INSTITUTO POLITÉCNICO DE LISBOA
ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ÁLCOOIS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DOPADAS COM COBALTO E TITANATOS MODIFICADOS COM PONTOS DE CARBONO

Por

Sofia Santos Cunha Alves

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Professor Doutor António Jorge Silvestre

Júri:

Presidente: Doutor Jaime Puna

Arguente: Doutora Elisabete Alegria

Vogal: Doutora Luísa Martins

Lisboa

Dezembro 2019

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ÁLCOOIS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DOPADAS COM COBALTO E TITANATOS MODIFICADOS COM PONTOS DE CARBONO

Por

Sofia Santos Cunha Alves

Orientadores:

Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Professor Doutor António Jorge Silvestre

Júri:

Presidente: Doutor Jaime Puna

Arguente: Doutora Elisabete Alegria

Vogal: Doutora Luísa Margarida Martins

Lisboa

Dezembro 2019

Agradecimentos

Com a chegada do final desta etapa gostaria de agradecer a todas as pessoas que ao longo do trabalho realizado nesta dissertação deram apoio e o seu contributo.

Primeiramente gostaria de agradecer à minha orientadora Doutora Luísa Margarida Martins pela paciência, dedicação, disponibilidade e incentivo que foram cruciais para a realização deste trabalho.

Ao orientador Doutor António Jorge Silvestre expresso o meu agradecimento pelo apoio, entusiasmo e orientação ao longo do trabalho realizado.

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

Agradeço ao Doutor José Virgílio Prata, Doutora Olinda Coelho Monteiro, Doutora Beatriz Barrocas e colega Diogo Alves que estiveram envolvidos na síntese dos nanomateriais utilizados neste estudo como catalisadores.

Agradecer à Doutora Ana Paula Ribeiro, do Instituto Superior Técnico pelo auxílio e disponibilidade na síntese dos nanomateriais utilizados e pela realização dos ensaios assistidos por sonda ultrassónica.

À Doutora Elisabete Alegria, agradeço o meu agradecimento pelo apoio, disponibilidade e bom ambiente de trabalho.

À Doutora Paula Robalo e Doutora Catarina Sousa pela disponibilidade, apoio, atenção e bom ambiente de trabalho no Laboratório de Química Inorgânica.

Aos meus colegas, Jéssica Cruz, Luís Correia, Soraia Gil, Manuel Verganista, Mohamed Mostafa e Hugo Lapa pelo incentivo, ajuda disponibilidade e bom ambiente de trabalho.

À minha família especialmente a minha mãe, Glória Santos e à minha avó Dulce Saraiva por todo o apoio incondicional, preocupação, motivação e carinho ao longo de todo o percurso académico, sem elas nada poderia ser possível.

A todos os meus amigos envolvidos no meu percurso académico me proporcionaram conselhos, apoio e momentos de felicidade.

Resumo

Este trabalho exibe nanotubos de titanatos (TNTs), titanatos modificados com pontos de carbono (TNT_C_dots), nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$) e nanocompósitos de $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ suportados em grafite/celulose como potenciais catalisadores com interesse industrial em reações orgânicas, mais especificamente oxidação química de álcool benzílico. Os nanomateriais TNTs e TNT_C_dots também foram testados nas reações de oxidação química que utilizam como substrato o 1-feniletanol.

Foi efetuado o estudo catalítico onde foi analisado a variação de diversos parâmetros experimentais como a temperatura, quantidade de catalisador, tipo de oxidante, tempo de reação, aditivo, entre outros.

Foram ainda realizados ensaios relativos a oxidação química utilizando método de aquecimento convencional e métodos alternativos como banho de ultrassons, sonda ultrassónica e micro-ondas.

De modo a compreender a atividade e a sua alteração ao longo das reações químicas os catalisadores foram analisados e caracterizados anteriormente e posteriormente às reações catalíticas por espetroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR).

Na reação de oxidação de álcool benzílico, as nanopartículas com maior dopagem de cobalto (10%) apresentam um valor superior de rendimento (29.2%) no ensaio a temperatura ambiente, mostrando-se como o catalisador mais eficiente para as nanopartículas testadas. No caso dos nanotubos de titanatos, o que demonstrou maior atividade catalítica foram os nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (49.1%). Relativamente aos nanocompósitos, os que contêm o metal níquel, em especial os suportados em grafite, apresentam-se mais ativos (70.1%).

Para a reação de oxidação do 1-feniletanol, os nanotubos de titanatos (TNT_160) apresentam um valor de rendimento de 98.9%, sendo considerados os com maior atividade nesta reação.

Palavras chave: nanotubos de titanatos (TNTs); nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT_C_dots); nanopartículas de TiO_2 dopadas com cobalto; nanocompósitos de ferrite; oxidação do álcool benzílico; oxidação do 1-feniletanol.

Abstract

These work shows titanate nanotubes (TNTs), titanate modified with carbon dots (TNT_C_dots) and cobalt-doped titanium dioxide nanoparticles ($Ti_{1-x}Co_xO_2$), nanocomposites ($CoFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ supported in graphite/cellulose) as potential catalysts with industrial interest in organic reactions, specifically chemical oxidation of benzyl alcohol. TNTs and TNT_C_dots were also tested as catalysts in the oxidation using 1-phenylethanol as substrate.

A catalytic study was performed by analyzing the variation of several experimental parameters such as temperature, amount of catalyst, type of oxidant, time of reaction, additive, among others.

Chemical oxidation tests were performed using conventional heating, and alternative methods such as ultrasonic bath, ultrasonic probe and microwave.

In order to understand the activity and alteration along the chemical reactions the compounds were analyzed and characterized before and after the catalytic reactions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

In benzyl alcohol oxidation reaction, the nanoparticles doped with cobalt (10%) tested in room temperature have a higher yield value (29.2%). Titanate nanotubes modified with carbon dots (TNT_C_dots) showed a yield of 49.1%. For nanocomposites, those containing nickel, especially those supported in graphite, are more active (70.1%).

For the 1-phenylethanol oxidation reaction, titanate nanotubes modified with carbon dots (TNT_C_dots) have a yield of 98.9%, considered the most active.

Keywords: titanate nanotubes (TNTs); titanate nanotubes modified with carbon dots (TNT_C_dots); TiO_2 nanoparticles doped with cobalt; ferrite nanocomposites; oxidation of benzyl alcohol; oxidation of 1-phenilethanol.

Divulgação Científica

No âmbito da tese de mestrado, foram apresentadas as seguintes comunicações por póster:

Alves, S., Martins, L. M. D. R. S., Silvestre, A. J., "Co-doped TiO_2 nanoparticles and titanate nanotubes as catalysts for the benzyl alcohol oxidation", 6º Fórum de Engenharia Química e Biológica, Lisboa, 7 e 8 de Maio de 2019.

Alves, S., Barrocas, B., Martins, L. M. D. R. S., Monteiro, O. C., Prata, J. V., Silvestre, A. J., "Alcohols oxidation catalyzed by Co-doped TiO_2 nanoparticles and titanate nanotubes", 4º Encontro do Colégio de Química da ULisboa, Lisboa, 16 a 19 de Julho de 2019.

Glossário e Abreviaturas

ca.	do Latim *circa*, quantidade aproximada,
e.g.	do Latim *exempli gratia*, por exemplo
et al	do Latim *et alia*, referência a outras pessoas
FTIR	espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GC	cromatografia gasosa do (inglês *gas chromatography*)
m.r.	mistura reacional
MW	irradiação micro-ondas (do inglês *microwave irradiation*)
rpm	rotações por minuto
t.a.	temperatura ambiente (~25ºC)
TBHP	hidropéroxido de *terc*-butilo
TEMPO	2,2,6,6- tetrametilpiperidinil-1-oxilo
TNTs	nanotubos de titanatos (do inglês *titanate nanotubes*)
TOF	*turnover frequency*
TON	*turnover number*
u.a.	unidades arbitrárias
US	irradiação ultrassónica (do inglês *ultrassonic irradiation*)
UV	irradiação ultravioleta (do inglês *ultraviolet irradiation*)
v	frequência
vide	do Latim, ver
vs	versus

ÍNDICE

Agradecimentos i
Resumo iii
Abstract v
Divulgação Científica vii
Glossário e Abreviaturas viii
ÍNDICE DE FIGURAS xi
ÍNDICE DE TABELAS xv
I. INTRODUÇÃO 1
I.1. PREÂMBULO 2
I.2. Desenvolvimento de Síntese Química Sustentável 3
I.2.1. Métodos de aquecimento não convencionais 3
I.2.1.1. Radiação Ultrassónica (US) 3
I.1.1.1. Radiação de Micro-ondas (MW) 5
I.3. Oxidação de álcoois 8
I.4. Nanomateriais 12
I.4.1. Nanoestruturas de óxido de titânio (TiO_2) 12
I.4.2. Nanopartículas de TiO_2 dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$) 13
I.4.3. Nanotubos de titanatos (TNTs) e nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT/C-dots) 13
I.4.4. Estrutura cristalina e composição química dos TNTs 14
I.4.5. Nanocompósitos de MFe_2O_4 (M= Co, Ni) com grafite/celulose 15
II. RESULTADOS E DISCUSSÃO 19
II.1. PREÂMBULO 20
II.2. Caracterização estrutural dos nanomateriais por FTIR 21
II.3. Atividade catalítica dos nanomateriais na reação de oxidação do álcool benzílico 29
II.3.1. Oxidação catalítica do álcool benzílico assistida por aquecimento convencional 30
II.3.1.1. Estudo do efeito da temperatura 31
II.3.1.2. Estudo da variação do agente oxidante 35
II.3.1.3. Estudo da variação da quantidade de oxidante 38
II.3.1.4. Estudo da variação da quantidade de catalisador 41
II.3.1.5. Estudo do efeito da presença/ausência de solvente 44
II.3.1.6. Estudo do efeito da presença de aditivo (TEMPO) 47
II.3.1.7. Estudo da variação do tempo reacional 49
II.3.2. Estudo do comportamento da reação realizada em Banho de Ultrassons 54

II.3.3. Estudo do comportamento de reação assistida por Sonda Ultrassónica 56
II.3.4. Estudo do comportamento da reação assistida por Micro-ondas..... 57
II.3.5. Comparação das diversas técnicas utilizadas 58
II.3.6. Reciclagem dos catalisadores 60
II.3.7. Reação de oxidação na presença de difenilamina ($(C_6H_5)_2NH$)..... 65
II.4. Atividade catalítica dos nanomateriais na reação do 1-feniletanol..... 67
II.4.1. Oxidação catalítica do 1-feniletanol assistida por aquecimento convencional 68
II.4.1.1. Estudo do efeito da temperatura..... 69
II.4.1.2. Estudo do tempo reacional..... 70
II.4.1.3. Estudo da presença/ausência de solvente..... 71
II.4.1.4. Estudo do agente oxidante 72
II.4.1.5. Estudo da variação da quantidade de oxidante 73
II.4.1.6. Estudo da variação da quantidade de catalisador..... 74
II.4.2. Oxidação catalítica do 1-feniletanol assistida por radiação ultrassónica (banho de ultrassons) 75
II.4.3. Comparação das técnicas de aquecimento..... 76
III. PARTE EXPERIMENTAL 78
III.1. PREÂMBULO..... 79
III.2. Reagentes e Equipamentos..... 80
III.2.1. Reagentes 80
III.2.2. Equipamentos..... 80
III.3. Ensaios de oxidação química 82
III.3.1. Ensaios à temperatura ambiente..... 82
III.3.2. Ensaios assistidos sob aquecimento convencional..... 82
III.3.3. Ensaios assistidos por radiação Micro-ondas..... 82
III.3.4. Ensaios realizados em banho de Ultrassons..... 83
III.3.5. Ensaios assistidos por Sonda Ultrassónica..... 83
IV. CONCLUSÕES 84
V. PERPECTIVAS FUTURAS..... 86
VI. BIBLIOGRAFIA 88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.2.1. Representação gráfica da energia de ativação para uma reação na presença e ausência de catalisador. Adaptado da referência. 3
Figura I.2.2. Crescimento de bolha ao longo dos vários ciclos e implosão no líquido que se encontra assistido por radiação de ultrassons. Adaptado da referência. 4
Figura I.2.3. Figura comparativa de distribuição de calor numa amostra dielétrica (a) aquecimento por micro-ondas (b) aquecimento convencional. Adaptado da referência. 5
Figura I.2.4. Mecanismos de aquecimento por micro-ondas, (a) polarização dipolar, (b) condução iónica. Adaptado da referência. 6
Figura I.3.1. Oxidação de álcool primário (a) e de álcool secundário (b).....8
Figura I.3.2. Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e ácido benzóico. 9
Figura I.3.3. Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona. 10
Figura I.3.4. Análise de mercado de acetofenona, 2016-2021, adaptado da referência. 11
Figura I.3.5. Diferentes configurações cristalinas do óxido de titânio (rutilo, broquite e anatase). Figura adaptada da referência. 12
Figura I.3.6. Representação da estrutura cristalográfica (a) $Na_2Ti_3O_7$ e (b) $H_2Ti_3O_7$. Adaptada da referência. 15
Figura I.3.7. Representação esquemática de $NiFe_2O_4$ do tipo espinela inversa. Adaptado da referência. 16
Figura II.2.1. Espetros de FTIR dos TNT_200 (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação. 21
Figura II.2.2. Espetro de FTIR dos TNT_160 (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação. 22
Figura II.2.3. Espetro de FTIR dos nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT_C_dots) (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação. 23
Figura II.2.4. Espetro de FTIR (KBr) das nanopartículas TiO_2 (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação. 24
Figura II.2.5. Espetro de FTIR (KBr) das nanopartículas $TiCo_{8\%}O_2$ (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação. 25
Figura II.2.6. Espetro de FTIR (KBr) das nanopartículas $TiCo_{10\%}O_2$ (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação. 26

