todas as reações utilizou-se sempre a mesma temperatura, quantidade de substrato, tempo de reação e agente oxidante.

As reações foram quantificadas por GC e ainda analisadas qualitativamente por cromatografia em camada fina (c.c.f.).

Na Tabela II.1 e Figura II.31 estão descritos os resultados obtidos na variação deste parâmetro.

Tabela II.1 – Condições experimentais e respetivos resultados obtidos das reações de oxidação com diferentes quantidades de NPCs.^(a)

Entrada	$m_{\text{catalisador}}$ (mg)	% ($m_{\text{catalisador}}/m_{\text{substrato}}$)	Rendimento (%) ^(b)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^(c)	TOF _{eq.} (h ⁻¹) ^(d)
1	-	-	11.8	18.4	64.5	-
2	0.6	0.22	1.47	60.3	2.44	1.87
3	1.4	0.52	1.53	60.1	2.54	0.84
4	3.0	1.11	0.89	74.8	1.19	0.22
5	3.8	1.40	0.36	85.2	0.42	0.07

(a) Condições reacionais: 2.50 mmol de substrato; 5 mmol de TBHP (2 eq. em 70% de água); 80°C; 3h30min.; MW; solvente: acetonitrilo.

(b) Moles de benzaldeído obtidos por moles teóricos de benzaldeído.

(c) Razão entre quantidade de benzaldeído obtido por moles de álcool benzílico convertidos.

(d) TOF_{eq.}= quantidade de produto obtido por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

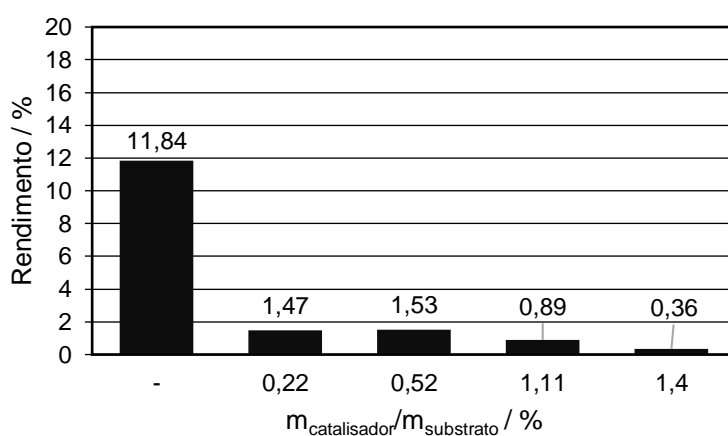


Figura II.31 – Rendimento de benzaldeído vs razão entre a massa de catalisador e substrato, em percentagem.

Analisando a Tabela II.1 e a Figura II.31, é possível concluir que com o aumento da quantidade de NPCs, tanto o rendimento como a seletividade tendem a diminuir. Observa-se ainda que nas reações onde se utilizaram NPCs, a diferença de rendimento em benzaldeído é praticamente insignificante.

No que refere à conversão de álcool benzílico, esta tende a aumentar à medida que a quantidade de catalisador aumenta, diminuindo conseqüentemente a seletividade face aos valores de rendimento apresentados. Contudo, tanto no controlo por c.c.f. como na cromatografia em fase gasosa não se verificou a presença de outros produtos de oxidação. Estes resultados poderão significar que nas condições utilizadas ocorre degradação (mineralização) extensa do substrato com taxas de conversão muito elevadas (até 85%).

II.4.3 – Estudo do efeito da variação do agente oxidante

A escolha de reações irradiadas por MW apresenta algumas limitações, sendo uma delas, a gama de agentes oxidantes que podem ser utilizados neste equipamento. Com o objetivo de testar os diferentes agentes oxidantes, as reações foram realizadas em refluxo, nas mesmas condições, sempre que possível.

Foram realizados ensaios com TBHP (70% (m/m)_{aq.}), H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}) e NaOCl (15% (m/m)), ocorreu em alguns casos a alteração no solvente e na quantidade de NPCs.

Além dos agentes oxidantes de fase líquida acima mencionados, tentou-se avaliar o desempenho da atividade catalítica com NPCs com oxigênio molecular. No entanto, devido a algumas dificuldades no uso do reator, os resultados obtidos não foram considerados na presente análise.

Na Tabela II.2 e Figura II.32 encontram-se os resultados obtidos de rendimento e seletividade para os diferentes agentes oxidantes.

Na entrada 1 e 2 da Tabela II.2, apresentam-se dois resultados onde constam reações com uma maior quantidade de catalisador e a substituição do solvente de acetonitrilo para água. Ao comparar estes resultados com os outros realizados (entrada 3 e 5), verifica-se que no caso do TBHP (70% (m/m)_{aq.}), a mudança destes parâmetros apenas leva à melhoria da seletividade. Contudo, apresenta menores valores de rendimento e conversão, para além da diminuição do TOF_{eq.}

Já para o caso com H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}) verifica-se uma melhoria relativamente aos valores de rendimento e seletividade (entrada 2), ocorrendo um aumento de cerca de 4 e 13% para o rendimento e seletividade, respetivamente. Em comparação com os outros dois agentes oxidantes, com catalisador, estes valores continuam inferiores.

Tabela II.2 - Resultados obtidos das reações de oxidação em condições de refluxo com diferentes agentes oxidantes.^(a)

Entrada	Agente Oxidante	% (m/m) ^(b)	Solvente	Tempo de reação (h)	Rendimento (%) ^(c)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^(d)	TOF _{eq} (h ⁻¹) ^(e)
1	TBHP (70% (m/m) _{aq.})	10	H ₂ O	24	3.21	19.2	16.8	0.01
2 ^(f)	H ₂ O ₂ (30% (m/m) _{aq.})	12	H ₂ O	24	4.32	24.4	17.7	0.01
3	TBHP (70% (m/m) _{aq.})	1.0	CH ₃ CN	12	6.05	24.6	24.6	0.50
4	TBHP (70% (m/m) _{aq.})	-	CH ₃ CN	12	1.80	22.2	1.95	-
5	H ₂ O ₂ (30% (m/m) _{aq.})	1.0	CH ₃ CN	21	0.44	10.5	4.17	0.02
6	H ₂ O ₂ (30% (m/m) _{aq.})	-	CH ₃ CN	21	0.76	12.4	6.15	-
7	NaOCl (15% (m/m))	2.5	H ₂ O	9	10.5	29.5	35.7	0.46
8	NaOCl (15% (m/m))	-	H ₂ O	9	4.84	52.8	9.16	-

(a) Condições reacionais: Reações em condições de refluxo; 2.50 mmol de substrato; 5 mmol de agente oxidante (2 eq. molares).

(b) Percentagem da razão entre a massa de catalisador por massa de substrato.

(c) Moles de benzaldeído por moles teóricos de benzaldeído.

(d) Razão de moles de benzaldeído obtidos por moles de álcool benzílico convertidos.

(e) TOF_{eq} = quantidade de produto obtido por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

(f) Condições reacionais: Reações em refluxo; 1.36 mmol de substrato; 2.72 mmol de agente oxidante (2 eq. molares).

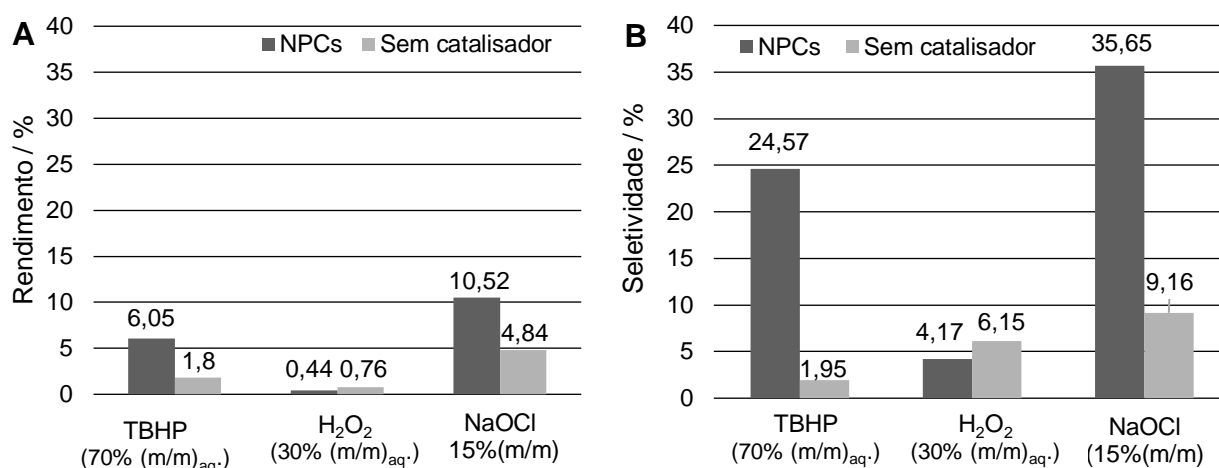


Figura II.32 – Efeito do agente oxidante no rendimento (A) e na seletividade (B) de benzaldeído, com e sem a presença de NPCs.

Com a análise dos resultados, verifica-se que o melhor agente oxidante aparenta ser o NaOCl (15% (m/m)) nestas condições, apresentando um rendimento e seletividade significativamente maior do que sem o uso de catalisador.

Os NPCs na presença de peróxido de hidrogénio, tal como já foi referido anteriormente, apresentam menor atividade catalítica do que os restantes agentes oxidantes. Neste caso, a diferença dos valores obtidos, com e sem catalisador, é inferior aos restantes casos, o que pode indicar que os NPCs não efetuaram o seu papel como catalisador ou foram oxidados invés do substrato, tal como verificado nos estudos de estabilidade dos NPCs.

A alteração do solvente pode ser um fator crucial, visto que demonstra maiores diferenças entre as reações com e sem catalisador.

No caso de TBHP (70% (m/m)_{aq.}) verifica-se que as reações na presença do catalisador apresentaram melhorias tanto na seletividade como no rendimento em benzaldeído. Contudo, verifica-se a conversão de álcool benzílico em produtos secundários.

No subcapítulo II.2.3, foram realizados ensaios de oxidação que demonstraram a influência destes agentes oxidantes nos NPCs. Analisando as modificações estruturais, verificou-se que com o hipoclorito de sódio os NPCs sofreram maior alteração. Relacionando com os resultados dos estudos catalíticos, onde este último obteve melhores resultados, é necessário entender de que forma a oxidação dos grupos à superfície dos NPCs pode influenciar a reação.

II.4.4 – Estudo do efeito da variação da temperatura reacional

Os ensaios do estudo da temperatura reacional foram realizados em condições de refluxo e a uma temperatura de 50°C. Estes têm como objetivo compreender a evolução da atividade catalítica dos NPCs a diferentes temperaturas. Estes ensaios foram realizados com o mesmo solvente, água ultrapura.

A gama de temperaturas estudada não é mais adequada, sendo que o ideal seria a variação de diversas temperaturas. Visto que não foi possível, apresentam-se reações a 50°C e sob condições de refluxo, utilizando as mesmas condições.

Na Tabela II.3 e Figura II.33 estão descritos os resultados obtidos para diferentes temperaturas com diferentes agentes oxidantes.

Tabela II.3 – Condições reacionais e respetivos resultados obtidos para as diferentes gamas de temperatura.^(a)

Entrada	Temperatura (°C)	Agente Oxidante	Rendimento (%) ^(b)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^(c)	TOF _{eq.} (h ⁻¹) ^(d)
1	50°C	NaOCl 15% (m/m)	0.97	69.6	1.39	1.18x10 ⁻³
2 ^(e)	50°C	NaOCl 15% (m/m)	17.4	66.7	26.0	1.1x10 ⁻¹
3	refluxo	NaOCl 15% (m/m)	2.25	27.8	8.09	2.74x10 ⁻³
4	50°C	H ₂ O ₂ 30%(m/m) _{aq.}	2.40	33.8	7.10	2.92x10 ⁻³
5	refluxo	H ₂ O ₂ 30% (m/m) _{aq.}	1.57	71.4	2.20	1.91x10 ⁻³

(a) Condições reacionais: 0.10 mmol de substrato (álcool benzílico); 1.46 mmol de agente oxidante; 6 h; solvente: água ultrapura; 10 mg de NPCs.

(b) Moles de benzaldeído obtidos por moles teóricos de benzaldeído.

(c) Razão de moles de benzaldeído obtidos por moles de álcool benzílico convertidos.

(d) TOF_{eq.}= quantidade de produto obtido por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

(e) Condições reacionais: 0.10 mmol de substrato (álcool benzílico); 1.46 mmol de agente oxidante; 6 h; solvente: água ultrapura; 2 mg de NPCs.

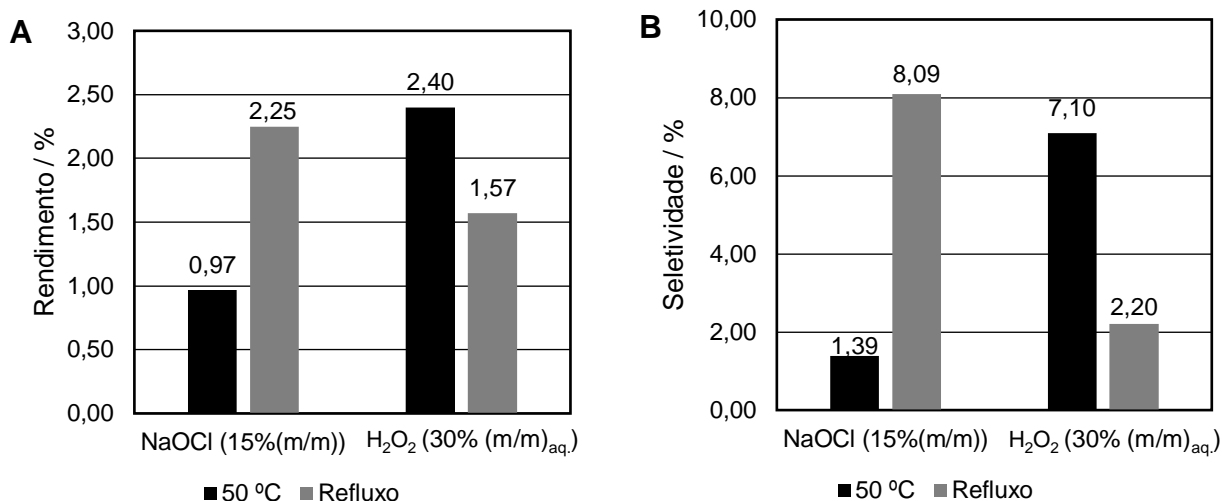


Figura II.33 – Rendimento (A) e seletividade (B) de benzaldeído face à variação de temperatura, para os diferentes agentes oxidantes.

Do quadro de resultados obtido, verifica-se que os valores relativos às conversões se apresentam elevados, variando entre cerca 30 a 71%, sendo o rendimento máximo de benzaldeído obtido de 17% (seletividade de 26%) quando se utilizou menos NPCs. Poderá inferir-se que na presença de NPCs existe extensa degradação do substrato e dos intermediários entretanto formados (mineralização).

Os valores obtidos para o rendimento e para a seletividade da transformação são muito baixos, não sendo por isso avisado fazer comparações de desempenho com estes valores.

II.4.5 – Estudo do efeito da variação do tempo reacional

Para termos de comparação do tempo reacional foram realizados ensaios nas mesmas condições, averigua-se neste subcapítulo também os agentes oxidantes e como estes variam a diferentes tempos reacionais.

Os estudos de variação do tempo reacional foram realizados por aquecimento convencional a 50°C, fazendo-se variar entre 3 e 6 horas. Estes resultados apresentam-se na Tabela II.4 e Figura II.34. No entanto, dado que a variação temporal apresentada não é muito elevada, foram realizadas outras reações com tempos reacionais mais discrepantes, mas visto que existem outras variáveis envolvidas, não é possível uma comparação direta dos resultados obtidos.

As reações irradiadas por MW demonstraram rendimentos inferiores abaixo dos 4% num tempo de reação de 3h30min. Para averiguar melhor a evolução da reação seria necessário o aumento do número de amostras a diferentes tempos de reação. Sendo assim possível uma melhor otimização deste parâmetro por irradiação de MW.

Tabela II.4 - Condições experimentais e respetivos resultados a diferentes tempos reacionais.^(a)

Entrada	Tempo reacional (h)	Agente oxidante	Rendimento (%) ^(b)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^(c)	TOF _{eq.} (h ⁻¹) ^(d)
1	3	NaOCl 15% (m/m)	0.65	15.2	4.28	7.20x10 ⁻⁴
2	6	NaOCl 15% (m/m)	0.97	69.6	1.39	1.18x10 ⁻³
3	3	H ₂ O ₂ 30% (m/m) _{aq.}	1.44	27.2	5.30	1.59x10 ⁻³
4	6	H ₂ O ₂ 30% (m/m) _{aq.}	2.40	33.8	7.10	2.92x10 ⁻³

(a) Condições reacionais: 0.10 mmol de substrato (álcool benzílico); 1.46 mmol de agente oxidante; solvente: água ultrapura; 10 mg de NPCs; 50° C (banho de óleo).

(b) Moles de benzaldeído obtido por moles teóricos de benzaldeído.

(c) Razão de moles de benzaldeído obtidos por moles de álcool benzílico convertidos.

(d) TOF_{eq.}= quantidade de produto por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

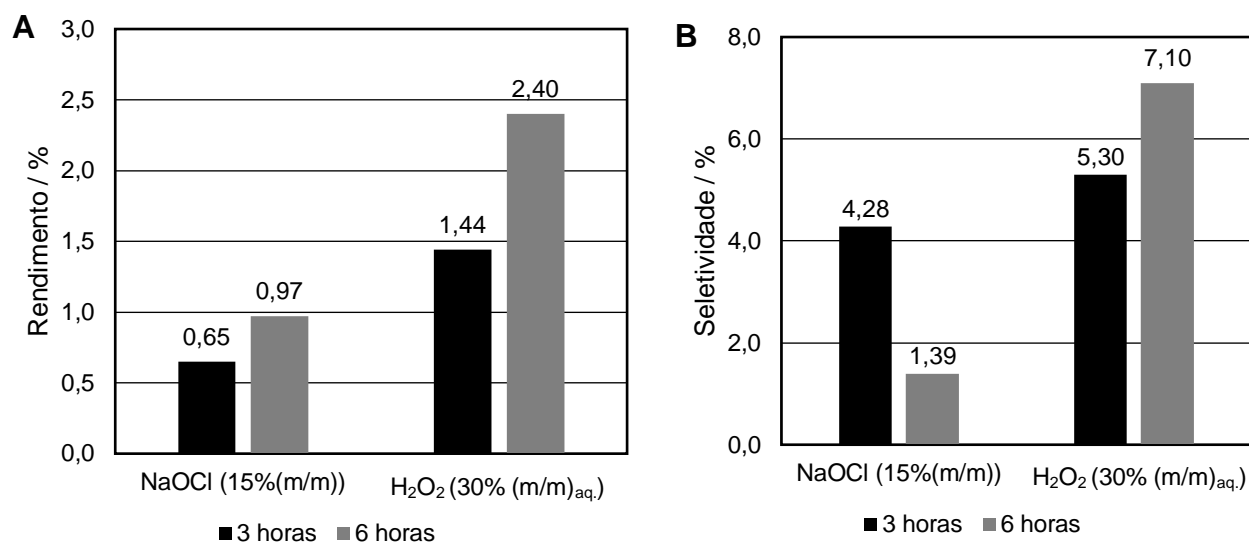


Figura II.34 - Efeito no rendimento (A) e seletividade (B) de benzaldeído a diferentes tempos reacionais e agentes oxidantes.

Com a análise dos resultados obtidos para o rendimento em benzaldeído, é possível verificar que à medida que o tempo de reação aumenta, este tende a aumentar para ambos os agentes oxidantes, mantendo-se, no entanto, em valores muito baixos (< a 2.5%).

Em relação à seletividade (máximo de 7%), os oxidantes apresentam um comportamento diferenciado. No caso do NaOCl (15% (m/m)) verifica-se que à medida que o tempo reacional aumenta, a seletividade em benzaldeído diminui, ao contrário do peróxido de hidrogénio que apresenta um aumento na seletividade. Tal poderá ser explicado pela maior extensão de reações de oxidação, que levam à mineralização, no caso do NaOCl.

II.4.6 – Estudo da atividade catalítica dos compósitos

Face aos resultados pouco promissores apresentados com os NPCs, decidiu estudar-se a reação utilizando compósitos com NPCs de forma a averiguar se existiria a melhoria da atividade catalítica. Na análise que se segue serão apresentados os diversos compósitos nas mesmas condições reacionais, incluindo a mesma temperatura, tempo reacional, agente oxidante (NaOCl (15% (m/m))), solvente e mesma quantidade de catalisador.

As condições reacionais foram baseadas na literatura,³ que testam a oxidação de álcool benzílico com diferentes óxidos metálicos suportados em NPCs. Os resultados obtidos por esses autores foram apresentados no subcapítulo I.4, tendo conseguido valores de conversão acima de 70% e uma seletividade acima de 99%, para os diversos compósitos sintetizados pelo grupo. Como a seguir se descreve, os resultados por nós obtidos não reproduzem minimamente os descritos na literatura. A diferente natureza dos NPCs utilizados poderá explicar os díspares resultados obtidos.

Na Tabela II.5 apresentam-se os resultados de oxidação química com os compósitos e dos respetivos óxidos com o objetivo de compreender se existiria alguma influência na atividade catalítica dos compósitos pelos NPCs.

Tabela II.5 - Resultados obtidos de rendimento, conversão, seletividade e TOF_{eq.} para cada catalisador (NPCs e óxidos com/sem a incorporação de NPCs) e respectivo ensaio em branco.^(a)

Entrada	Catalisador	Rendimento (%) ^(b)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^(c)	TOF _{eq.} (h ⁻¹) ^(d)
1	NPCs	0.97	69.6	1.39	1.18x10 ⁻³
2 ^(e)	NPCs	17.4	66.7	26.0	0.11
3	ZnO/NPCs	5.82	52.9	11.0	7.09x10 ⁻³
4	ZnO	4.69	46.9	10.0	5.71x10 ⁻³
5	Ag ₂ O/NPCs	3.02	52.8	5.72	3.68x10 ⁻³
6	Ag ₂ O	4.67	49.2	9.50	5.68x10 ⁻³
7	Cu ₂ O/NPCs	11.7	77.3	15.2	1.43x10 ⁻²
8	Cu ₂ O	5.51	20.2	27.3	6.71x10 ⁻³
9	Al ₂ O ₃ /NPCs	11.6	77.9	14.9	1.41x10 ⁻²
10	Al ₂ O ₃	4.94	8.58	57.6	6.01x10 ⁻³
11	SiO ₂ /NPCs	10.0	80.1	12.5	1.22x10 ⁻²
12	SiO ₂	18.1	83.4	21.7	2.20x10 ⁻²
13	MontmorilloniteKSF/NPCs	43.8	45.7	95.8	5.33x10 ⁻²
14	Montmorillonite KSF	25.5	81.1	31.5	3.11x10 ⁻²
15	-	3.42	68.8	4.97	-

(a) Condições reacionais: 0.10 mmol de substrato (álcool benzílico); 1.46 mmol de (NaOCl (15% (m/m))); solvente: água ultrapura; 6 horas; 50°C (em banho de óleo); atmosfera inerte; 10 mg de catalisador.

(b) Moles de benzaldeído obtidos por moles teóricos de benzaldeído.

(c) Razão de moles de benzaldeído obtidos por moles de álcool benzílico convertidos.