Figura II.2.7. Espetro de FTIR para os nanocompósitos (A) $CoFe_2O_4$ em suporte de celulose, (B) $NiFe_2O_4$ em suporte de celulose, (C) $CoFe_2O_4$ em suporte de grafite e (D) $NiFe_2O_4$ em suporte de grafite. 27

Figura II.3.1. Valores de rendimento total obtidos a diversas temperaturas para os nanotubos (TNTs TNT_C_dots). 31

Figura II.3.2. Valores de seletividade ao benzaldeído obtidas a diversas temperaturas para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 32

Figura II.3.3. Valores de rendimento total obtidos a diversas temperaturas para as nanopartículas de $Ti_{1-x}Co_xO_2$. 32

Figura II.3.4. Valores de seletividade ao benzaldeído obtidas a diversas temperaturas para as nanopartículas de $Ti_{1-x}Co_xO_2$. 33

Figura II.3.5. Valores de rendimento total a diferentes temperaturas para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose. 33

Figura II.3.6. Valores de seletividade ao benzaldeído a diferentes temperaturas para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose. 33

Figura II.3.7. Valores de rendimento total para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas por nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots). 38

Figura II.3.8. Valores de seletividade ao benzaldeído para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas por nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots). 38

Figura II.3.9. Valores de rendimento total para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas pelas nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto. 39

Figura II.3.10. Valores de seletividade ao benzaldeído para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas pelas nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto. 39

Figura II.3.11. Valores de rendimento total para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas por nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose. 40

Figura II.3.12. Valores de seletividade ao benzaldeído para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas por nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose. 40

Figura II.3.13. Valores de rendimento total para diversas quantidades de nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 41

Figura II.3.14. Valores de seletividade ao benzaldeído para diversas quantidades de nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 41
Figura II.3.15. Valores de rendimento total para cada quantidade de catalisador $Ti_{1-x}Co_xO_2$. 42
Figura II.3.16. Valores de seletividade ao benzaldeído para cada quantidade de catalisador $Ti_{1-x}Co_xO_2$.....42
Figura II.3.17. Valores de rendimento total para as diferentes quantidades de nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose.....43
Figura II.3.18. Valores de seletividade ao benzaldeído para as diferentes quantidades de catalisador de nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose. 43
Figura II.3.19. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com TNT_200 na presença e ausência de solvente. 49
Figura II.3.20. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com TNT_160 na presença e ausência de solvente. 50
Figura II.3.21. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com TNT_C_dots na presença e ausência de solvente. 51
Figura II.3.22. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com $TiCo_{8\%}O_2$ na presença e ausência de solvente.....52
Figura II.3.23. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com $TiCo_{10\%}O_2$ na presença e ausência de solvente. 53
Figura II.3.24. Valores de $TOF_{eq.}$ para as reações realizadas por diversas técnicas relativas aos ensaios catalisados por nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots). 58
Figura II.3.25. Valores de $TOF_{eq.}$ para as reações realizadas por diversas técnicas relativas aos ensaios catalisados por nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto. 59
Figura II.3.26. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador TNT_200. 60
Figura II.3.27. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador TNT_160. 61
Figura II.3.28. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador TNT_C_dots. 61
Figura II.3.29. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador TiO_2. 62
Figura II.3.30. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador $TiCo_{8\%}O_2$. 63

Figura II.3.31. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador $TiCo_{10\%}O_2$. 63
Figura II.3.32. Valores de rendimento total para as reações realizadas com difenilamina e na ausência da mesma. 65
Figura II.3.33. Mecanismo proposto para oxidação do álcool benzílico com TBHP (70% aq.). 66
Figura II.4.1. Valores de $TOF_{eq.}$ para as duas técnicas de aquecimento, convencional e banho de ultrassons, para as reações catalisadas pelos nanotubos (TNTs e TNT_C_dots)..... 76
Figura III.2.1. Rampa de aquecimento do forno para as amostras relativas à reação de álcool benzílico. 81
Figura III.2.2. Rampa de aquecimento do forno para as amostras relativas à reação de 1-feniletanol..... 81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.2.1. Vantagens e desvantagens de oxidantes menos prejudiciais ao meio ambiente. .3
Tabela I.2.2. Tabela de solventes comumente utilizados, constantes dielétricas (a 20ºC) e pontos de ebulição. Adaptado das referências. 6
Tabela I.2.3. Princípios de química verde presentes no processo catalítico deste trabalho. 7
Tabela II.3.1. Condições experimentais e respetivos resultados obtidos nas reações de oxidação com nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) 35
Tabela II.3.2. Condições experimentais e respetivos resultados obtidos para as reações de oxidação para as reações de oxidação com nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$. 36
Tabela II.3.3. Condições experimentais e respetivos resultados obtidos para as reações de oxidação com nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose. 36
Tabela II.3.4. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ausência de solvente para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 44
Tabela II.3.5. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ausência de solvente para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 45
Tabela II.3.6. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ausência de solvente para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ com grafite/ celulose. 46
Tabela II.3.7. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ausência de aditivo para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 47
Tabela II.3.8. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ausência de aditivo para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 48
Tabela II.3.9. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ausência solvente realizados em banho de ultrassons para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 54
Tabela II.3.10. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ausência de solvente realizados em banho de ultrassons para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 55
Tabela II.3.11. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ausência de solvente realizados em banho de ultrassons para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose. 55
Tabela II.3.12. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação assistidas por sonda ultrassónica para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) [(a)] 56

Tabela II.3.13. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação assistidas por sonda ultrassónica para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 56
Tabela II.3.14. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação assistidas por micro-ondas para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 57
Tabela II.3.15. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação assistidas por micro-ondas para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$. 57
Tabela II.4.1. Condições experimentais e resultados obtidos nas reações de oxidação a diferentes temperaturas para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 69
Tabela II.4.2. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação com duração de 5 e 24h para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots)..... 70
Tabela II.4.3. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença/ ausência para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 71
Tabela II.4.4. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação com agentes oxidantes diferentes para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 72
Tabela II.4.5. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação com quantidades de oxidante diferentes para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots). 73
Tabela II.4.6. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação com diferentes quantidades de catalisador (TNTs e TNT_C_dots). 74
Tabela II.4.7. Condições experimentais para as reações de oxidação na presença/ ausência de solvente para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots)..... 75

I. INTRODUÇÃO

I.1. PREÂMBULO

Face à crescente preocupação com o impacto da indústria química no meio ambiente, têm surgido progressivamente desenvolvimentos de processos mais sustentáveis e ecológicos pela aplicação da química verde e dos seus princípios. A procura de sistemas catalíticos, de preferência heterogéneos, com elevada eficiência atómica, bem como a utilização de oxidantes ambientalmente aceites, tem sido considerada uma possível abordagem ecológica.

O desenvolvimento de nanomateriais como catalisadores tem apresentado um papel fundamental no desenvolvimento de processos catalíticos, devido às suas vantajosas características.

No presente trabalho será explorada a utilização de nanomateriais de titanatos (nanotubos de titanatos, nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono), nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$), e nanocompósitos ($NiFe_2O_4$ com suporte de grafite/ celulose, $CoFe_2O_4$ com suporte de grafite/celulose), como catalisadores na oxidação química de álcoois, por métodos convencionais e alternativos, recorrendo a espécies oxidantes ecologicamente aceites.

I.2. Desenvolvimento de Síntese Química Sustentável

A química sustentável poderá ser definida como o desenvolvimento de processos químicos eficazes e mais seguros para o ambiente, integrando, simultaneamente, necessidades económicas e preocupações sociais.[1-6]

Desde 1998, ano em que Paul T. Anastas estabeleceu os 12 Princípios da Química Verde[1,7-9], têm sido criadas linhas de investigação científica e de implementação de processos químicos na indústria, conducentes a sínteses ambientalmente benignas. Assim, a química verde (*design* de produtos e processos químicos que reduzam ou eliminem o uso e produção de substâncias perigosas[2,3,6]) constitui uma forma de promover a química sustentável.

Das várias estratégias que poderão ser definidas para promover a sustentabilidade de um processo químico, evidencia-se o desenvolvimento de novos métodos de síntese recorrendo a *i)* processos catalíticos, *ii)* reagentes de baixo custo e impacto ambiental e *iii)* utilização de técnicas que permitam uma melhoria da eficiência energética.

Os processos catalíticos são fundamentais na maioria dos processos químicos industriais, na produção de *commodities*, produtos de química fina, farmacêuticos e inclusive em tecnologias de redução de poluição. A presença de uma pequena quantidade de catalisador reduz a energia de ativação (energia necessária para se iniciar a reação), figura I.2.1. [10, 11]

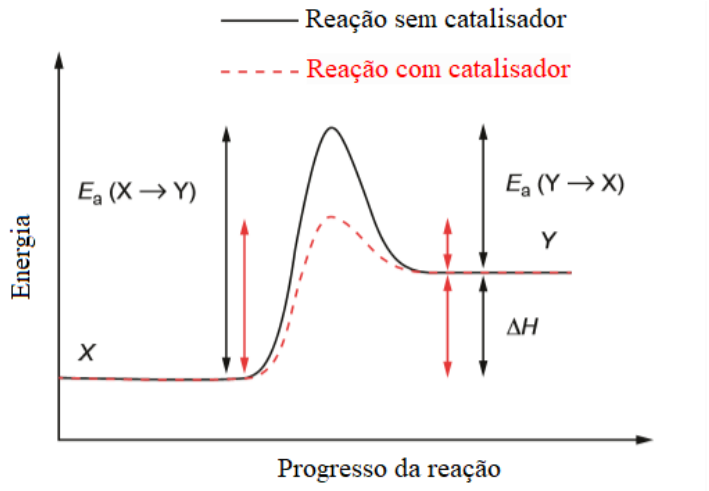


Figura I.2.1. Representação gráfica da energia de ativação para uma reação na presença e ausência de catalisador. Adaptado da referência. [11]

Assim, o intuito da utilização de processos catalíticos é aumentar a eficiência das reações, conduzindo a uma elevada seletividade, utilizando solventes com baixa toxicidade (ou eliminando a necessidade de solventes), minimizando resíduos e custos, isto é, obter processos mais sustentáveis.[12,13] Os processos catalíticos podem ser classificados como homogéneos ou heterogéneos.

Na catálise homogénea tanto os reagentes como o catalisador (geralmente complexos metálicos solúveis[14]) encontram-se na mesma fase. Apresenta como vantagens o facto de todos os locais catalíticos se encontrarem acessíveis, elevada seletividade e atividade catalítica. No entanto, apresenta também desvantagens como baixa estabilidade, difícil separação e reutilização do catalisador.[11,15,16]

A catálise heterogénea define-se quando os reagentes e o catalisador se encontram em fases diferentes. Apresenta como vantagens a fácil separação do catalisador (possibilidade de reciclagem), elevada estabilidade e facilidade de preparação e manuseamento. No entanto, apresenta baixa atividade e seletividade em processos de síntese mais complexos como produtos quirais e uma difícil otimização dos catalisadores.[11,17] O catalisador heterogéneo é em geral constituído por um material ativo (metal, complexo metálico, óxido metálico) que pode, ou não, encontrar-se disperso num suporte.[11]

Os nanomateriais têm sido cada vez mais aplicados em processos catalíticos pelas vantagens intrínsecas como, elevada área superficial, baixo custo de síntese, versatilidade química da sua superfície e das interações entre o catalisador e o seu suporte.[18]

O presente trabalho focou-se em processos catalíticos heterogéneos, tendo sido estudada a atividade catalítica de vários nanomateriais: nanotubos de titanatos, nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono, nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) dopadas com cobalto e nanocompósitos de $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ suportados em grafite/celulose.

O oxidante é um dos reagentes fundamentais nas reações de oxidação e a sua disponibilidade é vasta. Sendo o reagente presente em maior quantidade nas reações efetuadas neste trabalho, torna-se necessário compreender o seu impacto ambiental. Salientam-se três oxidantes considerados menos prejudiciais ao meio ambiente: oxigénio molecular (O_2), peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e o hidropéroxido de *terc*-butilo ($C_4H_{10}O_2$; TBHP).[17,19] As vantagens/desvantagens da sua utilização apresentam-se na tabela I.2.1..

Tabela I.2.1. Vantagens e desvantagens de oxidantes menos prejudiciais ao meio ambiente.

Oxidantes	Vantagens	Desvantagens
Oxigénio molecular (O_2)	Mais barato; sempre disponível; único subproduto gerado é água (fator E=0)* [17]	Exige grande nível de segurança (em contacto com compostos voláteis e inflamáveis existe o risco de explosão). [17]
Peróxido de hidrogénio (H_2O_2)	Manuseamento fácil; relativamente barato; único subproduto é água (fator E=0); contém até 47.0 % de oxigénio ativo). [20,21]	Oxidações catalisadas por metais leva a decomposição do oxidante sendo necessário uso em excesso; água é o produto mais favorecido termodinamicamente.[19]
Hidropéroxido de *terc*-butilo (TBHP)	Elevada estabilidade térmica; seguro de manusear; baixo custo; subprodutos facilmente removido por destilação. [21,22]	Contém apenas 17.8% de oxigénio ativo. [21]

*fator E relaciona-se com o 1º princípio da química verde e considera a quantidade de resíduos produzidos num processo, comparativamente à quantidade de produtos úteis obtidos.

No presente trabalho foram utilizados o peróxido de hidrogénio (H_2O_2 (30% aq.)) e o hidropéroxido de *terc*-butilo (TBHP (70% aq.)), sendo ambos ambientalmente aceites.