(d) TOF_{eq.} = quantidade de produto por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

(e) Condições reacionais: 0.10 mmol de substrato (álcool benzílico); 1.46 mmol de (NaOCl (15% (m/m))); solvente: água ultrapura; 6 horas; 50°C (em banho de óleo); atmosfera inerte; 2 mg de catalisador.

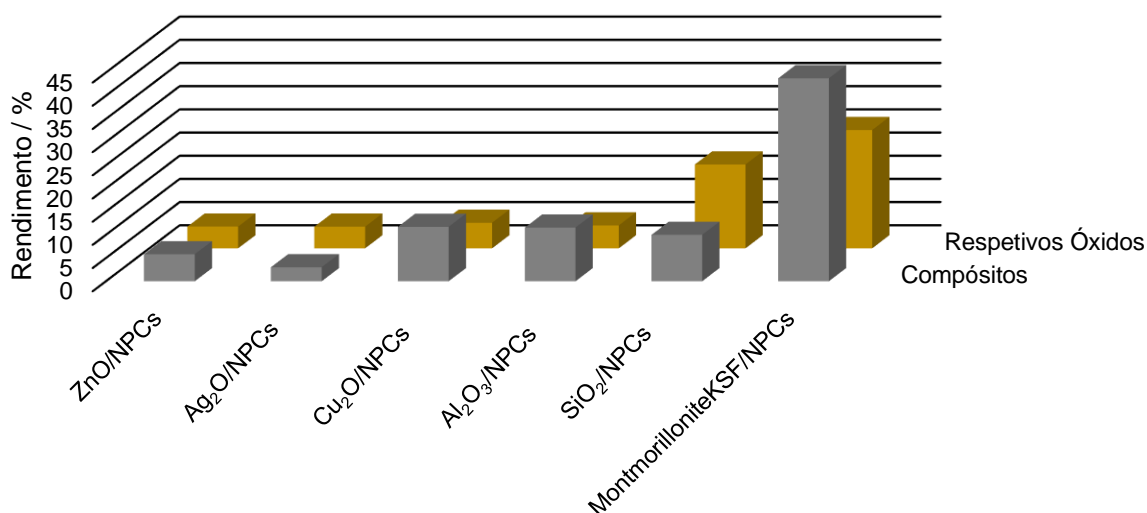


Figura II.35 - Rendimento de benzaldeído, em percentagem, face aos diversos compósitos (cinzento) e os respetivos óxidos (amarelo) em oxidação química.

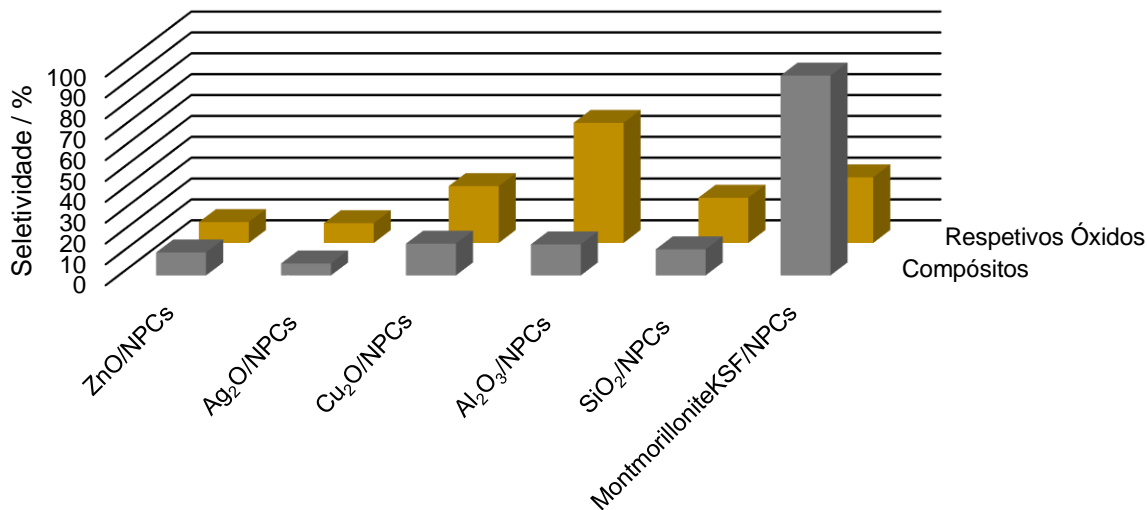


Figura II.36 - Seletividade em benzaldeído, em percentagem, face aos diversos compósitos (cinzento) e os respetivos óxidos (amarelo) em oxidação química.

Comparando a seletividade em benzaldeído obtida na entrada 2 com as obtidas com os compósitos verifica-se que à exceção de Montmorillonite KSF/NPCs, os NPCs conseguem ter uma maior seletividade para o produto pretendido quando é utilizada apenas 2 mg de catalisador.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que de uma forma geral os compósitos têm a tendência a aumentar a conversão do álcool benzílico em comparação com o respetivo óxido (*vide* Figura II.35). No que diz respeito à seletividade em benzaldeído, de forma geral verifica-se que os compósitos tendem a apresentar resultados inferiores aos óxidos utilizados (*vide* Figura II.36), provavelmente devido à presença de NPCs a extensão da mineralização é maior.

A entrada 15 da Tabela II.5 diz respeito ao ensaio em branco, onde se pode verificar que o NaOCl (15% (m/m)) por si só tem a capacidade de converter o álcool benzílico nos respetivos produtos de oxidação. No entanto, verifica-se apenas uma seletividade de 5% para benzaldeído. Este resultado contrasta fortemente com aquele referido na literatura,³ não sendo neste caso atribuível à diferente natureza dos NPCs dado que não se utilizam.

O controlo por c.c.f. nas diversas condições reacionais mostrou a presença de ácido benzóico em alguns ensaios, evidenciando a presença de outros produtos de oxidação de benzaldeído.

Comparando os compósitos ZnO/NPCs e Ag₂O/NPCs, em ambas as figuras, estes exibem um comportamento semelhante, com ou sem a presença de NPCs, o que poderá significar que o óxido tem um papel predominante na reação de oxidação de álcool benzílico.

O ensaio com o compósito SiO₂/NPCs apresenta um valor inferior de rendimento em benzaldeído para valores semelhantes de conversão de benzaldeído. Neste caso, a presença de NPCs não levou ao aumento na conversão ao contrário dos casos anteriores, o SiO₂ por si só já apresenta um valor de 80%.

Na entrada 13 verifica-se que o ensaio com Montmorillonite KSF/NPCs, obteve uma conversão de 45.7%, sendo que, quase em exclusivo, do composto aldeído (43.8%). A seletividade apresentou-se com um valor de 96%.

Face aos resultados promissores obtidos para o compósito Montmorillonite KSF/NPCs foram realizados ensaios de repetição nas mesmas condições reacionais, assim como com os NPCs, correspondente às entradas 13 e 2, respetivamente (*vide* Tabela II.6).

Nas condições apresentadas, os compósitos apresentam valores de TOF_{eq.} muito baixos. Devido às limitações de tempo a que o trabalho foi sujeito, para estas reações de oxidação com compósitos não foram realizados estudos de variação de parâmetros da reação, não tendo sido por isso possível a sua otimização.

Tabela II.6 - Resultados obtidos de rendimento, conversão, seletividade e $TOF_{eq.}$ nos ensaios de repetição para cada catalisador, e respetivo ensaio em branco.^(a)

Entrada	Catalisador	$m_{catalisador}$ (mg)	Rendimento (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
1	NPCs	2	35.5	67.0	53.0	4.3×10^{-3}
2	-	-	3.42	68.8	4.97	-
3	Montmorillonite KSF/NPCs	10	26.9	63.6	42.3	4.8×10^{-3}

(a) Condições reacionais: 0.10 mmol de substrato (álcool benzílico); 1.46 mmol de (NaOCl (15% (m/m))); solvente: água ultrapura; 6 horas; 50°C (em banho de óleo); atmosfera inerte.

(b) Moles de benzaldeído obtidos por moles teóricos de benzaldeído.

(c) Razão de moles de benzaldeído obtidos por moles de álcool benzílico convertidos.

(d) $TOF_{eq.}$ = quantidade de produto por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

Comparando os resultados obtidos dos ensaios de repetição com os resultados previamente apresentados na Tabela II.5 (*vide* entrada 2 e entrada 13) verifica-se que não se obteve os mesmos resultados.

Na entrada 1 da Tabela II.6 verifica-se que o rendimento em benzaldeído passou de 17.4% para 35.5% e a seletividade passou de 26% para 53%. Os valores de conversão mantiveram-se praticamente semelhantes. Tendo em conta que os resultados foram realizados nas mesmas condições, apenas foi realizada uma nova síntese de NPCs nas mesmas condições, deduz-se que estes novos nanomateriais sejam mais ativos que os sintetizados anteriormente.

Na entrada 3 da Tabela II.6 denota-se que ao contrário do caso dos NPCs, os resultados obtidos utilizando como catalisador Montmorillonite KSF/NPCs foram inferiores, o rendimento em benzaldeído diminuiu de 44% para 27% e a seletividade de ca. 96% para 42%. Além da diminuição destes dois parâmetros, houve um aumento na conversão de álcool benzílico de 46% para 64%.

Nos ensaios por nós realizados verificou-se que o NaOCl (15% (m/m)) só por si tem a capacidade de degradar o substrato (e produtos dele derivados) com conversões não seletivas de cerca de 70 %, ao contrário do reportado na literatura.³ Face ao resultado satisfatório obtido nas condições da entrada 1 da Tabela II.6, deverão ser realizados estudos com agentes oxidantes mais suaves, em diferentes condições reacionais, de modo a aumentar a seletividade.

II.4.7 – Ensaio de fotocatalise

Todos os resultados apresentados até ao momento foram realizados por oxidação química. No entanto, as caracterizações apresentadas dos NPCs e compósitos demonstram que estes possuem propriedades espectroscópicas únicas que podem ser vantajosas num processo de fotocatalise.

Como já foi referido anteriormente, estes nanomateriais de carbono apresentam uma dependência do comprimento de onda de excitação, como tal, ao realizar as reações de oxidação por fotocatalise é necessário ter em conta o comprimento de onda que a lâmpada emite.

Os ensaios de fotocatalise foram realizadas com duas fontes luminosas diferentes, uns utilizando uma lâmpada de baixa radiação a 366 nm e outros uma lâmpada policromática.

Todos os ensaios foram realizados à t.a., fazendo variar o agente oxidante, solvente, lâmpada, suporte da m.r. (frasco de vidro e células de quartzo) e fotocatalisadores.

Na maioria das reações foi utilizado um solvente orgânico, dimetilsulfóxido (DMSO). Este solvente já apresenta algum historial na oxidação química de álcoois.¹⁴ No que refere à fotocatalise já não é tão frequente.

Schilling, W., *et al.*¹⁰⁴ demonstraram a oxidação de álcool benzílico com um organocatalisador, 9-fluorenona, utilizando como solvente DMSO e ar como agente oxidante. O mecanismo reacional proposto pelos autores evidenciou o papel relevante do DMSO no processo oxidativo.

Face às propriedades semelhantes entre os NPCs e o organocatalisador anterior, designadamente as propriedades espectroscópicas, selecionou-se o DMSO como um dos solventes para a transformação.

Após cada reação, a reação foi extraída de acordo com o solvente utilizado; o procedimento detalhado encontra-se na Parte Experimental.

II.4.7.1 – NPCs como fotocatalisadores

A avaliação dos nanopontos de carbono como fotocatalisadores foi efetuada utilizando o DMSO como solvente e ar como agente oxidante.

Após as reações de fotocatalise, a m.r. foi extraída com água e AcOEt, sendo a fase orgânica, depois de seca, analisada por GC.

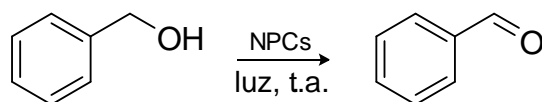


Figura II.37 - Reação de foto-oxidação de álcool benzílico na presença de NPCs.

Na Tabela II.7 apresentam as condições reacionais e os respectivos resultados obtidos para as diversas reações realizadas.

Tabela II.7 – Condições reacionais e resultados obtidos de fotocatalise com NPCs e respectivos ensaios em branco.^(a)

Entrada	Substrato (mmol)	m _{catalisador} (mg)	Tempo reacional (h)	Rendimento (%) ^(e)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^(f)	TOF _{eq.} (h ⁻¹) ^(g)
1 ^(b)	0.25	2	24	35.8	41.4	86.6	1.93x10 ⁻²
2 ^(b)	0.25	-	69	38.7	42.4	91.3	-
3 ^(c)	0.10	2	12	0.660	43.7	1.51	2.91x10 ⁻³
4 ^(c)	0.10	-	12	0.550	21.3	2.58	-
5 ^(d)	0.25	2	24	8.92	76.7	11.6	4.80x10 ⁻³
6 ^(d)	0.25	-	24	32.7	37.8	86.3	-

(a) Condições reacionais: Ar; solvente: DMSO.

(b) Frasco de vidro; distância entre a m.r. e a lâmpada de baixa radiação (366 nm) ~10 cm.

(c) Frasco de vidro; distância entre a m.r. e a lâmpada policromática ~10 cm.

(d) Célula de quartzo; distância entre a m.r. e a lâmpada de baixa radiação (366 nm) ~10 cm.

(e) Moles de benzaldeído obtidos por moles teóricos de benzaldeído.

(f) Razão de moles de benzaldeído obtidos por moles de álcool benzílico convertidos.

(g) TOF_{eq.}= quantidade de produto por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

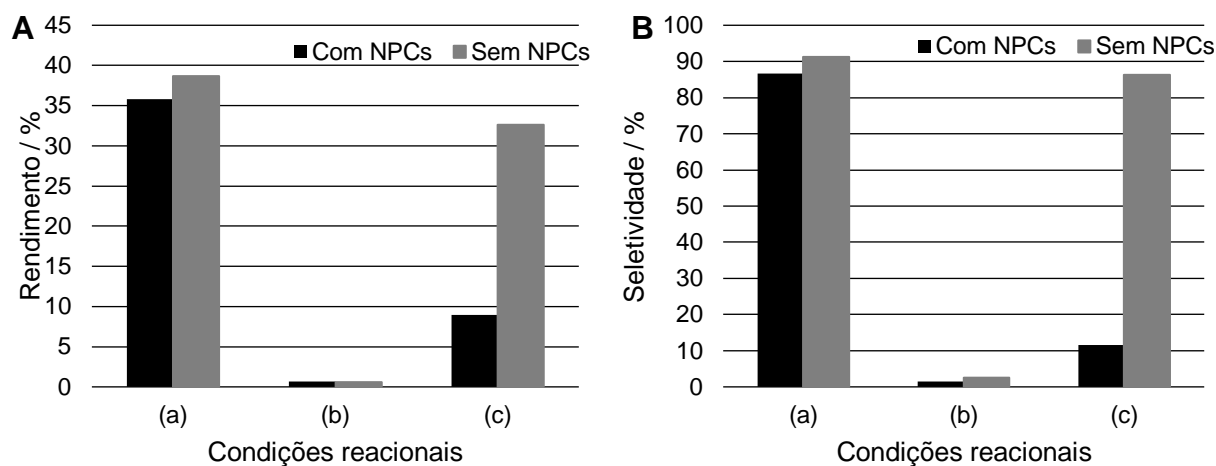


Figura II.38 – Rendimento (A) e seletividade (B) em benzaldeído nas reações de fotocatalise, com e sem a presença de NPCs, para as respetivas condições reacionais.

Um dos resultados mais interessantes, embora nada tenha a ver com a participação dos NPCs no processo, é aquele referente à entrada 2 da Tabela II.7. Efetivamente, consegue um rendimento de ca. 40% com uma seletividade superior a 90%. Valerá a pena, certamente, avaliar o desempenho deste sistema em estudos ulteriores.

De uma maneira geral, e com o limitado número de ensaios realizados, os resultados apontam para que a presença de NPCs não se traduza num melhor desempenho do sistema em termos de rendimento e seletividade em benzaldeído.

Não se conseguiu racionalizar os resultados das entradas 1 e 5. De facto, sendo a única diferença a constituição do reator (vidro vs quartzo), esperar-se-ia que a conversão pudesse ser eventualmente maior na entrada 1 já que a presença de centros acídicos à superfície do vidro poderiam induzir a maiores conversões/degradações do substrato e produtos dele derivados. Tal não se verificou.

Comparando as entradas 2 e 6, os resultados são aparentemente concordantes, indicando que mesmo com tempos de reação inferiores (69h, entrada 2 vs 24h, entrada 6) a seletividade obtida é elevada.

A utilização da lâmpada policromática, entradas 3 e 4 da Tabela II.7, conduz a resultados muito inferiores daqueles produzidos com radiação monocromática.

Será necessário no futuro reavaliar as condições precisas utilizadas nas transformações acima discutidas, designadamente a potência da irradiação, com vista a uma melhor compreensão dos resultados.

II.4.7.2 – Compósitos como fotocatalisadores

No subcapítulo anterior demonstrou-se que os NPCs por si só, aparentam não demonstrar atividade fotocatalítica na produção seletiva de benzaldeído nas condições apresentadas, ou diminuem até a eficácia da reação comparativamente à reação não catalisada.

Com o objetivo de contornar este problema e providenciar a melhoria da atividade catalítica, testaram-se os compósitos sintetizados como fotocatalisadores. Foi utilizada uma lâmpada policromática na impossibilidade de utilização de uma monocromática. Após cada reação, os produtos e substrato foram isolados após extração com água e AcOEt (cf. Procedimento na Parte Experimental).

Na Tabela II.8 estão apresentadas as condições reacionais e resultados obtidos nas reações de fotocatalise com os compósitos.

Tabela II.8 – Condições reacionais e resultados obtidos utilizando os compósitos e os respectivos óxidos como fotocatalisadores.^(a)

Entrada	Catalisador	Rendimento (%) ^(b)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^(c)	TOF _{eq.} (h ⁻¹) ^(d)
1	ZnO/NPCs	0.35	46.0	0.76	6.18x10 ⁻⁴
2	ZnO	0.39	48.9	0.80	6.85x10 ⁻⁴
3	Ag ₂ O/NPCs	0.18	37.4	0.48	3.19x10 ⁻⁴
4	Ag ₂ O	0.64	2.62	24.4	1.14x10 ⁻³
5	Cu ₂ O/NPCs	0.61	22.0	2.77	1.08x10 ⁻³
6	Cu ₂ O	0.57	23.9	2.39	1.02x10 ⁻³
7	Al ₂ O ₃ /NPCs	0.00	25.9	0.00	-
8	Al ₂ O ₃	0.74	10.26	7.21	1.31x10 ⁻³
9	SiO ₂ /NPCs	0.50	36.5	1.37	8.79x10 ⁻⁴
10	SiO ₂	0.58	15.8	3.68	1.03x10 ⁻³
11	MontmorilloniteKSF/NPCs	0.56	9.70	5.77	9.82x10 ⁻⁴
12	Montmorillonite KSF	0.26	61.8	0.42	4.54x10 ⁻⁴

(a) Condições reacionais: 0.10 mmol de substrato; agente oxidante: O₂; 10 mg de catalisador; solvente: DMSO; 12 horas; frasco de vidro; distância entre a m.r. e a lâmpada policromática ~ 10 cm; t.a.

(b) Moles de benzaldeído obtidos por moles teóricos de produto pretendido.

(c) Razão de moles de benzaldeído obtidos por moles de álcool benzílico convertidos.

(d) TOF_{eq.}= quantidade de produto por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

Com o objetivo de uma melhor interpretação dos resultados obtidos para os diversos compósitos e respectivos óxidos, traçaram-se os seguintes gráficos.

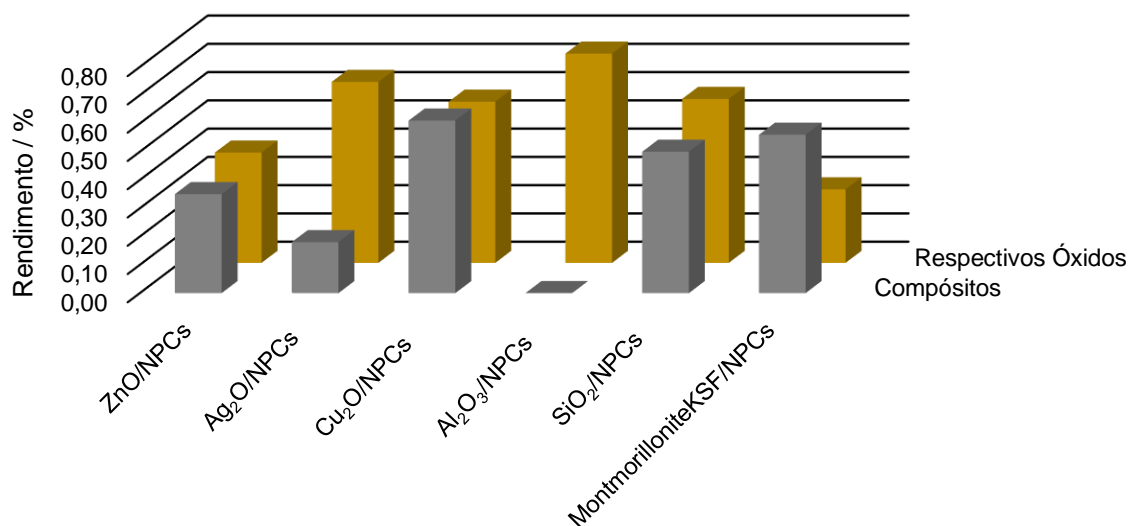


Figura II.39 – Rendimento em benzaldeído, em percentagem, obtidos para as reações de fotocatalise com os diversos compósitos e respectivos óxidos.

Os resultados indicaram que os rendimentos em benzaldeído são significativamente baixos (< 1%) em todas as condições reacionais testadas.

Pelo que ficou dito na Subsecção anterior, a utilização da lâmpada policromática não conduz a qualquer tipo de resultados úteis. Será de realizar no futuro, ensaios com estes compósitos, mas utilizando fontes de irradiação monocromática com potência controlada.

Na Figura II.40 apresentam-se os valores de seletividade obtidos para os diversos compósitos e respectivos óxidos.

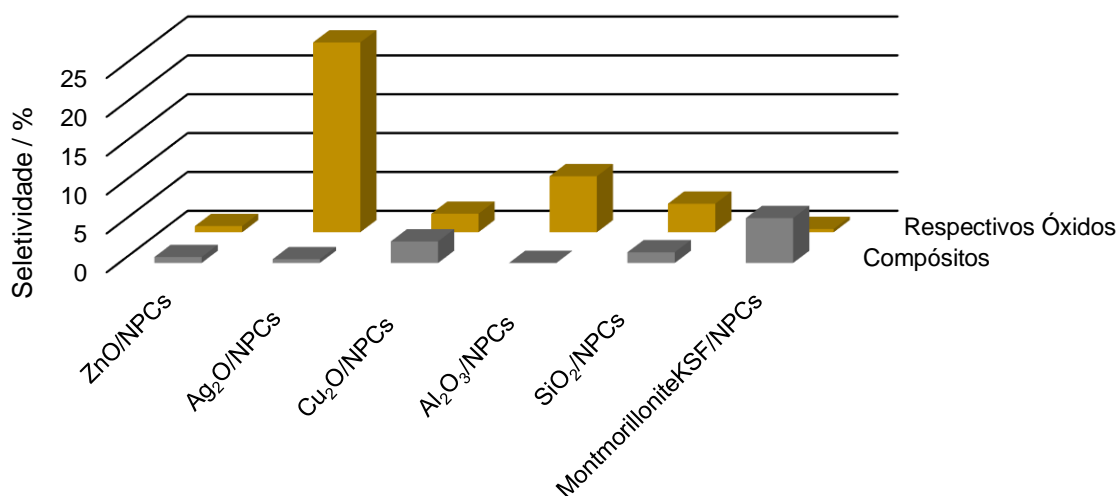


Figura II.40 – Seletividade em benzaldeído, em percentagem, para as reações de fotocatalise com os diversos compostos e respectivos óxidos.