I.2.1. Métodos de aquecimento não convencionais

Cada vez mais, existe um grande interesse do ponto de vista industrial na utilização de técnicas que permitam uma melhor eficiência energética. Estes métodos são considerados não convencionais ou não clássicos, como por exemplo a utilização de radiação de micro-ondas ou a radiação ultrassónica, que visam cumprir os objetivos da química verde. [23]

I.2.1.1. Radiação Ultrassónica (US)

A aplicação da radiação ultrassónica em síntese orgânica surgiu no final da década de 80.[24] Desde então tem sido utilizada não só na síntese de produtos orgânicos variados (acilos, aldeídos, amidas, aminas, ésteres entre outros) como também na preparação de nanocompósitos, nanotubos, materiais mesoporosos e na síntese de catalisadores.[23,25]

Torna-se fundamental compreender como é que esta técnica ativa quimicamente uma reação, fenómeno designado por cavitação. A cavitação ultrassónica é um processo físico, que leva à formação de cavidades (bolha de gases ou vapores) que aumentam e implodem levando à ativação de reações químicas.[23,26]

Podem ser consideradas duas etapas; a primeira é de compressão (pressão positiva) onde os gases são comprimidos no interior da partícula; seguidamente ocorre a segunda etapa denominada de expansão (pressão negativa) onde as bolhas são encaminhadas para fora da partícula. A ocorrência de vários ciclos de compressão e expansão leva ao aumento da cavidade, sendo que esta quando atinge um tamanho considerado crítico implode, libertando energia, como se pode observar na figura I.2.2..[26,27]

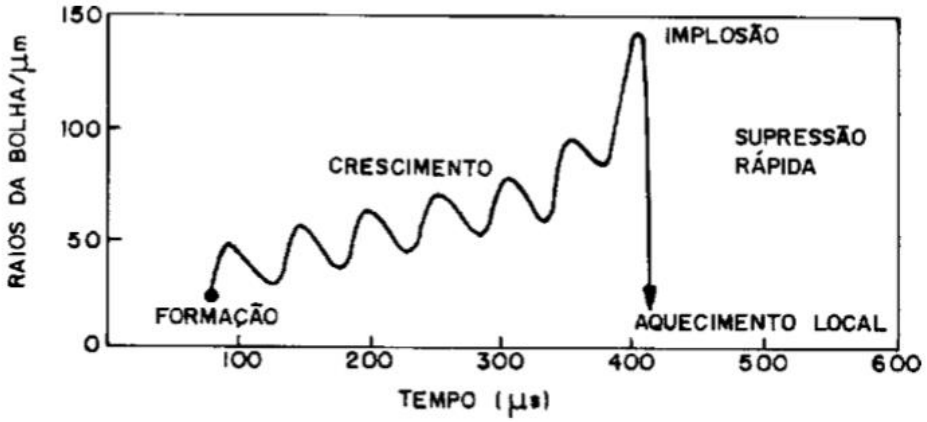


Figura I.2.2. Crescimento de bolha ao longo dos vários ciclos e implosão no líquido que se encontra assistido por radiação de ultrassons. Adaptado da referência. [27]

Tem sido comprovado que a utilização de radiação ultrassónica nalgumas reações acelera a transformação química e melhora o rendimento reacional, podendo ser considerada uma técnica eficaz para uma abordagem mais ecológica e económica (equipamentos relativamente baratos).[24,28]

Um dos parâmetros que afeta diretamente o processo de cavitação é a frequência imposta nos processos de radiação ultrassónica. Para frequências baixas (na ordem dos 20 a 100 kHz) as bolhas sobrevivem menos ciclos, sendo que a elevadas frequências (100 kHz a 2 MHz) as bolhas têm uma duração maior e conseguem acumular maior quantidade de compostos voláteis.[23] A aplicação de radiação ultrassónica pode ocorrer de duas formas distintas, sendo estas direta e indireta, o que as difere é o local de aplicação da mesma.

Banho de ultrassons [23]- Esta técnica de radiação por ultrassons é considerada indireta, pois o recipiente da reação encontra-se imerso num banho (líquido), onde os transdutores estão colocados no fundo do recipiente;

Sonda ultrassónica [23]- A sonda ultrassónica é a técnica considerada direta, pois ocorre a introdução de uma sonda de metal diretamente na mistura reacional.

I.1.1.1. Radiação de Micro-ondas (MW)

Outra técnica grandemente utilizada como alternativa a métodos de aquecimento convencionais é a técnica de radiação de micro-ondas. As radiações de micro-ondas (MW, do inglês *microwave*) são radiações eletromagnéticas que se estendem numa gama de frequências entre 0.3 e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda entre 1 m a 1 mm. O aquecimento por micro-ondas, na síntese química, baseia-se no aquecimento dielétrico eficiente dos componentes da mistura reacional. O calor vai ser gerado no interior da amostra, sendo depois irradiado para fora da mesma, ou seja, modo *in situ*, comparação observada na figura I.2.3..[29,30]

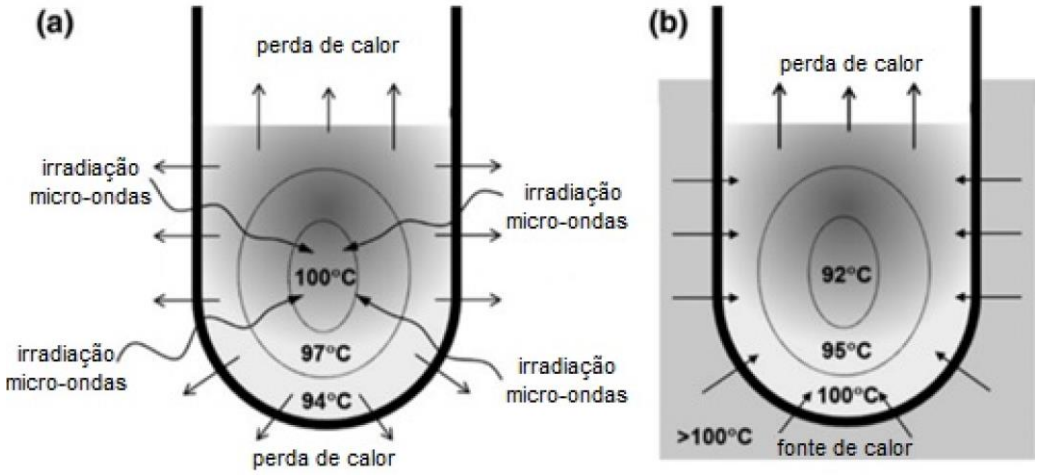


Figura I.2.3. Figura comparativa de distribuição de calor numa amostra dielétrica (a) aquecimento por micro-ondas (b) aquecimento convencional. Adaptado da referência. [31]

A componente elétrica do campo eletromagnético de micro-ondas induz o aquecimento através de dois mecanismos, polarização dipolar e condução iónica, como observado na figura I.2.4..[32]

A polarização dipolar consiste na interação do campo elétrico com os materiais polares envolvidos. Quando expostos à radiação micro-ondas os dipolos presentes alinham-se segundo o vetor do campo elétrico e à medida que este oscila, o campo elétrico dos dipolos realinha-se novamente. Neste processo há perda de energia na forma de calor devido à fricção entre as moléculas e perda dielétrica. A quantidade de calor gerada está diretamente relacionada com a capacidade dos materiais presentes se alinharem com a frequência do campo aplicado. [31,33-35]

O mecanismo de condução iónica consiste na oscilação das partículas com carga presentes na amostra e da sua colisão com os átomos e moléculas vizinhas. Esta colisão gera movimento e agitação, gerando calor.[31]

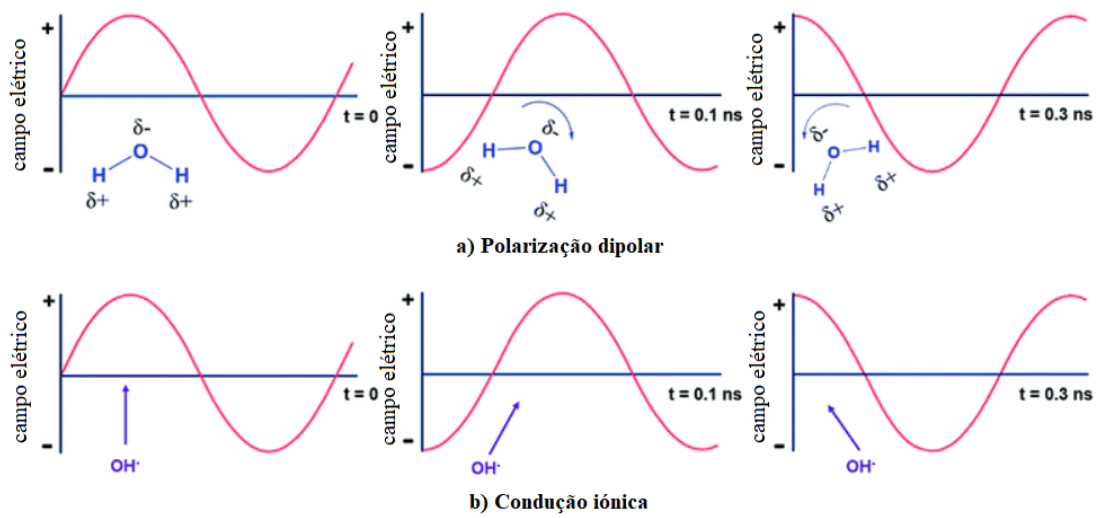


Figura I.2.4. Mecanismos de aquecimento por micro-ondas, (a) polarização dipolar, (b) condução iónica. Adaptado da referência. [35]

O comportamento de uma determinada substância quando sujeita a radiação de micro-ondas depende das suas propriedades dielétricas e neste sentido, o desenvolvimento de uma metodologia assistida por radiação micro-ondas requer uma análise cuidada dos componentes envolvidos (Tabela I.2.2.). O aquecimento ocorre pela transferência direta de energia, aquecendo a substância a uma escala molecular.[31] Geralmente, solventes mais polares têm valores de constantes dielétricas mais elevados, sendo considerados bons solventes. Os restantes componentes da mistura reacional também contribuem para as propriedades dielétricas globais do meio e sendo mais polares, promovem também um aquecimento suficiente por micro-ondas.

Tabela I.2.2. Tabela de solventes comumente utilizados, constantes dielétricas (a 20ºC) e pontos de ebulição. Adaptado das referências.[36-38]

Solventes	Constante dielétrica (ε)	Ponto de ebulição (ºC)
Tolueno (C_7H_8)	2.4	110
Triclorometano ($CHCl_3$)	4.8	61
THF (C_4H_8O)	7.6	66
Diclorometano ($CH_2Cl_{2)}$	9.1	40
DMF (C_3H_7NO)	36.7	153
Acetonitrilo (CH_3CN)	37.5	82
Água (H_2O)	80.1	100

Comparando com o aquecimento por condução gerado por uma fonte de calor externa (banho ou manta de aquecimento) que é lento e ineficiente, dado que depende das correntes de convecção e da condutividade térmica dos vários materiais, a radiação de micro-ondas promove um aquecimento interno mais rápido e eficiente através da interação direta entre a energia de micro-ondas, com os componentes da mistura reacional (solventes, reagentes, catalisadores). Deste modo, enquanto o aquecimento tradicional por condução leva a que a mistura em contato com a parede do vaso reacional seja aquecida primeiro, o aquecimento com radiação de micro-ondas aumenta a temperatura de todo o sistema reacional em simultâneo.[33]

Em comparação com o aquecimento convencional, a utilização da radiação de micro-ondas tem demonstrado promover uma redução drástica dos tempos de reação, um aumento do rendimento e seletividade observados em inúmeras reações químicas, permitindo ainda uma redução, ou mesmo eliminação, em alguns casos, da utilização de solventes perigosos.[39]

No presente trabalho foram tidos em conta os princípios de química verde indicados na tabela I.2.3. de modo a tornar o processo catalítico com menor impacto ambiental. É relevante observar os 12 princípios de química verde como um sistema complexo e interligado, onde a alteração e otimização de um parâmetro num sistema pode implicar a implementação bem-sucedida de um ou mais princípios.[40]

Tabela I.2.3. Princípios de química verde presentes no processo catalítico deste trabalho.[41]

I. Prevenir desperdícios **II.** Economia atómica	Substituição de oxidantes tóxicos por oxidantes limpos como oxigénio molecular (O_2), peróxido de hidrogénio (H_2O_2) ou hidropéroxido de *terc*-butilo (TBHP) leva ao aumento de eficiência atómica e menos subprodutos.[17,42]
III. Síntese menos perigosa	Utilização de catalisadores estáveis, seletivos (que não apresentem metais tóxicos) e que apresentem a possibilidade de serem recuperados facilmente e reciclados. [43,42]
IV. Solventes e auxiliares benignos	Processo de oxidação na ausência de solvente, ou utilização de solventes menos tóxicos e "mais amigos" do ambiente.
VI. Projeto de eficiência energética	Utilização de técnicas como radiação ultrassónica, micro-ondas alternativas aos métodos convencionais.[24,44]
IX. Catálise	Utilização de nanocatalisadores, baseados num metal de transição bastante abundante na crusta terreste.