Analisando as seletividades obtidas nas reações com compostos e os respectivos óxidos verifica-se que apenas o composto Montmorillonite KSF/NPCs apresenta valores superiores em relação ao óxido.

Observa-se que o valor de maior seletividade ocorre quando se utiliza Ag₂O como fotocatalisador embora com conversões muito baixas (2.6%); no composto correspondente a conversão é aumentada (37%) mas com uma seletividade abaixo de 1%. Comportamentos similares foram observados com Al₂O₃/NPCs e SiO₂/NPCs.

De forma geral, verifica-se uma muitíssima baixa seletividade para o benzaldeído nas condições testadas, sendo que em alguns ensaios se verificam conversões elevadas (até 62%) mas através de processos de mineralização.

Selecionou-se um dos compostos, SiO₂/NPCs, e avaliou-se a eficiência catalítica noutras condições reacionais e utilizando radiação monocromática. A Tabela II.9 reúne os resultados obtidos.

Tabela II.9 – Condições reacionais e resultados obtidos de fotocatalise com SiO₂/NPCs aplicando diferentes agentes oxidantes.

Entrada	m _{catalisador} (mg)	Agente Oxidante	Solvente	Rendimento (%) ^(d)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^(e)	TOF _{eq.} (h ⁻¹) ^(f)
1 ^(a)	50	TBHP 70% (m/m)	CH ₃ CN	2.36	12.5	19.0	1.05x10 ⁻²
2 ^(a)	-	TBHP 70% (m/m)	CH ₃ CN	3.84	19.5	19.7	-
3 ^(b)	50	H ₂ O ₂ 30% (m/m)	água ultrapura	4.80	13.8	34.7	1.03x10 ⁻⁴
4 ^(b)	-	H ₂ O ₂ 30% (m/m)	água ultrapura	0.00	40.8	0.00	-
5 ^(c)	25	Ar	DMSO	28.9	31.4	91.8	1.24x10 ⁻³
6 ^(c)	-	Ar	DMSO	32.7	37.9	86.3	-

(a) Condições reacionais: 0.625 mmol de substrato; 1.25 mmol de TBHP (70% (m/m)_{aq.}) (2eq. mol.); 3 h; distância entre m.r. e lâmpada de baixa radiação (366 nm) ~ 10 cm; frasco de vidro; temperatura ambiente.

(b) Condições reacionais: 0.625 mmol de substrato; 1.25 mmol de H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}) (2eq. mol.); 24 h; distância entre m.r. e lâmpada de baixa radiação (366 nm) ~ 10 cm; frasco de vidro; temperatura ambiente.

(c) Condições reacionais: 0.625 mmol de substrato; 3 h; distância entre m.r. e lâmpada de baixa radiação (366 nm) ~ 10 cm; célula de quartzo; temperatura ambiente; agente oxidante: ar.

(d) Moles de benzaldeído obtidos por moles teóricos de benzaldeído.

(e) Razão de moles de benzaldeído obtidos por moles de álcool benzílico convertidos.

(f) TOF_{eq.}= quantidade de produto por quantidade de catalisador ((TON) por hora).

Na Figura II.41 estão representados dos resultados de rendimento e seletividade em benzaldeído para os diferentes agentes oxidantes utilizados.

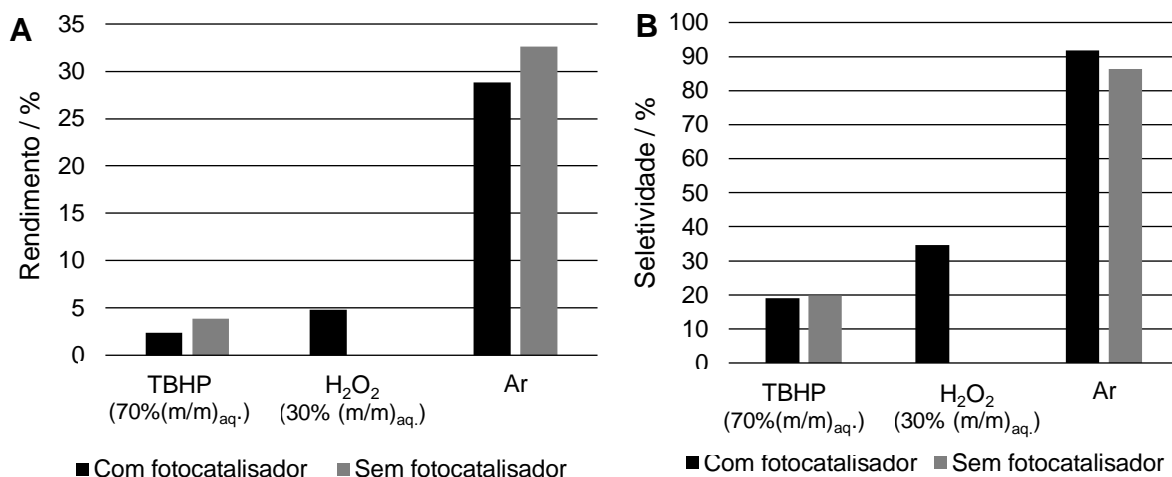


Figura II.41 - Rendimento (A) e seletividade (B) em benzaldeído, das reações de fotocatalise, com e sem a presença de SiO₂/NPCs.

Do conjunto de resultados obtidos apenas aqueles correspondentes às entradas 5 e 6 da Tabela II.9 são dignos de relevo. Nas condições utilizadas, utilizando ar como oxidante, obteve-se uma boa seletividade (86-92%) quer na reação não catalisada (86%) quer na catalisada (92%), com conversões entre 31 e 38%. Dados os valores próximos de seletividade e conversão obtidos, será difícil concluir sem ensaios adicionais se a presença do compósito é relevante para o melhor desempenho aparente do sistema.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – PREÂMBULO

A Parte Experimental constará das seguintes Secções:

III.2 – Reagentes, Técnicas Gerais e Equipamento

III.3 – Preparação de NPCs

III.4 – Preparação de compósitos

III.5 – Estudos de Catálise

Em cada Secção serão descritas as sínteses e os procedimentos gerais aplicados.

III.2 – REAGENTES, TÉCNICAS GERAIS E EQUIPAMENTOS

III.2.1 – Reagentes

Os reagentes e solventes foram purificados e secos, sempre que necessário, por métodos referenciados.¹⁰⁵ O dimetilsulfóxido (DMSO) foi seco com peneiros moleculares 4Å. O álcool benzílico foi purificado através de destilação.

A síntese de NPCs, foi realizada utilizando águas residuais de uma unidade industrial de produção de azeite por um processo de centrifugação de duas fases (AR-2F-17). Após a recolha em novembro de 2017, as AR-2F foram guardadas a -15°C em garrafas de polietileno até utilização.

Para a síntese de compósitos utilizaram-se os seguintes compostos: óxido de zinco (LQO, sem referência), óxido de prata (II) em pó (Alfa Aesar, >99%), óxido de cobre (I) em pó (Sigma-Aldrich, 97%), óxido de alumínio em pó (Merck, Al₂O₃ 90), Sílica gel (Acros Organics, 60 Å) e Montmorillonite KSF (Sigma-Aldrich).

Para os estudos catalíticos foi utilizado álcool benzílico (Sigma-Aldrich, ≥99%), hidroperóxido *de tert*-butilo (Sigma-Aldrich, solução aquosa a 70%), peróxido de hidrogénio (Acros Organics, solução aquosa a 30%), hipoclorito de sódio (Lixivia Pavão, 15% (m/m)) e DMSO (Acros Organics, 99.9%).

Para a análise por cromatografia em fase gasosa foram utilizados como solventes, acetato de etilo e acetonitrilo, dependendo dos casos.

III.2.2 – Técnicas Gerais e Equipamentos

Nos ensaios de síntese de NPCs e compósitos recorreu-se a um reator de alta pressão, reator Parr, modelo 4560, com um vaso de aço inox com uma capacidade de 300 mL, tendo como sistema de controlo Parr, modelo 4843. Após a síntese, a m.r. foi filtrada por uma membrana de celulose (Porafil, Macherey-Nagel, 0.2 µm) para isolamento da dispersão aquosa dos NPCs.

Na síntese de compósitos, utilizou-se um banho ultrassónico *Wise Clean*, para uma melhor dispersão dos componentes da suspensão antes da reação de síntese.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram traçados num espectrofotómetro Brüker Vertx 70 com uma resolução de 2 cm⁻¹. A amostra sólida foi misturada com KBr (pastilhas de brometo de potássio). Na descrição do espectro serão indicados na seguinte forma: $\nu_{\text{máx}}$ (estado da amostra: pastilha de KBr); n^o de onda (cm⁻¹) correspondente

à frequência do máximo de absorção de uma banda, característica da banda (f, forte; m, média; fr, fraca; l, larga; o, ombro), atribuição de vibração a um agrupamento molecular.

Os espectros de absorção no estado fundamental (UV-Vis) foram realizados no espectrofotômetro Jasco J-815, e os espectros de fluorescência de estado estacionário num espectrofluorímetro Perkin Elmer, modelo LS 45, com uma geometria de 90°. Os ensaios foram realizados numa sala termostatzada a 25 °C, em células de quartzo de 1 cm.

Os estudos eletroquímicos por voltametria cíclica (VC) foram realizados com um potenciômetro/galvanômetro EG&G PAR 273A ligado a um computador através de uma interface GPIB. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos num sistema de três elétrodos, utilizando um elétrodo de Ag como pseudo-referência, um disco de platina (d=0.5 mm) como elétrodo de trabalho e um fio de platina como contra-elétrodo. Foram utilizadas duas soluções diferentes, uma solução de eletrólito de água ultrapura e KNO₃ com uma concentração de 0.2 M e outra solução de 0.2 M [nBu₄N][BF₄] em DMF. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente, sendo que esta foi desarejada com N₂, durante 1 minuto. Os padrões internos utilizados foi, respetivamente, hidrato de dicloreto de metil viologénio (hidrato de dicloreto de 1,1' – dimetil-4,4'-bipiridina) e ferroceno, para a medição dos valores de potencial de oxidação e redução das amostras analisadas.

As reações sob radiação micro-ondas foram realizadas num reator de micro-ondas monomodo CEM, modelo *Discover*, em tubos selados 10 mL (capazes de suportar pressões até 35 atm) com septos de politetrafluoretileno (PTFE).

Para os ensaios de fotocatalise foram utilizadas duas lâmpadas, uma monocromática de baixa radiação emitindo a 366 nm e a uma lâmpada LED policromática com emissão entre os 300-390 nm e também entre os 500-650 nm.

No decorrer das reações, recorreu-se a cromatografia por camada fina (c.c.f.) utilizando placas de sílica Merck Kieselgel GF 254 com 0.2 mm de espessura. O sistema eluente utilizado foi CH₂Cl₂:CH₃OH (98:2). Após eluição, as placas foram visualizadas numa luz monocromática ultravioleta (CAMAG, 254 ou 366 nm).

As análises em cromatografia em fase gasosa (GC), na quantificação dos ensaios de oxidação, foram realizados num cromatógrafo FISIONS Instruments GC série 800 com um detetor de ionização (FID) e uma coluna capilar (DB-CERA, comprimento: 30 m; diâmetro interno: 0.32 mm). As amostras foram injetadas no sistema injetor mantido a 240°C. O gás de arrastamento foi hélio. A temperatura inicial de coluna foi de 120°C durante 1 min., aumentando a uma velocidade de 10°C/min até aos 200°C, mantendo-se nesta temperatura durante 1 min.

III.3 – PREPARAÇÃO DE NPCs

Para a preparação dos nanopontos de carbono foi utilizado o método hidrotérmico, no reator Parr, utilizando como fonte de carbono as águas residuais industriais (AR-2F-17).

Introduziu-se no reator de aço inox 120 mL de AR-2F-17 e 0.323 mL de etilenodiamina. Mediu-se o pH, com papel indicador de pH, apresentando tipicamente valores entre ~10 -11. Selou-se o reator e desarejou-se com N₂. A reação decorreu com uma pressão de 2 bar de N₂ a uma temperatura de 200°C durante 4h com uma velocidade de agitação de 180 rpm.

Após a reação, deixou-se arrefecer o conteúdo do reator até à temperatura ambiente e mediu-se novamente o pH da m.r., tendo este normalmente o valor entre 6 e 7. Filtrou-se através de uma membrana de celulose de 0.2 µm, sendo que esta foi previamente pesada para a quantificação do sólido retido nesta.

A etapa seguinte consistiu numa extração líquido-líquido. A ca. 100 mL extraiu-se com 2x75 mL de diclorometano (CH₂Cl₂) e 2x75 mL de acetato de etilo (AcOEt). A fase aquosa levou-se ao rota-vapor (t < 50°C) de forma a retirar vestígios de solventes orgânicos provenientes da extração e guardou-se sob atmosfera inerte.

III.4 – PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS

Foram sintetizados os seguintes compósitos: NPCs/ZnO, NPCs/Ag₂O, NPCs/Cu₂O, NPCs/Al₂O₃, NPCs/SiO₂ e NPCs/Montmorillonite KSF.

A síntese destes compósitos foi realizada de igual modo. Num balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se 80 mg de um dos compostos, 10 mL de uma solução aquosa de NPCs com uma concentração de ~ 12 mg/mL e 60 mL de água ultrapura. Levou-se esta m.r. ao banho de ultrassons durante 10 minutos.

Transferiu-se o conteúdo para um reator Parr, selou-se o reator, desarejou-se e introduziu-se N₂ seguindo um procedimento idêntico ao acima descrito. A m.r. foi aquecida a 150°C durante 2h com uma velocidade de agitação de 180 rpm.

Após as 2 horas, arrefeceu-se a m.r. à temperatura ambiente e filtrou-se por membrana de 0.2 µm. Lavou-se abundantemente com água ultrapura até o filtrado não apresentar luminescência. Secou-se o sólido retido na membrana a ~105°C sob vácuo, quantificou-se o sólido e guardou-se sob atmosfera inerte.

III.5 – ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

III.5.1 – Ensaios de oxidação em refluxo

Os ensaios de oxidação em condições de refluxo foram realizados para o NaOCl (15% (m/m)), H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}), ar e TBHP (70% (m/m)_{aq.}). Para comparação dos resultados, todas estas reações foram realizadas nas mesmas condições e metodologias, à exceção aquando a utilização de ar como agente oxidante.

Num balão de volumétrico de 10 mL adicionou-se 5 mg de NPCs e 5.0 mmol de agente oxidante (quantidade de oxidante normalmente utilizada nas reações). Perfez-se o restante volume com água ultrapura. Transferiu-se a m.r. para um balão de F.R. de 25 mL, e adicionou-se um ímã. Fez-se borbulhar a m.r. com uma agulha durante um minuto. Adaptou-se um condensador com um *take-off* e um balão com azoto. Inseriu-se o balão num banho de óleo e deixou-se em contínua agitação e protegida da luz durante três horas, após a m.r. começar em refluxo.

Para a análise estrutural dos ensaios de oxidação, retirou-se uma amostra de 1 mL, seguidamente levou-se à secura sob vácuo ($t < 40^{\circ}\text{C}$), utilizando o rota-vapor e a linha de vácuo.

O ensaio de oxidação com ar, apesar de ser realizado em refluxo, procedeu-se de maneira diferente. Num balão de volumétrico de 10 mL adicionou-se 5 mg de NPCs e perfez-se o restante volume com água ultrapura. Transferiu-se a m.r. para um balão de F.R. de 25 mL, e adicionou-se um ímã. Fez-se borbulhar a m.r. com uma agulha conectada à saída de uma bomba de vácuo, durante as 3 horas de reação. Adaptou-se um condensador com um *take-off* e um balão com azoto. Inseriu-se o balão num banho de óleo e deixou-se em contínua agitação e protegida da luz durante três horas, após a m.r. começar em refluxo.

Para a análise dos ensaios de oxidação, retirou-se uma amostra de 1 mL, para análise por FTIR, seguidamente levou-se à secura sob vácuo ($t < 40^{\circ}\text{C}$), utilizando o rota-vapor e a linha de vácuo.

III.5.2 – Ensaios de oxidação à temperatura ambiente

Os ensaios de oxidação à temperatura ambiente apenas foram realizados para o NaOCl (15% (m/m)) e H₂O₂ (30% (m/m)_{aq.}). Estes foram realizados nas mesmas condições que os ensaios em refluxo, inclusive com a mesma concentração de NPCs.

Num balão de volumétrico de 10 mL adicionou-se 5 mg de NPCs e 5,0 mmol de agente oxidante (quantidade de oxidante normalmente utilizada nas reações). Perfez-se o restante

volume com água ultrapura. Transferiu-se a m.r. para um balão de F.R. de 25 mL, e adicionou-se um magnete. De forma a reação ocorre-se em atmosfera inerte, introduziu-se uma suba e duas agulhas, uma para a entrada de azoto e outra para a saída. Fez-se borbulhar a m.r. com azoto durante um minuto. Retirou-se a agulha de saída de azoto e só depois a de entrada de azoto. Deixou-se a m.r. em agitação e protegida da luz durante 18 horas.

Após decorrido o tempo de reação, retirou-se uma amostra de 1 mL, para análise por FTIR, seguidamente levou-se à secura sob vácuo ($t < 40^{\circ}\text{C}$), utilizando o rota-vapor e a linha de vácuo.

III.6 – ESTUDOS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

III.6.1 – Reações de oxidação química

III.6.1.1 Ensaio em micro-ondas

Num tubo de micro-ondas introduziu-se o catalisador, o material de partida (álcool benzílico), o oxidante, e o magnete. Selou-se devidamente o tubo e colocou-se no reator. As condições típicas de reação de oxidação foram programadas da seguinte forma:

Método: Standard; Solvente: acetonitrilo;

Potência de aquecimento: 100 W;

Temperatura de reação: 80°C ;

Rampa de aquecimento: 3 min.;

Tempo de reação: 3h30min.;

Rampa de arrefecimento: 3 min.

Após o tempo decorrido de reação, retirou-se o tubo do reator, analisou-se por c.c.f. Os cálculos relativos às concentrações do produto e material de partida são obtidos através do método de padrão interno. Como tal, após a reação, adicionou-se uma quantidade de padrão interno, tipicamente, 60 μL de ciclopentanona.

As condições reacionais foram tipicamente, 2.50 mmol de álcool benzílico, 5.0 mmol de TBHP (70% (m/m)_{aq}), solvente: acetonitrilo, 80°C e durante 3h30min.

III.6.1.2 – Ensaio em banho de óleo

Nos ensaios realizados em banho de óleo, a 50°C, foram testados como catalisadores os NPCs e compósitos. Para comparação de resultados foi ainda realizado reações de controle nas mesmas condições e com os compostos que foram incorporados nos NPCs. O procedimento geral como segue.

Num balão de F.R. de 5 mL adicionou-se o álcool benzílico, o catalisador e água ultrapura, por esta ordem. Colocou-se a m.r. em contínua agitação e adicionou-se o oxidante (NaOCl (15% (m/m))). Introduziu-se o balão de F.R. num banho de óleo a 50°C. Fez-se borbulhar N₂ na solução. Selou-se o balão e protegeu-se da luz. Após 3 horas de reação retirou-se uma amostra de 1 mL, para controle da reação e voltou-se a passar azoto na m.r. Ao final de outras 3 horas retirou-se o balão do banho de óleo.

Foram testados diversos tempos de reação.

Relativamente à amostra após 3 horas de reação, realizou-se uma extração líquido-líquido com 2x2 mL de AcOEt. Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio. Filtrou-se esta fase e transferiu-se para um balão de F.R. de 10 mL. Evaporou-se o AcOEt sob vácuo no rotavapor (t ~40°C). Ao resíduo adicionou-se 550 µL de AcOEt e o padrão interno, ciclopentanona, para análise em cromatografia em fase gasosa (GC).

A m.r. resultante após 6 horas de reação, realizou-se uma extração líquido-líquido, ca. 2.2 mL extraiu-se com 2x3 mL de AcOEt. Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio. Filtrou-se esta fase e transferiu-se para um balão de F.R. de 10 mL. Evaporou-se o AcOEt sob vácuo no rotavapor (t ~40°C). Ao resíduo adicionou-se 1 mL de AcOEt e o padrão interno, ciclopentanona, para análise em cromatografia em fase gasosa (GC).

As fases aquosas obtidas nas extrações líquido-líquido foram guardadas sob atmosfera inerte.

Os cálculos relativos às concentrações do produto e material de partida foram obtidos através do método de padrão interno.

III.6.1.3 – Ensaio em refluxo

Nos ensaios realizados em condições de refluxo, foram testados como catalisadores os NPCs e compósitos. Para comparação de resultados foi ainda realizado reações de controlo nas mesmas condições e com os compostos que foram incorporados nos NPCs.

A um balão de F.R. de 10 mL adicionaram-se os reagentes, os NPCs (sem ser nas reações de controlo), o agente oxidante, o solvente e por fim, o magnete. As quantidades adicionadas encontram-se na tabela abaixo, dependendo da reação.

Introduziu-se um condensador adaptado com um *take-off* e um balão cheio de azoto. Fez-se borbulhar a m.r. com uma agulha durante um minuto. Selou-se à volta da entrada do balão e da entrada do *take-off* com teflon.

Mergulhou-se o balão em banho de óleo, cuja temperatura é de cerca de 100 °C e começou-se a contagem do tempo de reação após a m.r. começar em refluxo.

III.6.2 – Reações de fotocatalise

Os ensaios de fotocatalise foram realizadas à mesma distância entre a lâmpada e a m.r., ~10 cm. As lâmpadas utilizadas foram duas diferentes, uma primeira de baixa radiação com emissão a 366 nm e outra, uma lâmpada LED policromática com uma emissão na zona dos 300-390 nm e outra na zona entre 500-650 nm.

Tipicamente, começou-se por introduzir num frasco de vidro de 1 mL, o catalisador, o material de partida (álcool benzílico), e por vezes, o oxidante. Fechou-se a célula e colocou-se sob a lâmpada. Dependendo do solvente utilizado nas reações, existe certos casos que foi necessário a realização de uma extração líquido-líquido. Em todos os casos, as transformações foram realizadas a temperatura próxima da ambiente.

III.6.2.1 – Extração líquido-líquido na m.r. com água

Após o tempo de reação, a uma m.r. contendo água realizou-se uma extração líquido-líquido de forma a quantificar os produtos. Tal como no final da reação, também as amostras de controlo necessitam desta etapa.

A ca. 100 μ L de amostra, extraiu-se com 2x50 μ L de acetato de etilo, a fase orgânica foi analisada tanto por c.c.f. como por GC.

III.6.2.2 – Extração líquido-líquido na m.r. com DMSO

Para a quantificação do produto numa mistura reacional numa m.r. que contenha um solvente orgânico como o DMSO é necessário a realização de uma extração líquido-líquido. A ca. 100 μ L de amostra, extraiu-se com 1 mL de AcOEt e 1 mL de água. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio. Filtrou-se esta fase e transferiu-se para um frasco.