I.3. Oxidação de álcoois

As reações de oxidação encontram-se entre as reações mais utilizadas e úteis em processos industriais, apresentando um papel crucial na indústria química onde mais de 90% das matérias primas são derivados de hidrocarbonetos (os produtos químicos mais reduzidos no planeta).[45,46] A oxidação química representa cerca de 30% do total de produção da indústria química, sendo considerado o segundo maior processo no fabrico de produtos químicos, seguida das reações de polimerização.[47]

Umas das reações de oxidação mais importantes para a química orgânica e também na indústria química é a reação de oxidação seletiva de álcoois nos seus compostos carbonílicos correspondentes, isto é, aldeídos (para álcoois primários) e cetonas (para álcoois secundários) (Figura I.3.1.). Tanto os aldeídos como as cetonas são considerados versáteis intermediários e percursores importantes em diversas indústrias como a farmacêutica, agroquímica, química-fina e perfumaria. [43,48,49,]

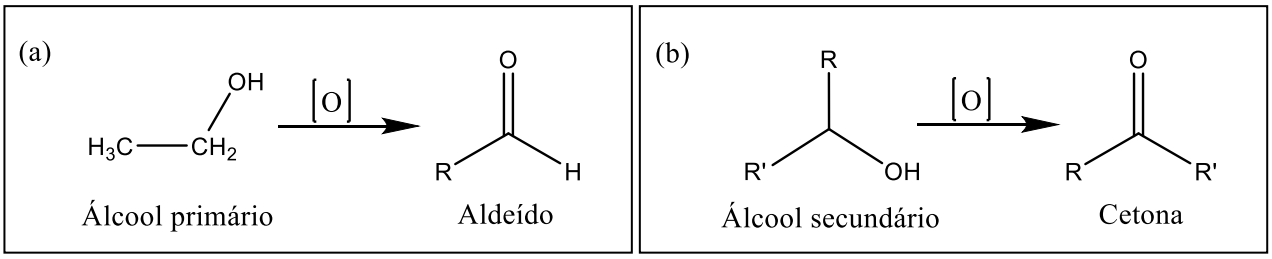


Figura I.3.1. Oxidação de álcool primário (a) e de álcool secundário (b).

A partir da década de 60, começaram a surgir sistemas de oxidação parcial de álcoois que ao longo do tempo foram evoluindo. Os processos com utilização de reagentes de Cr(VI) (levam a quantidades estequiométricas de metais pesados secundários), oxidação de *Swern* (associado a reagentes tóxicos como o cloreto de oxalilo ou cloreto de metileno), oxidação de *Dess-martin* (utilização de iodo hipervalente), oxidação catalítica com 2,2,6,6-tretrametilpiperidinil-1-oxilo (TEMPO) na presença de excesso de hipoclorito de sódio (NaOCl), podem ser considerados métodos convencionais.[50,51,52]

Estes métodos convencionais apresentam grandes desvantagens relacionadas com baixa eficiência atómica, reagentes tóxicos, produtos secundários indesejados, sendo necessária a implementação de sistemas catalíticos mais eficientes e ambientalmente aceites.[52]

Existe muita investigação a ser realizada na procura de sistemas catalíticos que possam executar estas transformações em condições sustentáveis.[45, 48, 51, 53, 54]

Neste trabalho foi estudada a oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído (Figura I.3.2.) como reação modelo para a oxidação de álcoois primários.

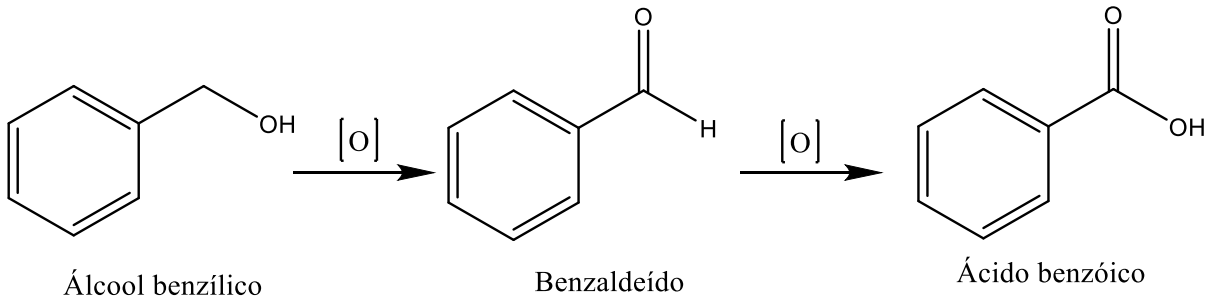


Figura I.3.2. Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e ácido benzóico.

O benzaldeído é um líquido transparente com uma ligeira cor amarelada, com odor a amêndoa e pode ser encontrado de forma natural em diversos caroços de frutos, como o pêssego, damasco, cereja e amêndoa.[55] Este aldeído é uma matéria prima e também um produto de valor acrescentado devido às diversas possibilidades de utilização. Geralmente é classificado em dois tipos de produto: o grau FCC, que é associado a produtos de higiene pessoal e o grau técnico, associado a intermediários farmacêuticos, agroquímicos, corantes, aromas alimentícios entre outros. Este último tipo de produto, técnico, é o mais utilizado tendo sido 68,5% da produção global no ano de 2016.[55-59]

Existem diversos fatores relevantes que podem levar ao aumento da procura de benzaldeído em diversas indústrias no mercado global nos próximos anos. Um deles é o consumo de maior quantidade de agroquímicos de modo ao aumentar a produtividade da terra agrícola (devido ao decréscimo da quantidade de terras disponíveis, consequência de uma rápida urbanização).[55] O benzaldeído é também utilizado como um intermediário no fabrico de diversos produtos farmacêuticos, *e.g*. anti-hipertensivos. Espera-se que o consumo destes fármacos aumente com a mudança no estilo de vida atualmente. [60] Outro fator encontra-se relacionado com um cuidado acentuado em relação à higiene pessoal e no uso de perfumes, levando a um aumento do consumo destes produtos, sendo que no ano de 2018 o uso de 30% de benzaldeído resultou na aplicação em fragrâncias e a aromas.[60]

O preço médio global de benzaldeído têm vido a crescer, tendo em 2012 o valor de 20116 USD/MT e, em 2016, 20191 USD/MT e apresentando um valor de vendas no ano de 2014 de 170 milhões de dólares.[61] Com base nas diversas e extensas aplicações e no preço médio global crescente do benzaldeído, espera-se uma taxa de crescimento global superiora 4% nos próximos 10 anos.[60]

Outro produto que pode ser obtido através da reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído é o ácido benzóico que se forma através da oxidação do benzaldeído.

Apesar de o benzaldeído ser o produto desejado é importante referir que o ácido benzóico também é um produto de valor acrescentado apresentando-se como cristalino e incolor e que pode ser encontrado na sua forma natural principalmente em plantas. É industrialmente sintetizado e utilizado como intermediário em diversas indústrias como a farmacêutica (pomadas, cremes), cosméticos (pós), e na indústria alimentar e de bebidas (conservantes).[62,63]

A utilização de derivados deste composto como conservantes na indústria alimentar e de bebidas representou 45% do consumo total de ácido benzóico em 2014. A utilização de conservantes de modo a aumentar o tempo de vida útil dos produtos torna-se fundamental. O consumo destes produtos alimentares de conveniência e bebidas encontra-se em crescimento, levando ao aumento do preço do ácido benzoico. Sendo a área que demonstra maior consumo, existe previsão que ocorra uma taxa de crescimento anual global de 2,8% até ao ano de 2023.[63,64]

Outra aplicação deste composto como intermediário no mercado é nos plastificantes utilizados, por exemplo, para embalagens alimentares. A procura por plastificantes de benzoatos está a aumentar de maneira a ocorrer a substituição de plastificantes de ftalato devido a restrições ambientais impostas levando, a um possível aumento com uma taxa global anual de 9% até 2023 neste mercado.[63]

O terceiro uso principal deste composto é na produção de fenol, para a produção de resinas alquídicas, sendo que esta está a perder sucessivamente importância devido a regulamentações ambientais (limitação de emissões de compostos orgânicos voláteis). [65]

Como reação modelo para a oxidação de álcoois secundários foi escolhida a oxidação de 1-feniletanol em acetofenona (figura I.3.3.).

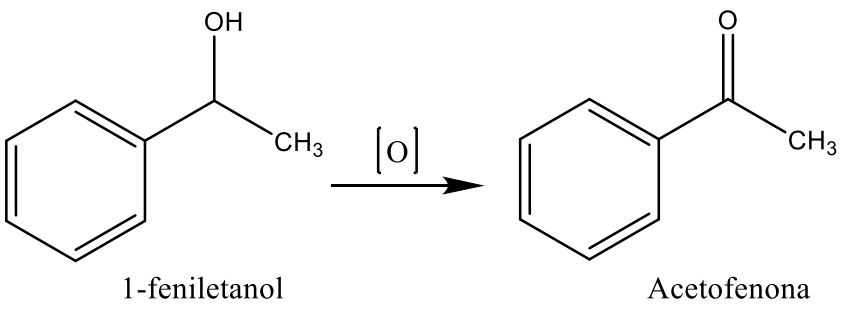


Figura I.3.3. Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona.

A acetofenona apresenta-se como um líquido espesso incolor e encontra-se na sua forma natural na couve-flor, queijo, maçã e carne vermelha.[66] A acetofenona é um composto com bastante utilidade industrial, empregue para aumentar ou melhorar o aroma de alimentos, bebidas, gomas, entre outras. É também utilizada na produção de artigos como tintas, revestimentos, materiais perfumados (como detergentes, amaciadores, pós cosméticos) e na indústria farmacêutica.[67,68]

Tem existido um aumento de procura de anticonvulsivos e soníferos, que têm por base a acetofenona como um produto intermediário para a fabricação destes fármacos. [69] Tal como o benzaldeído também a acetofenona é utilizada para produtos de higiene pessoal como sabões, loções e também em perfumaria. Deste modo, a constante procura de produtos de luxo irá impulsionar o crescimento da indústria.

Uma das principais aplicações deste composto é na indústria alimentar sendo este um fator que influencia principalmente o crescimento de mercado, sendo que a imposição de regulamentos cada vez mais restritos destes produtos pode prejudicar a procura da acetofenona. [69,70]

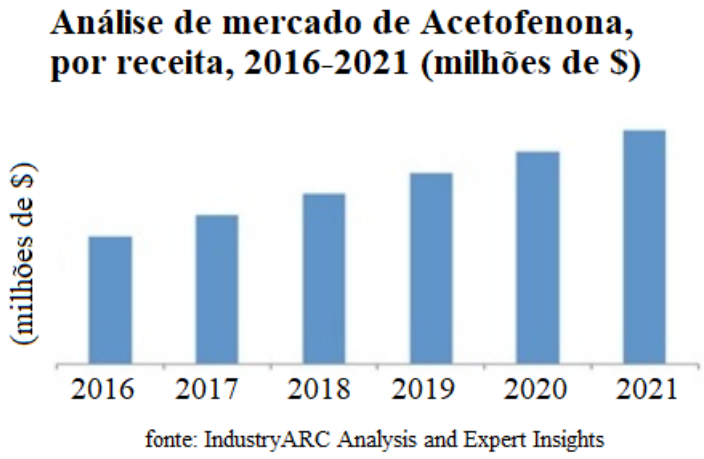


Figura I.3.4. Análise de mercado de acetofenona, 2016-2021, adaptado da referência. [70]

Apesar das restrições que possam ocorrer, existe ainda uma perspetiva de aumento do mercado ao longo dos próximos anos (Figura I.3.4.), reforçada ainda por outro estudo que refere que o mercado global da acetofenona terá um aumento de 182 milhões de dólares em 2018 para 264 milhões de dólares em 2025, a uma taxa de crescimento global de 4,9% durante esse período de previsão. [70, 71]

I.4. Nanomateriais

I.4.1. Nanoestruturas de óxido de titânio (TiO_2)

O óxido de titânio, TiO_2, assume configurações cristalinas de três tipos diferentes (Figura I.3.5.). A fase *anatase* apresenta uma estrutura tetragonal do tipo bipiramidal e normalmente é a fase que demostra maior atividade fotocatalítica. A fase *rutilo* assume também uma forma tetragonal, mas de prisma octaédrico, este tipo é maioritariamente utilizado na indústria das tintas como pigmento branco. E, por fim, a fase *broquite* do tipo ortorrômbica. [72,73]

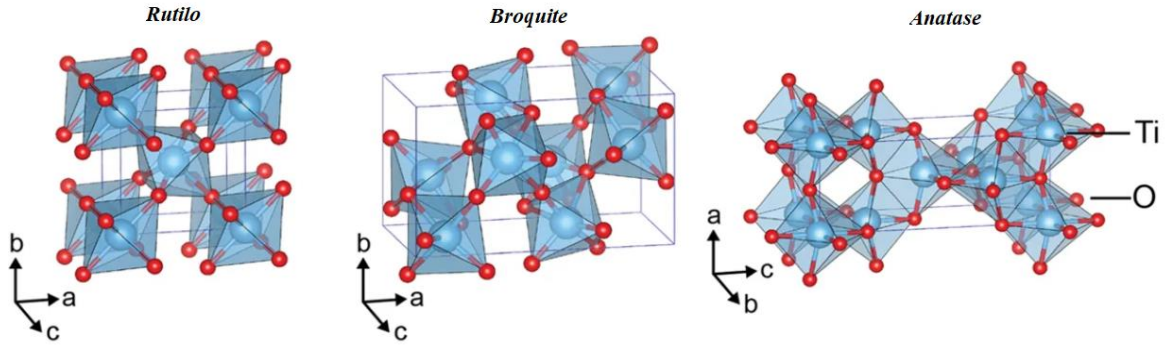


Figura I.3.5. Diferentes configurações cristalinas do óxido de titânio (*rutilo*, *broquite* e *anatase*). Figura adaptada da referência. [74]

Uma das características deste óxido é que, este na sua forma inalterada não apresenta atividade na região do espetro visível, apenas na zona do UV. Deste modo com o objetivo de tornar este composto um fotocatalisador na região do visível, têm ocorrido desenvolvimentos como a dopagem do TiO_2 com metais de transição e a transformação deste óxido em nanomateriais de titanatos.[75]

Em 1998, Kasuga *et al*.[76] descreveram um modo simples de preparação de nanotubos de óxido de titânio envolvendo o tratamento hidrotérmico alcalino de TiO_2 amorfo. Deste modo, todas estas fases polimórficas podem ser transformadas na forma de nanotubo ou nanofibra em condições hidrotérmicas alcalinas.[73]

Estas nanoestruturas de óxido de titânio apresentam propriedades cativantes tais como a facilidade de síntese, área superficial específica elevada, custo baixo (comparativamente aos nanotubos de carbono). Estas nanoestruturas já são conhecidas pelas suas vastas aplicações como purificação ambiental (purificação de águas residuais industriais, decomposição de poluentes), células solares, instrumentos óticos entre outros.[73,77,78]

De entre as nanoestruturas de óxido de titânio existentes no presente trabalho, foram destacadas as nanopartículas de TiO_2, nanopartículas de TiO_2 dopadas com cobalto, os nanotubos de titanatos e nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono.

I.4.2. Nanopartículas de TiO_2 dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Existe um crescente interesse nas nanopartículas de TiO_2 dopadas com metais de transição. Este interesse deve-se às propriedades magnéticas destes nanomateriais e ao potencial desenvolvimento de dispositivos spintrónicos.[73, 79]

Existem diversos métodos divulgados para a dopagem de cobalto em nanopartículas de dióxido de titânio , sendo que apenas nos vamos focar na preparação por via hidrotérmica alcalina.[73] Este método apresenta vantagens como ser uma síntese realizada a baixas temperaturas por um procedimento simples, de baixo custo e que evita a utilização de compostos químicos perigosos.[79]

O facto deste método utilizar materiais de partida com elevada pureza faz com que se obtenha uma mistura homogénea de dois catiões, sendo que a cristalização das nanopartículas resulta nas posições octaédricas do ião Ti^{4+} passarem a ser ocupadas pelos iões Co^{2+} na rede cristalina.[73, 79]

As nanopartículas aplicadas neste trabalho foram sintetizadas por Nunes *et al.*[79]. Estas possuem um tamanho de grãos a variar entre 20 e 30 nm e, uma dopagem de cobalto de 8% e 10%. Foi comprovado que estas nanopartículas apresentam uma distribuição homogénea do elemento dopante (Co) na substituição dos *sites* na *anatase*. Relativamente há sua forma exibem nanocristais quadrados ou alongados (superfície microestrutural irregular) que analogamente é observada na forma pura de TiO_2 (*anatase*).

I.4.3. Nanotubos de titanatos (TNTs) e nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT/C-dots)

Os nanotubos de titanatos encontram-se incluídos nas nanoestruturas alongadas, sendo que o nanotubo é um cilindro longo que contém uma cavidade oca no centro e ao longo do seu comprimento. Os nanotubos de titanatos são encontrados na forma de parede múltipla (planos conjugados de nanofolhas). A espessura das nanofolhas é até 10 nm de espessura e maior que 100 nm de largura e altura.[73, 80]

Outro material utilizado neste trabalho foram os nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono. Os pontos de carbono, também designados nanopontos de carbono, C-dots, entre outros, são nanopartículas de carbono *quasi*-esféricas com um tamanho abaixo de 10 nm. Estes são constituídos por partes amorfas e cristalinas (sendo os espaços da rede cristalina são consistentes com estruturas carbono grafítico ou turboestrático), na sua superfície contêm grupos funcionais entre os quais hidroxilo e carboxilo.[81, 82, 83]

Estes nanomateriais apresentam propriedades óticas dos pontos quânticos juntamente às propriedades eletrónicas dos materiais de carbono, tornando-se notavelmente diferenciados dos tradicionais pontos quânticos semicondutores ou de outros nanomateriais de carbono (grafeno e nanotubos de carbono).[81]

A descoberta dos pontos de carbono foi acidental em 2004 por Xu *et al.*[84] , desde então foram desenvolvidas diversas técnicas para a preparação destes nanomateriais, sendo as duas abordagens *"top-down"* e *"bottom-up"*.[83]

A abordagem *"top-down"* sintetiza os C-dots a partir de carbono macroscópico (grafite, carvão ativado e carbono), através de técnicas como descarga de arco elétrico [85], ablação laser [86], síntese eletroquímica e oxidação química. Enquanto que o segundo método, *"bottom-up"*, sintetiza os pontos de carbono a partir de precursores moleculares (ácido nítrico, sacarose, glicose) através de técnicas como micro-ondas [87], tratamento térmico e hidrotérmico.[81, 83]

Os nanotubos aplicados neste trabalho foram sintetizados por Alves *et al.*[88], através da abordagem *"bottom-up"* seguindo o método de Kasuga *et al.*[73] de síntese hidrotérmica alcalina, durante 24 horas a 160 ºC para os TNT_160, e de 12 horas a 200 ºC para os TNT_200. É de referir que nos nanotubos de TNT_C_dots o valor de 3.8% corresponde à razão massa total de sólido presente nas águas residuais de cozedura de cortiça e a massa de precursor.

I.4.4. Estrutura cristalina e composição química dos TNTs

A formação de nanotubos de titanatos e o mecanismo a este associado têm sido alvo de constante pesquisa. A identificação estrutural dos nanotubos de titanatos continua a ser um tema debatido devido às dificuldades associadas a estas nanoestruturas (tamanho do cristal, dificuldade em localizar as posições dos átomos hidrogénio na rede cristalina). Ainda assim, devido a diversos estudos, sugere-se que a composição química mais provável dos titanatos tubulares seja o titanato de sódio ($Na_2Ti_3O_7$) ou o titanato protonado ($H_2Ti_3O_7$), representadas na figura I.3.6..[78,80]

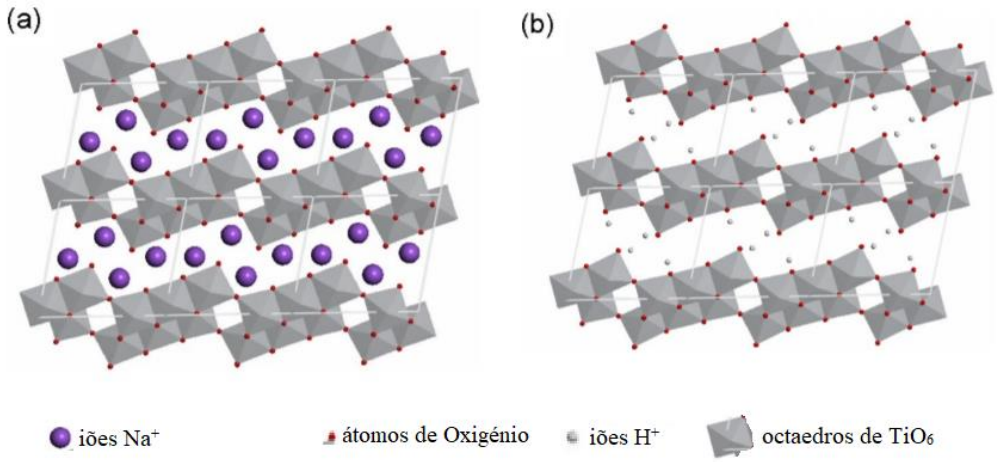


Figura I.3.6. Representação da estrutura cristalográfica (a) $Na_2Ti_3O_7$ e (b) $H_2Ti_3O_7$. Adaptada da referência. [89]

As estruturas apresentam-se intimamente relacionadas, visto que, ambas são constituídas por octaedros de TiO_6 (que partilham vértices e arestas) construindo camadas de iões $(Ti_3O_7)^2$. Mas diferem no local onde se encontra o ião, no caso do titanato protonado o H^+ encontra-se adsorvido na camada, enquanto que no caso do titanato de sódio o ião Na^+ situa-se entre as camadas. Esta diferença deriva do comprimento das ligações.[88, 89]

I.4.5. Nanocompósitos de MFe_2O_4 (M= Co, Ni) com grafite/celulose

As nanopartículas magnéticas despertam um grande interesse devido ao seu extenso uso em diversas áreas desde a tecnológicas como biológicas e médicas. [90] Entre estas, encontram-se as ferrites com estrutura do tipo espinela (ou espinélio) que apresentam enorme interesse devido às suas propriedades elétricas, magnéticas, alta biocompatibilidade e de não apresentarem toxicidade. Podem ser encontradas em vastas aplicações como sistemas de armazenamento de dados, sensores, indutores, materiais de micro-ondas, sistemas de diagnóstico médico, entre outras.[91-93]

As nanopartículas magnéticas de ferrite com estrutura do tipo espinela possuem a composição MFe_3O_4 sendo o M relativo a metais divalentes, por exemplo Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}. [94, 95] Estas podem ser obtidas pela troca de iões de Fe^{2+} presente na magnetite ($FeO{\cdot}Fe_2O_3$) por outros metais já referidos acima. [96] As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram as de ferrite de níquel ($NiFe_2O_4$) e ferrite de cobalto ($CoFe_2O_4$) do tipo espinela inversa. Ambas apresentam uma estrutura cúbica com interstícios octaédricos e tetraédricos. Metade dos iões Fe^{3+} ocupam os interstícios tetraédricos, sendo que a outra metade ocupa os octaédricos. Tanto os iões Co^{2+} como os de Ni^{2+} apenas ocupam os octaédricos. [94,97, 98]

Na figura I.3.7. encontra-se uma representação da estrutura $NiFe_2O_4$ onde os catiões Fe^{3+} (representados a vermelho) estão igualmente distribuídos nos interstícios tetraédricos e octaédricos, enquanto que os iões de Ni^{2+} (representados a verde) ocupam apenas os interstícios octaédricos.

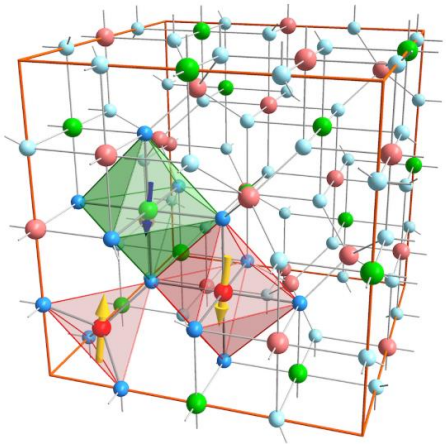


Figura I.3.7. Representação esquemática de $NiFe_2O_4$ do tipo espinela inversa. Adaptado da referência.[99]

Existem diversos métodos de síntese destas nanopartículas tais como o tratamento hidrotérmico, sol-gel, co-precipitação, métodos químicos entre outros. [94] O método de preparação destas partículas foi o de co-precipitação. Este apresenta vantagens como simplicidade e procedimento eficiente e apresenta ainda a capacidade de controlar o tamanho, composição e forma das nanoestruturas. [100] Os métodos convencionais de preparação destas partículas podem levar à formação de aglomerados, o que baixa a área superficial. De modo a contornar esta situação a dispersão destas partículas em diversos suportes (*e.g.*, grafite, nanotubos de carbono entre outros) torna-se um método eficaz no aumento da atividade catalítica. A camada de carbono pode ainda atuar como uma eficaz protetora das nanopartículas de ferrite de condições reacionais ácidas, inibindo com a sua estrutura densa a penetração de iões de hidrogénio.[101,102]

Seguidamente ao método de síntese por co-precipitação estas nanopartículas de ferrite (tanto as de níquel como as de cobalto), foram misturadas com celulose/ grafite, 10% (m/m) através do método de sonicação (a elevada frequência).

Estas nanopartículas apresentam inúmeras propriedades como uma elevada estabilidade química, dureza mecânica, elevada coercividade, magnetização de saturação moderada, que tornam estes nanomateriais desejados para diversas aplicações.[95] Estas partículas quando utilizadas como catalisadores, além de possuírem a vantagem de serem heterogéneos (logo maior facilidade de separação comparativamente com os homogéneos) apresentam maior

facilidade de separação da mistura reacional devido às suas propriedades ferromagnéticas, sendo possível remover e reciclar aplicando um campo magnético adequado. Podendo ser evitado métodos como a centrifugação ou filtração.[102,103]

As nanopartículas de $CoFe_2O_4$ já foram testadas como nanocatalisadores nas reações de álcoois aos seus compostos correspondentes com resultados promissores. Neste trabalho efetuou-se o estudo destas nanopartículas ($CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$) combinadas com grafite e celulose como potenciais catalisadores na oxidação química de um álcool primário.[101,104,105]

II. RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.1. PREÂMBULO

Neste capítulo serão apresentados os diversos estudos catalíticos realizados para a reação química de oxidação do álcool benzílico e do 1-feniletanol. Inicialmente foi efetuado o estudo do efeito de diversos parâmetros (temperatura, tipo de oxidante, quantidade de catalisador, presença/ausência de solvente, entre outros) na eficácia da reação de oxidação.

Foram também realizados estudos recorrendo a diversas metodologias como a sonda ultrassónica e ainda técnicas de aquecimento não convencional como banho de ultrassons e micro-ondas. Com os resultados obtidos foram efetuadas comparações de modo a compreender qual das técnicas favoreceu a reação de oxidação do álcool benzílico e do 1-feniletanol.

Todos os catalisadores foram caracterizados por FTIR antes de serem testados nas reações de oxidação sendo que as nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2, $TiCo_{8\%}O_2$, $TiCo_{10}\%O_2$) e os nanotubos de titanatos (TNT_200, TNT_160 e TNT_C_dots) foram também caracterizados pela técnica de FTIR após o último ciclo de reciclagem efetuado.