Após as extrações adicionou-se o padrão interno e realizou-se uma análise qualitativa, por c.c.f. e quantitativa, por GC.

IV – CONCLUSÕES

A presente dissertação teve como objetivo a síntese de nanopontos de carbono (NPCs), a partir de águas residuais da indústria do azeite, de compósitos onde se incorporaram estes nanomateriais de carbono, e a respetiva aplicação como catalisadores em reações de oxidação de interesse industrial.

Após a síntese destes materiais realizou-se a caracterização estrutural através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) onde se analisou a presença das bandas do compósito formado. As propriedades fotofísicas foram analisadas por espectros de absorção de estado fundamental e luminescência de estado estacionário. Em relação aos compósitos, foi possível verificar a presença de NPCs nos respetivos óxidos através do máximo de emissão a *ca.* 445 nm.

Realizou-se ainda caracterização eletroquímica por voltametria cíclica, onde foi possível determinar os potenciais de redução e oxidação. Na análise de estabilidade dos NPCs na presença de agentes oxidantes, verificou-se a maior modificação dos NPCs na presença de NaOCl (15% (m/m)). Outro fator influenciador na modificação de NPCs, além do agente oxidante, é a temperatura, visto que o seu aumento conduziu a uma maior modificação destes materiais.

Os estudos de atividade catalítica dos NPCs demonstraram que tanto por oxidação química como por fotoquímica, não apresentaram valores elevados de rendimento e seletividade em benzaldeído.

Os estudos de atividade catalítica por oxidação química dos compósitos demonstraram que ocorreu aumento da conversão ou estes mantiveram o mesmo comportamento que os respetivos óxidos. O compósito Montmorillonite KSF/NPCs apresentou o melhor resultado (64% de conversão de álcool benzílico e 42% de seletividade em benzaldeído; Tabela II.6, entrada 3). Em condições reacionais similares os NPCs apresentaram, no entanto, melhor rendimento (35%) e seletividade (53%) em benzaldeído, com taxas de conversão de 67% (cf. Tabela II.6, entrada 1), constituindo o melhor dos resultados obtidos.

Nos estudos da atividade fotocatalítica dos compósitos foi verificado o aumento da conversão, mas acompanhada com uma diminuição da seletividade em benzaldeído.

V – PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho realizado abriu uma série de janelas de oportunidade para a realização de futuro trabalho na área da oxidação de álcoois e, porventura de alcanos/cicloalcanos, e também na degradação (mineralização) de compostos orgânicos tidos como poluentes. Face aos resultados obtidos, existem diversos estudos de atividade catalítica e otimizações dos parâmetros reacionais que podem ser realizados. Ao longo do texto do trabalho foram sendo apontadas algumas das linhas mais interessantes a explorar e a prosseguir trabalho, pelo que não se repetirão nesta Secção.

VI – BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ Akbari, A., Amini, M., Tarassoli, A., Sis, B. E., Ghasemian, N., Jabbari, E., *NANOSO*, **2018**, 14, 19-48.
- ² Zhang, X., Fu, X., Zhang, Y., Zhu, Y., Yang, J., *Catal. Lett.*, **2016**, 146, 945-950.
- ³ Ren, P., Fu, X., Zhang, Y., *Catal. Lett.*, **2017**, 147, 1679-1685.
- ⁴ Mizuno, N., *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis – Design, Reactions e Characterization*, Wiley-VCH, 2009.
- ⁵ Wakaki, T., Oisaki, K., Kanai, M., *Green Chem.*, **2016**, 18, 3681-3683.
- ⁶ Cao, Q., Dornan, L. M., Rogan, L., Hughes, N. L., Muldoon, M. J., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 4524.
- ⁷ Chng, L. L., Erathodiyil, N., Ying, J. Y., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 1825-1837.
- ⁸ Olenin, A. Yu., Mingalev, P. G., Lisichkin, G. V., *Pet. Chem.*, **2018**, 58, 8, 577-592.
- ⁹ Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., *Modern Oxidation of Alcohols Using Environmentally Benign Oxidants in Modern Oxidation Methods*, Bäckvall, J. E. (Ed.), 2ª edição, Wiley-VCH, 2010.
- ¹⁰ Cirminna, R., Pandarus, V., Beland, F., Xu, Y., Pagliaro, M., *Org. Proc. Res. Dev.*, **2015**, 19, 1554-1558.
- ¹¹ Islam, S.M., Paul, S., Roy, A. S., Mondal, P., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, 23, 560-570.
- ¹² Tzouras, N. V., Stamatopoulos, I. K., Papastavrou, A. T., Liori, A., Vougioukalakis, G. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 343, 25-138.
- ¹³ Sheldon, R. A., *Catal. Today*, **2015**, 247, 4-13.
- ¹⁴ Tojo, G., Fernandes, M. I., *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones – A Guide to Current Common Practice*, Springer US, 2006.
- ¹⁵ Steves, J. E., Stahl, S. S., *Cooper-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation em Handbook of Advanced Processes in oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*, Duprez, D., Cavani, F. (Eds.), Imperial College Press, 2014.
- ¹⁶ Parmeggiani, C., Matassini, C., Cardona, F., *Green Chem.*, **2017**, 19, 2030-2050.
- ¹⁷ Mangin, F., Prinsen, P., Yepez, A., Gilani, M. R. H. S., Xu, G., Len, C., Luque, R., *Catal. Commun.*, **2018**, 104, 67-70.
- ¹⁸ Santens, R. A., *Modern Heterogeneous Catalysis – An introduction*, Wiley-VCH, 2017.
- ¹⁹ Parmeggiani, C., Cardona, F., *Green Chem.*, **2012**, 14, 547.
- ²⁰ Tzouras, N. V., Stamatopoulos, I. K., Papastavrou, A. T., Liori, A., Vougioukalakis, G. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 343, 25-138.
- ²¹ Mangin, F., Prinsen, P., Yepez, A., Gilani, M. R. H. S., Xu, G., Len, C., Luque, R., *Catal. Commun.*, **2018**, 104, 67-70

- ²² Ranade, V.V., Joshi, S. S., *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals in Catalysis and Catalytic Processes*, Ranade, V.V., Joshi, S. S. (Eds.), Elsevier, 2016.
- ²³ Richard, E. B.-, Védrine, J.C., *Tech. Ingénieur*, **2013**, 1215, 1-30.
- ²⁴ Molnár, Á., Papp, A., *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 349, 1-65.
- ²⁵ Ali, M. E., Rahman, M. M., Sarkar, S. M., Hamid, S. B. A., *J. Nanomater.*, **2014**, 1-23.
- ²⁶ 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., *Adv. Organomet. Chem.*, **2015**, 63, 91-174.
- ²⁷ Gurmman, B., Cantillo, D., Kappe, C. O., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 6688-6728.
- ²⁸ Akbari, A., Amini, M., Tarassoli, A., Sis, B. E.-, Ghasemian, N., Jabbari, E., *NANOSO*, **2018**, 14, 19-48.
- ²⁹ Zhang, Z., Zheng, T., Li, X., Xu, J., Zeng, H., *Part. Part. Syst. Charact.*, **2016**, 33, 457-472.
- ³⁰ Wang, H., Zhuang, J., Velado, D., Wei, Z., Matsui, H., Zhou, S., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2015**, 7, 27703-27712.
- ³¹ Han, M., Zhu, S., Lu, S., Song, Y., Feng, T., Tao, S., Liu, J., Yang, B., *Nano Today*, **2018**, 19, 201-218.
- ³² Ameta, R., Ameta, S. C., *Photocatalysis – Principles and Applications*, CRC Press, 2017.
- ³³ Colmenares, J. C., Xu, Y.- J., Yuan, L., *Heterogeneous Photocatalysis - Green Chemistry and Sustainable Technology*, Springer, 2016.
- ³⁴ Li, H., Liu, R., Lian, S., Liu, Y., Huang, H., Kang, Z., *Nanoscale*, **2013**, 5, 3289-3297.
- ³⁵ Ye, X., Johnson, M. D., Diao, T., Yates, M. H., Stahl, S. S., *Green Chem.*, **2010**, 12, 1180-1186.
- ³⁶ Cirminna, R., Pagliaro, M., *Org. Process Res. Dev.*, **2013**, 17, 1479-1484.
- ³⁷ Scarso, A., Strukul, G., *Sustainability Trends in Homogeneous Catalytic Oxidations em Handbook of Advanced Processes in oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*, Duprez, D., Cavani, F. (Eds.), Imperial College Press, 2014.
- ³⁸ Unver, H., Kani, I., *J. Chem. Sci.*, **2018**, 130, 1-9.
- ³⁹ Mlochowski, J., Czoch, W. P.-, Ottlik, M. P.-, Mlochowska, H. W.-, *The Open Cat. J.*, **2011**, 4, 54-82.
- ⁴⁰ Baig, R. B. N., Varma, R. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1559-1584.
- ⁴¹ Gangrade, D., Lad, S. D., Mehta, A. L., *Int. J. Res. Pharm. Sci.*, **2015**, 5, 37-42.
- ⁴² Reich, M., Vasconcelos, P. M., *Elements*, **2015**, 11, 305-310.
- ⁴³ Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., *Modern Oxidation of Alcohols Using Environmentally Benign Oxidants in Modern Oxidation Methods*, Bäckvall, J. E. (Ed.), 2^a edição, Wiley-VCH, 2010.
- ⁴⁴ Liu, F., Wang, H., Sapi, A., Tatsumi, H., Zhrebetsky, D., Han, H-L., Carl, L. M., Somorjai, G. A., *Catalysts*, **2018**, 8, 226.
- ⁴⁵ Lloyd, L., *Handbook of Industrial Catalysts – Fundamental and Applied Catalysts*, Springer, 2011.
- ⁴⁶ Ye, X., Johnson, M. D., Diao, T., Yates, M. H., Stahl, S. S., *Green Chem.*, **2010**, 12, 1180-1186.
- ⁴⁷ McCan, S.D., Stahl, S. S., *Acc Green Chem. Res.*, **2015**, 48, 1756-1766.
- ⁴⁸ Védrine, J. C., *Catalysis*, **2016**, 6, 1-26.