II.2. Caracterização estrutural dos nanomateriais por FTIR

A caracterização estrutural dos nanomateriais foi realizada através da espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) de modo a conhecer as bandas características destes materiais, antes de serem testados como catalisadores nas reações de oxidação do álcool benzílico. Foram também caracterizados alguns nanomateriais, (nanopartículas TiO_2, $TiCo_{8\%}O_2$, $TiCo_{10\%}O_2$ e nanotubos TNT_200, TNT_160, TNT_C_dots) após o último ciclo de reciclagem (recolha do catalisador, lavagem com solvente e secagem na estufa) nas reações oxidativas do álcool benzílico.

Nanotubos de titanatos (TNTs, TNT_C_dots)

Na figura II.2.1. encontram-se os espetros de FTIR relativos aos nanotubos TNT_200 antes e depois dos ensaios de oxidação. Os ensaios de oxidação foram com TBHP (70% aq.) a 50 ºC em banho de ultrassons durante 4 ciclos com a duração de 5h cada.

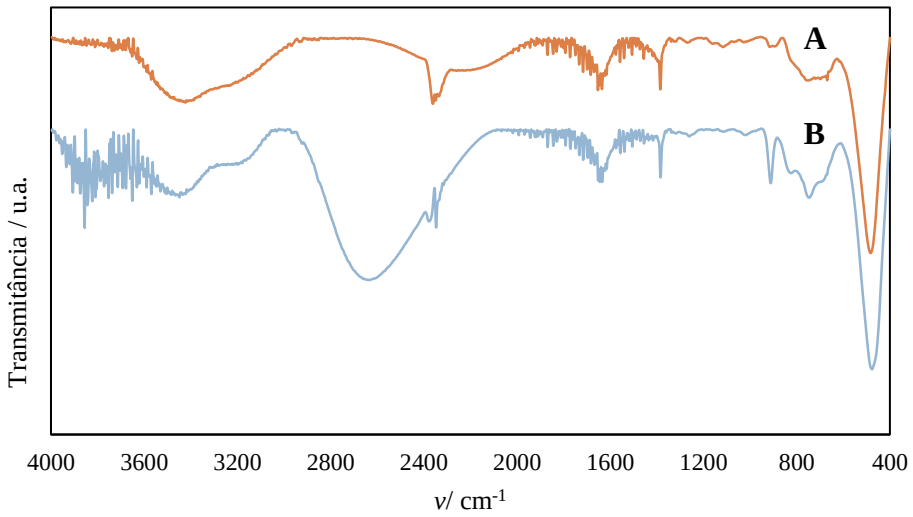


Figura II.2.1. Espetros de FTIR dos TNT_200 (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação.

Comparando o espetro (A) e (B) verifica-se que existe um ligeiro aumento da intensidade da banda relativa à vibração de extensão da ligação O-H presente a ~ 3423 cm^{-1} no espetro (B).

Existe um aparecimento de uma banda a 2600 cm^{-1} que pode corresponder à vibração da extensão da ligação C-H presente no aldeído resultante. A banda representada na região 800-400 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação Ti-O, esta mantêm-se nos dois espetros.

Os espetros de FTIR dos nanotubos TNT_160 antes e após os ensaios de oxidação encontram-se na figura II.2.2. A reciclagem dos TNT_160 foi efetuado para os ensaios com TBHP (70% aq.) por aquecimento convencional a 80 ºC, na ausência de solvente, durante 4 ciclos cada um com duração de 24h.

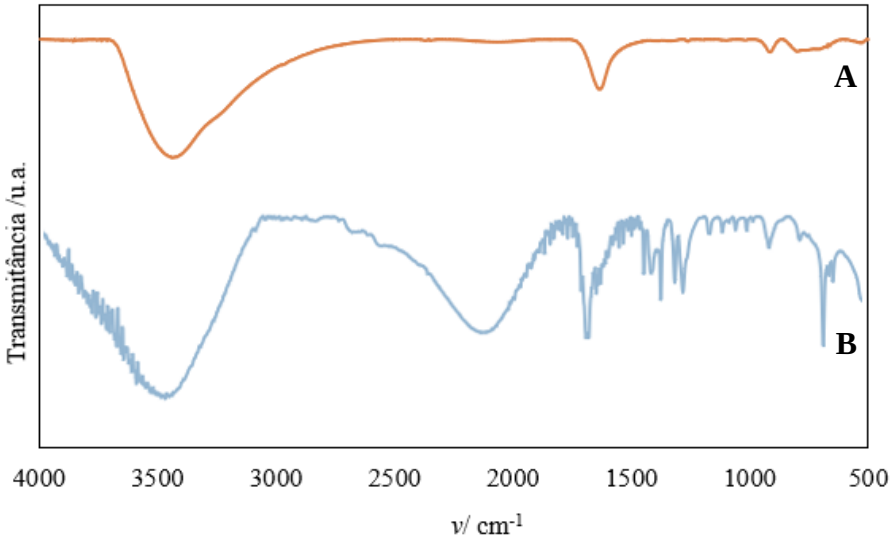


Figura II.2.2. Espetro de FTIR dos TNT_160 (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação.

Antes do ensaio de oxidação (A) encontra-se no espetro uma banda larga a 3423 cm^{-1} e a 1652 cm^{-1}, estão são relativas à vibração da ligação O-H de extensão e deformação respetivamente, sendo que, no espetro (B) também se encontram, mas com maior intensidade. No espetro (B) surgem novas bandas, a 1685 cm^{-1} relativa à vibração da ligação C=O de extensão associada a álcoois, o aparecimento desta banda pode ser associada à presença do substrato (álcool benzílico) ainda se encontrar absorvido no catalisador. As bandas características dos titanatos encontram-se em ambos os espetros, na região 800-400 cm^{-1} atribuídas à vibração da ligação Ti-O.

Na figura II.2.6. encontra-se presente os espetros de FTIR relativos aos nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT_C_dots) antes e após os ensaios de oxidação. A reciclagem para os TNT_C_dots foi efetuada para os ensaios realizados a 80 ºC, na ausência de solvente, com 1mg de catalisador utilizado TBHP (70%) e com uma duração de 24h para os dois ensaios.

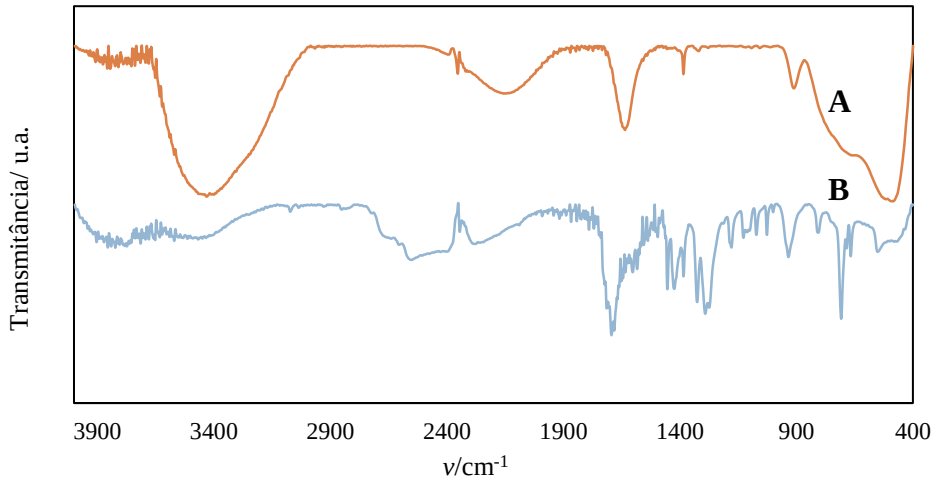


Figura II.2.3. Espetro de FTIR dos nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT_C_dots) (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação.

No espetro (A) encontram-se banda de compostos que se podem encontrar na superfície do TNT_C_dots como a 3430 cm^{-1} correspondente à vibração da extensão da ligação O-H, evidenciado a presença de água.

No espetro (B) aparecem novas bandas, a 1693 cm^{-1} surge a banda referente à vibração da extensão da ligação C=O, indicando a possível presença de benzaldeído e/ou de ácido benzóico e a 1291 cm^{-1} respetiva à vibração da extensão da ligação C-O. As bandas de vibração da extensão e ligação de Ti-O encontram-se na região 600-400 cm^{-1} em ambos os espectros, sendo que no espetro (B) existe uma diminuição da intensidade destas bandas.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Na figura II.2.4. encontra-se representados os espetros obtidos para as nanopartículas de TiO_2 antes e após a reciclagem. Para o nanomaterial TiO_2 a reação reciclada foi a que se realizou em banho de ultrassons a 50 ºC, com 1 mg de catalisador, na presença de solvente durante 2 ciclos com 5h.

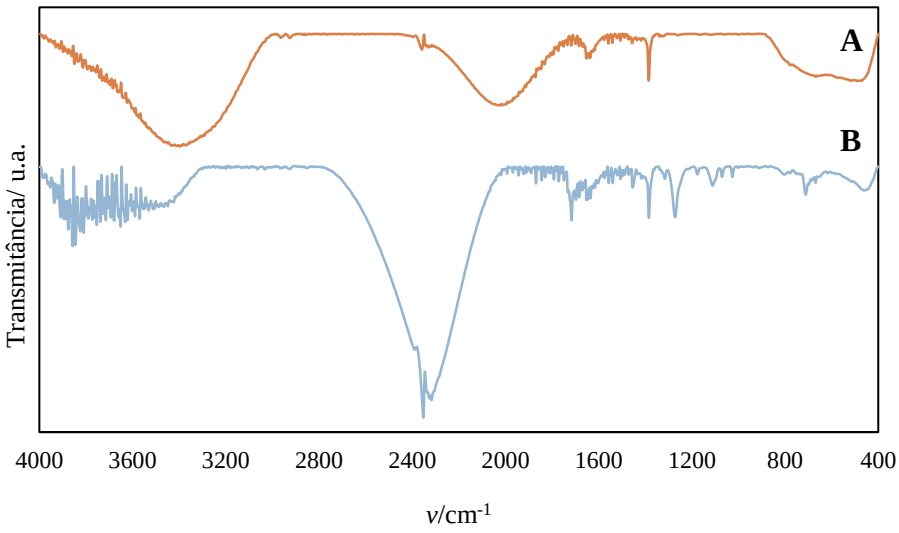


Figura II.2.4. Espetro de FTIR (KBr) das nanopartículas TiO_2 (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação.

Analisando o espetro (A) verifica-se uma forte banda e larga a 3398 cm^{-1} correspondente à vibração da ligação O-H. Também se observa uma banda a 1653 cm^{-1} relativa há banda de deformação da ligação O-H, sendo estas bandas atribuídas à possível absorção de água. A banda larga com o valor de 491 cm^{-1} é correspondente à vibração da ligação Ti-O.

No espetro relativo ao ensaio depois de oxidação existe o aparecimento de duas novas bandas, uma forte e larga a 2352 cm^{-1}, e a banda a 1716 cm^{-1} é correspondente à vibração extensão da ligação C=O presente no ácido benzóico. A banda a 490 cm^{-1} é referente à vibração da ligação Ti-O.

Na figura II.2.5. encontra-se representado o espetro obtido para as nanopartículas de $TiCo_{8\%}O_2$.

A reação escolhida para sofrer reciclagem foi a realizada em banho de ultrassons, a 50 ºC, na presença de solvente, com 1 mg de catalisador para 4 ciclos cada um com a duração de 5h.

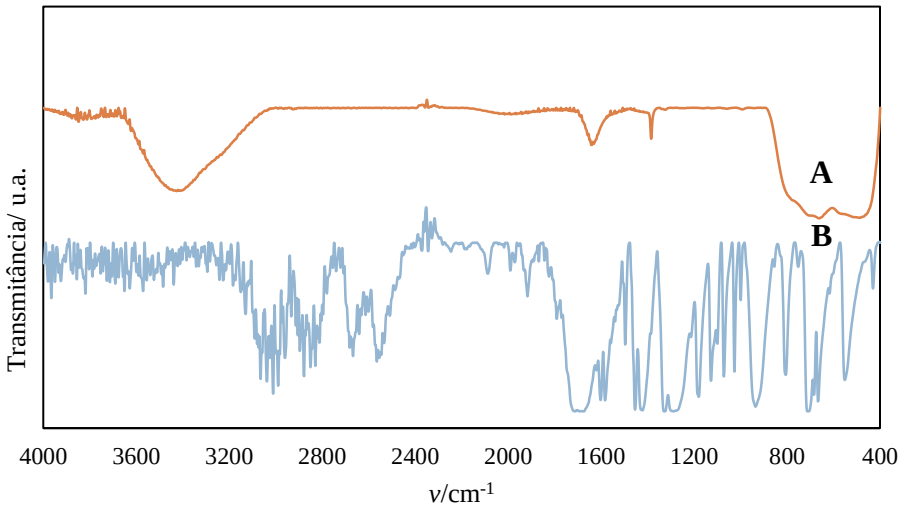


Figura II.2.5. Espetro de FTIR (KBr) das nanopartículas $TiCo_{8\%}O_2$ (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação.

Por observação da imagem acima verifica-se em (A) uma banda larga e forte relativa a 3426 cm^{-1}, uma banda a 1640 cm^{-1}. Estas são relativas às vibrações de extensão e deformação da ligação O-H presentes na água. A banda representada entre 400 e 600 cm^{-1} atribui-se à vibração da ligação Ti-O nas nanopartículas.

No espetro (B) verifica-se a existência de imensas bandas, continuando a comparecer no espetro a banda com menor intensidade na região 600-400 cm^{-1} sendo esta atribuída à vibração da ligação Ti-O. A banda a 1713 cm^{-1} é correspondente à vibração de extensão da ligação C=O presente em ácidos carboxílicos, a banda aproximadamente a 2230 cm^{-1} é relativa à ligação presente (-CN) no grupo nitrilo.

Na figura II.2.6. encontra-se representado o espetro obtido para as nanopartículas de $TiCo_{10\%}O_2$ antes e depois dos ensaios de oxidação. A reação selecionada para realizar a reciclagem foi a obtida a temperatura ambiente, na presença de solvente, com 1 mg de catalisador para dois ciclos durante 24h cada.

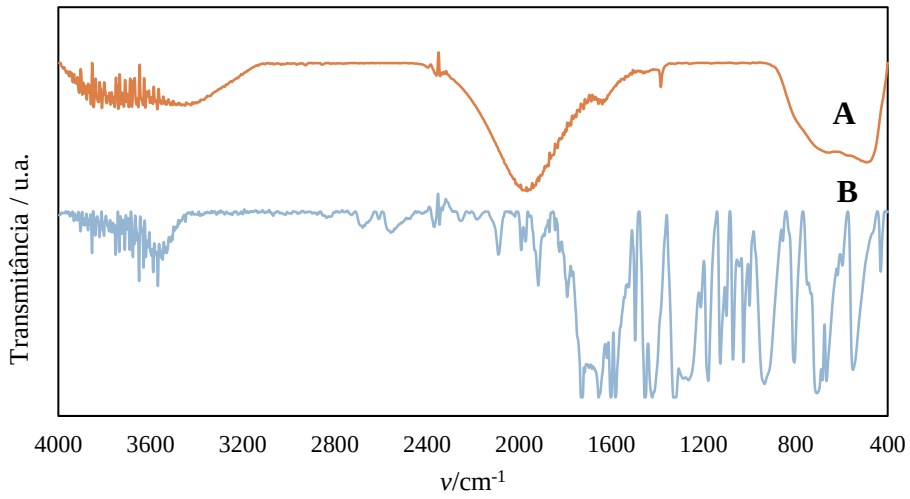


Figura II.2.6. Espetro de FTIR (KBr) das nanopartículas $TiCo_{10\%}O_2$ (A) antes do ensaio de oxidação, (B) depois do ensaio de oxidação.

Analogamente às figuras anteriores o espetro (A) presente na figura II.2.6. apresenta bandas fortes e largas relacionadas com a presença de água e deste modo da vibração de extensão e deformação da ligação O-H sendo as bandas a na ordem dos 3500 cm^{-1} e dos 1600 cm^{-1}. A banda relativa à vibração da ligação de Ti-O encontra-se entre os 600 cm^{-1} e 490 cm^{-1}.

De modo semelhante ao anterior (espetro B da figura II.2.2.), existe um aparecimento de imensas bandas continuando a comparecer a banda relativa à vibração da ligação Ti-O encontrando-se na região 600- 490 cm^{-1}.

Verifica-se que, pelos espetros presentes nas figuras acima que, na sua maioria existe o aparecimento de novas bandas, relativas ao solvente, ou aos produtos obtidos na reação de oxidação catalítica do álcool benzílico. Pode concluir-se que os nanomateriais não foram corretamente lavados e secos, levando à presença de produtos de reação. O método de recolha dos nanomateriais foi efetuado por centrifugação, de 1 mg de catalisador. Existem sempre perdas entre os diversos ciclos de reciclagem tornou-se, cada vez mais difícil a recolha do catalisador nos últimos ciclos.

Nanocompósitos de ferrite $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose

Na figura II.2.7. encontra-se presente os espetros de FTIR relativos aos nanocompósitos de $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ suportados em grafite/celulose.

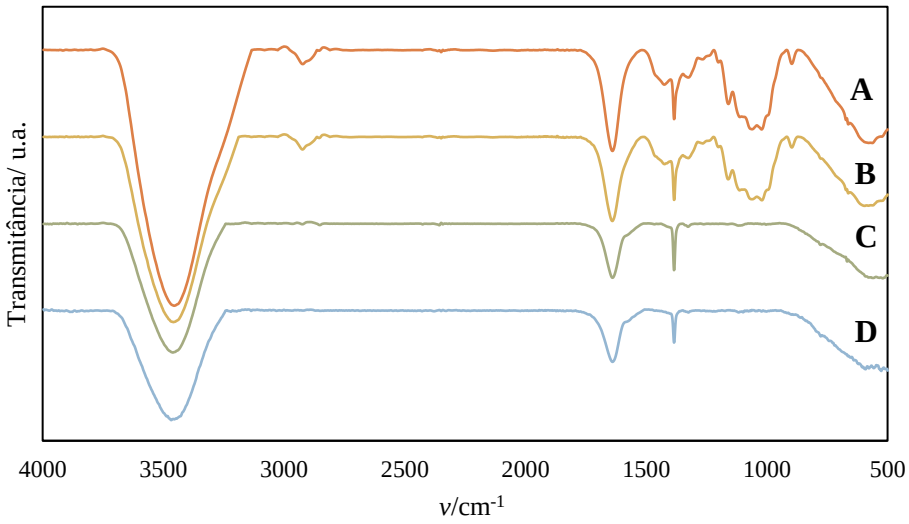


Figura II.2.7. Espetro de FTIR para os nanocompósitos (A) $CoFe_2O_4$ em suporte de celulose, (B) $NiFe_2O_4$ em suporte de celulose, (C) $CoFe_2O_4$ em suporte de grafite e (D) $NiFe_2O_4$ em suporte de grafite.

Em todos os espetros, encontra-se a banda ~3500 cm^{-1} e ~1600 cm^{-1} relativa às vibrações de extensão e deformação da ligação O-H, presente devido a água absorvida nos compósitos. Nos espetros (A) e (B) a banda a ~3500 cm^{-1} apresentam-se mais intensa sendo relativa às vibrações de extensão e deformação da ligação O-H presente nos álcoois existentes na estrutura da glicose.

Pelo facto de os nanocompósitos (A) e (B) se encontrarem no mesmo suporte (celulose) apresentam bandas comuns. As bandas a 2900 e 1373 cm^{-1} são atribuídas às vibrações e deformações da ligação C-H presente dos grupos CH_3 e CH_2 na unidade de glicose. A banda a 1056 cm^{-1} é referente ao grupo -C-O- de álcoois secundários e ésteres existentes na estrutura da glicose. A banda a 896 cm^{-1} é relativa à banda de absorção característica da ligação β-glicosídica entre as unidades de glicose.

Os espetros relativos aos nanocompósitos suportados em grafite, (C) e (D) não apresentam nenhuma banda característica.

Em todos os espetros, existe a presença a ~550 cm^{-1}de uma banda característica da ligação presente entre M-O, ligação num interstício tetraédrico, ou seja, Fe-O.

II.3. Atividade catalítica dos nanomateriais na reação de oxidação do álcool benzílico

No presente subcapítulo apresentam-se os diversos resultados obtidos no estudo da atividade catalítica dos nanomateriais utilizados na oxidação do álcool benzílico.

Em todos os ensaios foram retiradas amostras de 100 μL de mistura reacional de modo a ser quantificada por cromatografia gasosa (GC). Nos ensaios efetuados na ausência de solvente, este foi adicionado após a reação terminar de maneira a ser possível a quantificação com a mesma reta da calibração.

Através dos valores obtidos por GC pelo método do padrão interno (nitrometano), foi possível calcular os parâmetros de rendimento, seletividade, TON (*turnover number*) e TOF (*turnover frequency*). Estes foram os parâmetros utilizados para avaliar a atividade catalítica dos nanomateriais.

Os estudos catalíticos dos nanotubos de titanatos (TNTs) e nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT_C_dots), nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$) e nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ suportados em grafite/celulose foram efetuados na oxidação utilizado um álcool primário como substrato, o álcool benzílico (*vide* Figura I.3.2.).

O parâmetro rendimento foi calculado para os dois produtos obtidos o benzaldeído e o ácido benzóico. Para o parâmetro seletividade os valores apresentados são relativos ao produto desejado sendo este o benzaldeído.

O parâmetro TON por definição é o valor relativo ao total de moles de produto desejado por moles de catalisador. Visto que não é conhecida a massa molar dos catalisadores utilizados, o TON foi calculado através da massa de benzaldeído obtida por massa de catalisador utilizada, considera-se assim, TON equivalente, ($TON_{eq.}$).

O parâmetro TOF é o valor calculado de total de moles de produto desejado por moles de catalisador por unidade de tempo, ou seja, TON/ [tempo de reação], como apresenta uma dependência do $TON_{eq.}$ este também vai ser denominado de TOF equivalente ($TOF_{eq.}$).

II.3.1.Oxidação catalítica do álcool benzílico assistida por aquecimento convencional

Para o estudo da atividade catalítica dos nanotubos de titanatos (TNTs), nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT_C_dots), nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$) e nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ suportados em grafite/celulose foram efetuados diversos ensaios de reações de oxidação sendo o substrato o álcool benzílico.

Fez-se a avaliação de diversos parâmetros como a temperatura, agente oxidante, quantidade de oxidante, quantidade de catalisador, presença/ausência de solvente, aditivo (TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxilo) e tempo reacional. Em todos os ensaios foram retiradas amostras de 100 μL de mistura reacional de modo a ser quantificada por cromatografia gasosa (GC). Nos ensaios efetuados na ausência de solvente, este foi adicionado após a reação terminar de maneira a ser possível a quantificação por GC com a mesma reta da calibração.

As alterações de cada parâmetro seguiram uma certa ordem mantendo os outros constantes de forma a conseguir uma comparação direta da influência de cada um na reação de oxidação do álcool benzílico.

A seleção do valor de parâmetro otimizado foi determinada com base numa conciliação entre o rendimento e seletividade, e no valor que no geral se demonstra mais benéfico para o conjunto de catalisadores.

II.3.1.1. Estudo do efeito da temperatura

Com o intuito de compreender a atividade dos catalisadores a diversas temperaturas, foi efetuado o estudo do seu efeito. Assim, foram realizados ensaios a diferentes temperaturas (desde a t.a.~25 ºC até 100 ºC) e comparou-se com os ensaios na ausência de catalisador (ensaio a branco).

Todos os ensaios realizados tiveram uma duração de 24 horas e continham 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP 70% aq); 3 mL de acetonitrilo; 50 µL de nitrometano e 0,2 mg de catalisador.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Por análise das figuras II.3.1. e II.3.2. observa-se que para todas as temperaturas os catalisadores apresentam atividade catalítica e com valores de seletividade entre 93-100%.

Existe um crescimento da atividade dos catalisadores TNT_200 e TNT_160 com o aumento de temperatura, chegando ao seu valor máximo de rendimento (9,3% e 22,4% respetivamente) a 80 ºC. O catalisador TNT_C_dots, por sua vez, apresenta maior atividade catalítica à temperatura de 100 ºC (8,3%).

Com o aumento da temperatura os catalisadores tendem a manter ou diminuir a sua seletividade, tal poderá dever-se a temperaturas mais elevadas favorecerem a formação de ácido benzóico.

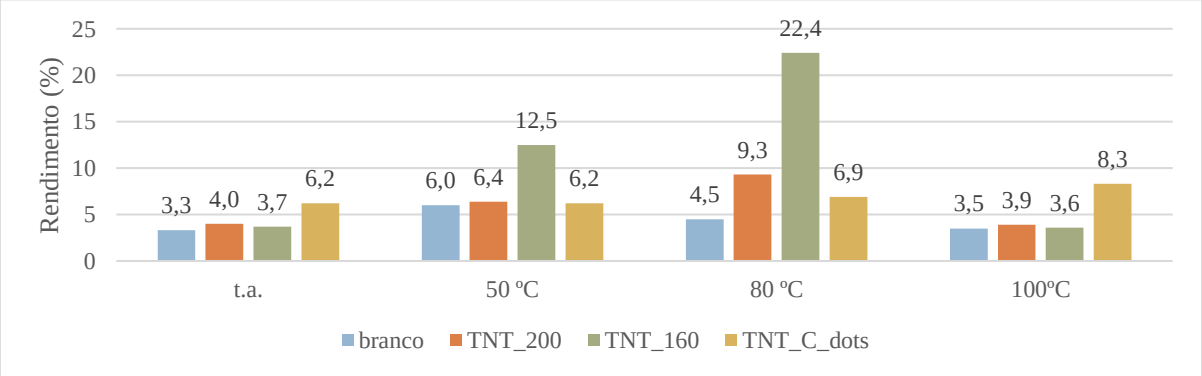


Figura II.3.1. Valores de rendimento total obtidos a diversas temperaturas para os nanotubos (TNTs TNT_C_dots).

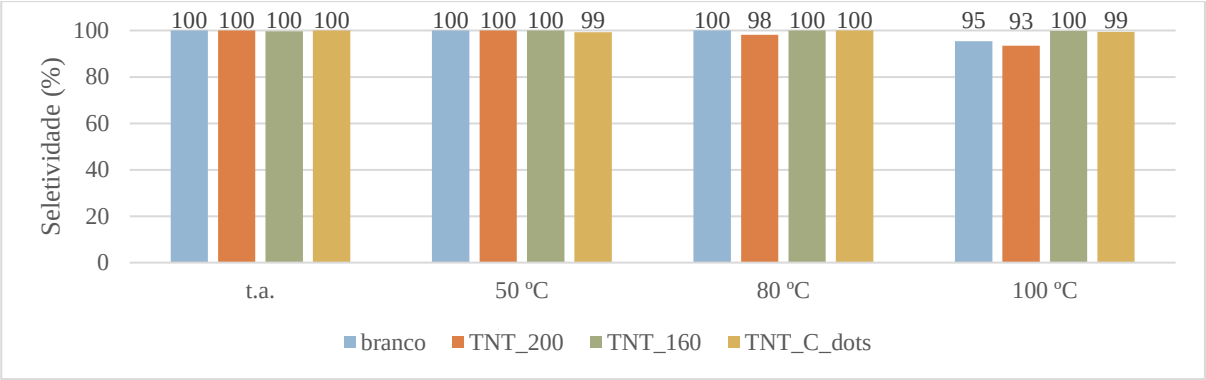


Figura II.3.2. Valores de seletividade ao benzaldeído obtidas a diversas temperaturas para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Por observação das figuras II.3.3. e II.3.4. verifica-se que todas as nanopartículas apresentam atividade catalítica para as diferentes temperaturas testadas, sendo que o máximo de atividade é atingido ao menor valor de temperatura (t.a.). O aumento da temperatura conduz a uma diminuição da formação de benzaldeído, sendo que a 100 ºC os valores de rendimento encontram-se muito pertos do branco, concluindo que a temperaturas elevadas estas nanopartículas perdem atividade catalítica. Para todos os catalisadores a seletividade é bastante elevada (valores de 95% ou superiores).