-
- ⁴⁹ Staml, S. S., Labinger, J. A., Bercaw, J. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2180-2192.
- ⁵⁰ W.-Mtochowska, H., *Arkivoc*, **2017**, 2, 12-58.
- ⁵¹ Sivaramakrishna, A., Suman, P., Goud, E. V., Janardan, S., Sravani, C., Yadav, C. S., Clayton, H. S., *Res. and Rev. in Mat. Sci. and Chem.*, **2012**, 1, 75-103.
- ⁵² Dai, C., Zhang, J., Huang, C., Lei, Z., *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 6929-6983.
- ⁵³ Nesterov, D. S., Nesterova, O. V., Pombeiro, A. J. L., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 355, 199-222.
- ⁵⁴ Tinge, J. T., *Cyclohexane Oxidation: History of Transition from Catalyzed to Noncatalyzed in Liquid Phase Aerobic Catalysis*, Stahl, S. S., Alsters, P. L. (Eds.), Wiley-VCH, 2016.
- ⁵⁵ Baker, S. N., Baker, G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6726-6744.
- ⁵⁶ Wang, R., Lu, K. Q., Tang, Z. R., Xu, Y. J., *J. Mater. Chem A*, **2017**, 5, 3717-3734.
- ⁵⁷ Baptista, F. R., Belhout, S. A., Giordani, S., Quinn, S. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 4433-4453.
- ⁵⁸ Gao, J., Zhu, M., Huang, H., Liu, Y., Kang, Z., *Inorg. Chem. Front.*, **2017**, 4, 1963-1986.
- ⁵⁹ Sharma, S., Umar, A., Sood, S., Mehta, S. K., Kansal, S. K., *J. Alloys Compd.*, **2018**, 748, 818-853.
- ⁶⁰ Jelinek, R., *Carbon Quantum dots – Synthesis, Properties and Applications in Carbon Nanostructures*, Springer, 2017.
- ⁶¹ Zhao, P., Zhu, L., *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 5401-5406.
- ⁶² Das, R., Bandyopadhyay, R., Pramanik, P., *Mater. Today Chem.*, **2018**, 8, 96-109.
- ⁶³ Sun, Y. -P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., Mezziani, M. J., HUarruff, B. A., Wang, X., Wang, H., Luo, P. G., Yang, H., Kose, M. E., Chen, B., Veca, L. M., Xie, S. -Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7756.
- ⁶⁴ Tuerhong, M., Yang, X., X. -B., Y., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2017**, 45, 139-150.
- ⁶⁵ Shen, L. M., Liu, J., *Talanta*, **2016**, 156-157, 245-256.
- ⁶⁶ Sun, Z., Li, X., Wu, Y., Wei, C., Zeng, H., *New J. Chem.*, **2018**, 42, 4603-4611.
- ⁶⁷ Yu, H., Zhao, Y., Zhou, C., Shang, L., Peng, Y., Cao, Y., Wu, L. Z., Tung, C. H., Zhang, T., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 3344-3351.
- ⁶⁸ Yang, Z. C., Wang, M., Yong, A. M., Wong, S. Y., Zhang, X. H., Tan, H., Chang, A. Y., Li, X., Wang, J., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11615.
- ⁶⁹ Wang, L., Zhu, S. J., Wang, H. Y., Wang, Y. F., Hao, Y. W., Zhang, J. H., Chen, Q. D., Zhang, Y. L., Han, W., Yang, B., Sun, H. B., *Adv. Opt. Mater.*, **2013**, 1, 264.
- ⁷⁰ Ye, J., Ni, K., Liu, J., Chen, G., Ikram, M., Zhu, Y., *Chem. Cat. Chem.*, **2018**, 10, 259-265.
- ⁷¹ Okpala, C. C., *Int. J. Eng. Res. Dev.*, **2013**, 8, 17-23.
- ⁷² Ortega-Liebana, M. C., Hueso, J. L., Ferdousi, S., Yeung, K. L., Santamaria, J., *Diamond Relat. Mater.*, **2016**, 65, 176-182.
- ⁷³ Yu, H. J., Zhao, Y. F., Zhou, C., Shang, L., Peng, Y., Cao, Y. H., Wu, L. Z., Tunga, C. H., Zhang, T., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 3344.
- ⁷⁴ Zu, F., Yan, F., Bai, Z., Xu, J., Wang, Y., Huang, Y., Zhou, X., *Microchim. Acta*, **2017**, 184, 1899-1914.

- ⁷⁵ Zhang, Y.Q., Ma, D.K., Zhang, Y.G., Chen, W., Huang, S.M., *Nano. Energy.*, **2013**, 2, 545-552.
- ⁷⁶ Ma, Z., Ming, H., Huang, H., Liu, Y., Kang, Z., *New J. Chem.*, **2012**, 36, 861-864.
- ⁷⁷ Tian, J., Leng, Y. H., Zhao, Z. H., Xia, Y., Sang, Y. H., Hao, P., Zhan, J., Li, M. C., Liu, H., *Nano Energy*, **2015**, 11, 419.
- ⁷⁸ Zhang, H. C., Ming, H., Lian, S. Y., Huang, H., Li, H. T., Zhang, L. L., Liu, Y., Kang, Z. H., Lee, S. T., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 10822.
- ⁷⁹ Yu, B. Y., Kwak, S. Y., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 8345.
- ⁸⁰ Yu, H., Zhang, H., Huang, H., Liu, Y., Li, H., Ming, H., Kang, Z., *New J. Chem.*, **2012**, 36, 1031-1035.
- ⁸¹ Li Y., Zhang, B.P., Zhao, J.X., Ge, Z.H., Zhao, X.K., Zou, L., *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 279, 367-373.
- ⁸² Li, H., Liu, R., Liu, Y., Huang, H., Yu, H., Ming, H., Lian, S., Lee, S-T., Kang, Z., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 17470-17475.
- ⁸³ Han, X., Han, Y. Z., Huang, H., Zhang, H. C., Zhang, X., Liu, R. H., Liu, Y., Kang, Z. H., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 10380.
- ⁸⁴ Liu, J., Liu, Y., Liu, N. Y., Han, Y. Z., Zhang, X., Huang, H., Lifshitz, Y., Lee, S. T., Zhong, J., Kang, Z. H., *Science*, **2015**, 347, 970-974.
- ⁸⁵ Ong, W. J., Putri, L. K., Tan, Y. C., *Nano Res.*, **2017**, 10, 1673-1696.
- ⁸⁶ Shi, W. L., Guo, F., Wang, H. B., Huang, H., Liu, Y., Kang, Z. H., *Appl. Catal., B*, **2017**, 219, 36-44.
- ⁸⁷ Liu, R., Huang, H., Li, H., Liu, Y., Zhong, J., Li, Y., Zhang, S., Kang, Z., *ACS Catal.*, **2014**, 4, 328-336.
- ⁸⁸ Liu, T., Dong, J. X., Liu, S. G., Li, N., Lin, S. M., Fan, Y. Z., Lei, J. L., Luo, H. Q., Li, N. B., *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 322, 430-436.
- ⁸⁹ Wu, W. T., Zhan, L. Y., Ohkubo, K., Yamada, Y., Wu, M. B., Fukuzumi, S., *J. Photochem. Photobiol. B*, **2015**, 152, 63-70.
- ⁹⁰ Zhang, H. C., Huang, H., Ming, H., Li, H. T., Zhang, L. L., Liu, Y., Kang, Z. H., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10501-10506.
- ⁹¹ Qin, J., Zeng, H., *Appl. Catal. B.*, **2017**, 209, 161-173.
- ⁹² Duo, F., Wang, Y., Fan, C., Zhang, X., Wang, Y., *J. Alloys Compd.*, **2016**, 685, 34-41.
- ⁹³ Chen, Y., Lu, Q., Yan, X., Mo, Q., Chen, Y., B. Liu, *Nanoscale Res. Lett.*, **2016**, 11, 60, 1-7.
- ⁹⁴ Qu, Z., Wang, J., Tang, J., Shu, X., Liu, X., Zhang, Z., Wang, J., *Mol. Catal.*, **2018**, 445, 1-11.
- ⁹⁵ Zhang, J., Yuan, X., Jiang, L., Wu, Z., Chen, X., Wang, H., Wang, H., Zeng, G., *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 511, 296- 306.
- ⁹⁶ Xie, Z., Feng, Y., Wang, F., Chen, D., Zhang, Q., Zeng, Y., Lv, W., Liu, G., *Appl. Catal. B*, **2018**, 229, 96-104.
- ⁹⁷ He, H., Huang, L., Zhong, Z., Tan, S., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 441, 285-294.
- ⁹⁸ Liu, R., Huang, H., Li, H., Liu, Y., Zhong, J., Li, Y., Zhang, S., Kang, Z., *ACS Catal.*, **2014**, 4, 328-336.

-
- ⁹⁹ Sousa, D. A., Costa, A. I., Alexandre, M. R., Prata, J. V., *Sci. Total Environ.*, **2019**, 647, 1097-1105.
- ¹⁰⁰ Wilkinson, F., Kelly, G. P., *Handbook of Organic Photochemistry*, volume 2, CRC Press, 1989.
- ¹⁰¹ Li, H., He, X., Liu, Y., Huang, H., Lian, S., Lee, S.- T., Kang, Z., *Carbon*, **2011**, 49, 605-609.
- ¹⁰² Chang, I. F., *Electrochromic and Electrochemichromic Materials and Phenomena in Non-emissive Electrooptic Displays*, Kmetz, A. R., Willisen, F. K. (Eds.), Academic Press, 1976.
- ¹⁰³ Kumar, H., Rani, R., *Phys. Astron.*, **2013**, 14, 26-36.
- ¹⁰⁴ Schilling, W., Riemer D., Zhang, Y., Hatami, N., Das, S., *ACS Catal.*, **2018**, 8, 5425-5430.
- ¹⁰⁵ Perrin, D., Armarego, W. L. F., Perrin, D. R., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª edição, Pergamon Press, 1988.

VII – Anexos

Anexo 1

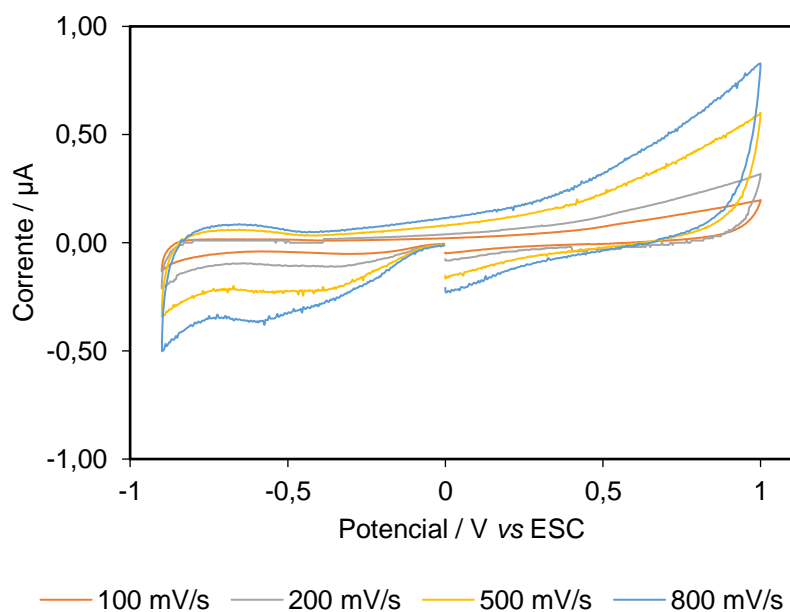


Figura VII.1 - Voltamogramas cíclicos de NPCs (0,2 M de KNO₃ em água ultrapura), iniciado por varrimento catódico, com diferentes velocidades de varrimento (100, 200, 500, 800 mV/s).

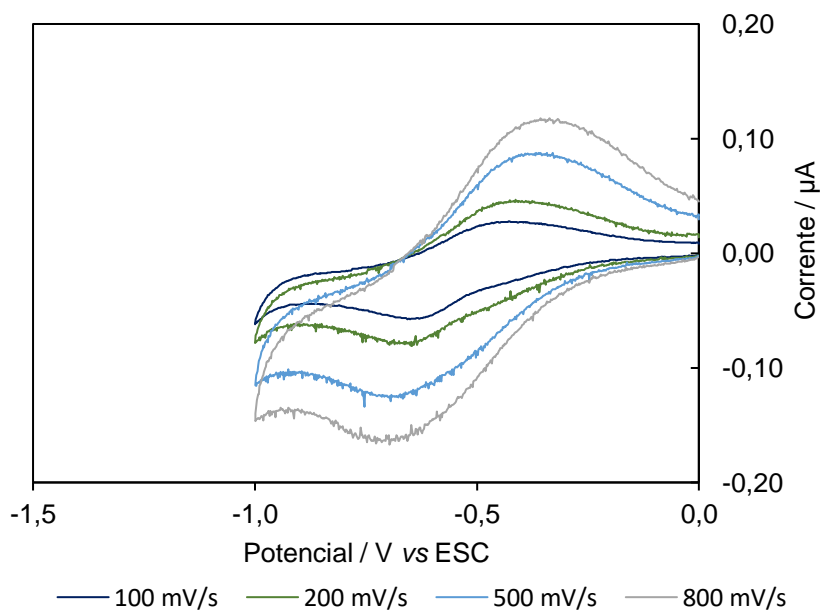


Figura VII.2 - Voltamogramas cíclicos de NPCs (0,2 M de [tBu₄N][BF₄] em DMF), iniciado por varrimento catódico, com diferentes velocidades de varrimento (100, 200, 500, 800 mV/s).