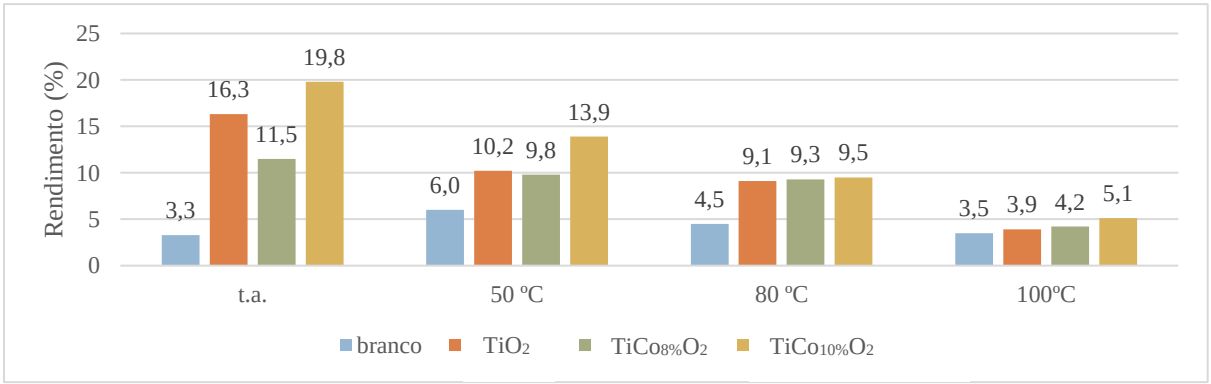


Figura II.3.3. Valores de rendimento total obtidos a diversas temperaturas para as nanopartículas de $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

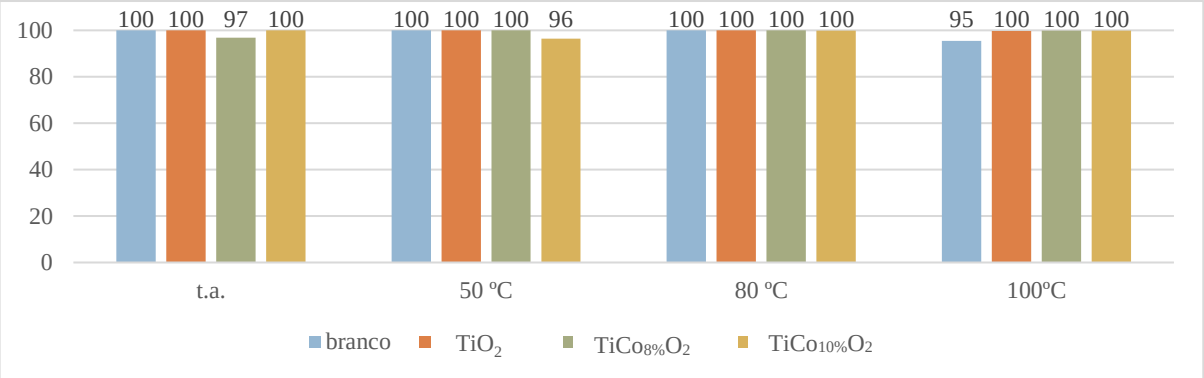


Figura II.3.4. Valores de seletividade ao benzaldeído obtidas a diversas temperaturas para as nanopartículas de $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

Nanocompósitos de ferrite $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose

Examinando os resultados apresentados (Figura II.3.5. e II.3.6.) todos os nanocompósitos demonstram atividade catalítica a todas as temperaturas testadas. Existe um aumento da formação de benzaldeído com o aumento da temperatura, atingindo o valor máximo a 80 ºC, temperatura a partir da qual existe um decréscimo de rendimento. Os valores de seletividade variam de 92 a 100%.

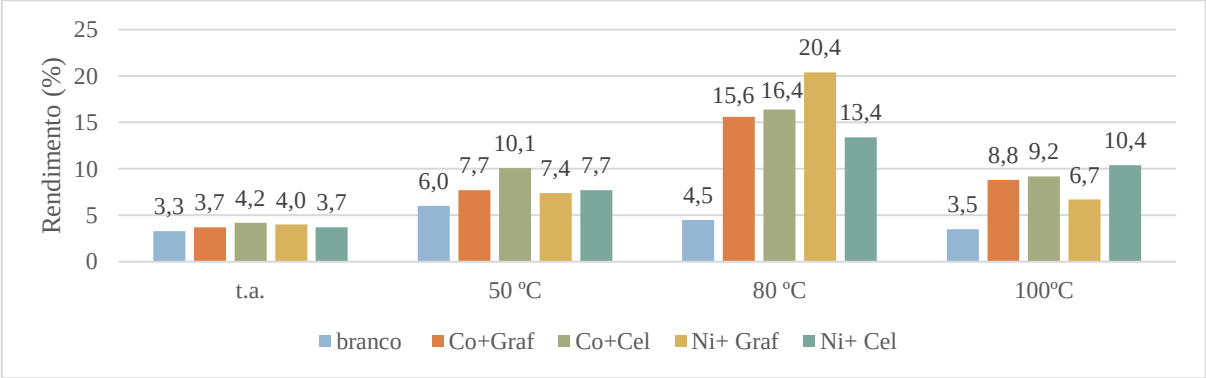


Figura II.3.5. Valores de rendimento total a diferentes temperaturas para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose.

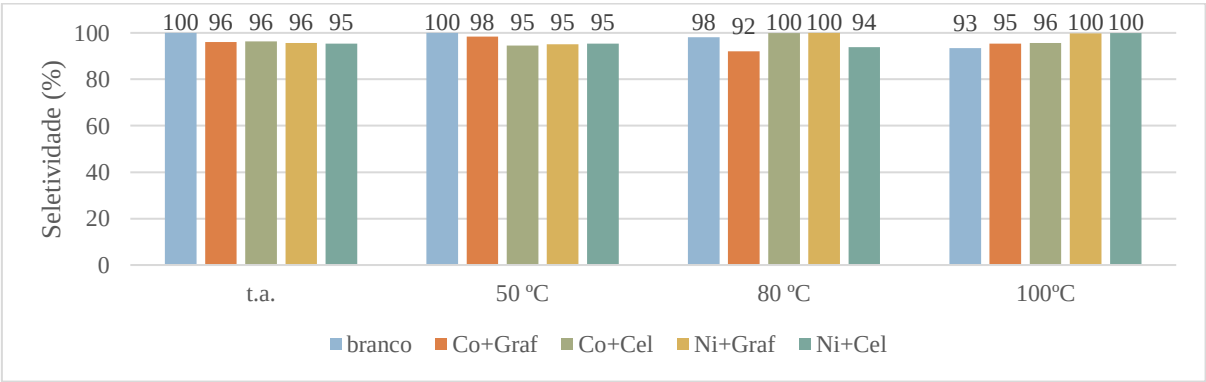


Figura II.3.6. Valores de seletividade ao benzaldeído a diferentes temperaturas para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose.

Deste modo, o estudo do efeito da temperatura indica que para os nanotubos de titanatos, titanatos modificados com pontos de carbono e nanocompósitos de $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ suportados em grafite/celulose, a temperatura que se apresenta mais favorável é a de 80 ºC. Já no caso das nanopartículas de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ a temperatura a manter é a ambiente, visto que não existe necessidade de aquecimento, torna o processo mais sustentável. Nos próximos subcapítulos as reações foram catalisadas na temperatura ótima.

II.3.1.2. Estudo da variação do agente oxidante

Após o estudo da variação da temperatura reacional foi analisado o efeito do agente oxidante utilizado, sendo estes o TBHP (70% aq.) e H_2O_2 (30% aq.).

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Do quadro de resultados obtidos (Tabela II.3.1.), denota-se que o catalisador TNT_C_dots apresentou um comportamento contrário comparativamente aos outros nanomateriais, sendo que, neste caso o oxidante H_2O_2 (30% aq.) exibiu melhor prestação. Para os TNT_200 e TNT_160 foi atingido o valor máximo de 9,3% e 22,4% respetivamente, com seletividades superiores a 98%.

Tabela II.3.1. Condições experimentais e respetivos resultados obtidos nas reações de oxidação com nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) [(a)].

Catalisador	Oxidante	Rendimento (%)	Seletividade (%)	TON_{eq}	TOF_{eq} (h^{-1})
TNT_200	TBHP (70% aq.)	9,3	98,1	240,9	10,0
	H_2O_2 (30% aq.)	9,2	90,4	220,1	9,2
TNT_160	TBHP (70% aq.)	22,4	100,0	593,5	24,7
	H_2O_2 (30% aq.)	8,3	87,8	192,2	8,0
TNT_C_dots	TBHP (70% aq.)	6,9	100,0	182,2	7,6
	H_2O_2 (30% aq.)	12,4	81,7	269,1	11,2

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.) / H_2O_2 (30% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 0,2 mg de catalisador; 80 ºC; 24h.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Na tabela II.3.2. encontram-se descritas as condições experimentais e respetivos resultados obtidos para as reações de oxidação com as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$. Os valores apresentam-se concordantes, ou seja, valores mais elevados de rendimento e seletividade para as todas as reações na presença de TBHP (70% aq.) como agente oxidante.

Tabela II.3.2. Condições experimentais e respetivos resultados obtidos para as reações de oxidação para as reações de oxidação com nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$ [(a)].

Catalisador	Tipo de Oxidante	Rendimento (%)	Seletividade (%)	TON_{eq}	TOF_{eq} (h^{-1})
TiO_2	TBHP (70% aq.)	16,3	100,0	433,2	18,1
	H_2O_2 (30% aq.)	3,6	99,9	96,3	4,0
$TiCo_{8\%}O_2$	TBHP (70% aq.)	11,5	96,8	304,7	12,7
	H_2O_2 (30% aq.)	7,3	95,7	184,9	11,7
$TiCo_{10\%}O_2$	TBHP (70% aq.)	19,8	100,0	525,2	21,9
	H_2O_2 (30% aq.)	7,6	96,4	195,3	8,1

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.) / H_2O_2 (30% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 0,2 mg de catalisador; t.a.; 24h.

Nanocompósitos de ferrite $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose

Observando a tabela II.3.3., verifica-se que os rendimentos mais baixos advêm da utilização do oxidante H_2O_2 (30% aq.). Este agente também apresenta menor seletividade, com exceção da reação catalisada pelos nanocompósitos Co+ Graf.

Tabela II.3.3. Condições experimentais e respetivos resultados obtidos para as reações de oxidação com nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose [(a)].

Catalisador	Tipo de Oxidante	Rendimento (%)	Seletividade (%)	TON_{eq}	TOF_{eq} (h^{-1})
Co+ Graf	TBHP (70% aq.)	15,6	92,0	380,7	15,9
	H_2O_2 (30% aq.)	5,0	96,3	127,9	5,5
Co+ Cell	TBHP (70% aq.)	16,4	99,9	436,0	18,2
	H_2O_2 (30% aq.)	4,4	96,5	112,9	4,7
Ni+ Graf	TBHP (70% aq.)	20,4	100,0	542,3	22,6
	H_2O_2 (30% aq.)	7,5	94,2	187,7	7,8
Ni+ Cell	TBHP (70% aq.)	13,4	93,8	333,7	13,9
	H_2O_2 (30% aq.)	4,9	92,2	118,9	5,0

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.) / H_2O_2 (30% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 0,2 mg de catalisador; 80 ºC.; 24h.

Nas reações catalisadas pelos nanomateriais, com exceção do TNT_C_dots, a utilização de H_2O_2 (30% aq.) levou a uma menor formação de produtos desejados (na maioria <10%). Uma provável justificação é a possibilidade de o catalisador não ter ativado seletivamente o oxidante, levando à catálise do mesmo e consequentemente à decomposição em água e oxigénio, tendo sido esta decomposição mais rápida do que a reação de oxidação do álcool benzílico. [106]

Deste modo, a escolha do TBHP (70% aq.) como agente oxidante ideal deve-se ao facto de demonstrar maiores rendimentos com valores de seletividade elevados, conjugado com o baixo impacto ambiental e custo.

II.3.1.3. Estudo da variação da quantidade de oxidante

Numa perspetiva sustentável, foi efetuado o estudo da variação da quantidade de oxidante, de modo a determinar razão molar substrato:oxidante otimizada evitando utilização de quantidade superior à necessária. Este parâmetro foi testado para três razões molares diferentes 1:1,7; 1:2 e 1:3 correspondentes respetivamente a 8,6; 10 e 15 mmol de oxidante.

A quantidade de catalisador utilizada nas reações foi de 1 mg e todos os ensaios reacionais tiveram uma duração de 24 horas.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Os nanotubos TNT_200 e TNT_160 demonstram um comportamento semelhante, valores superiores de rendimento sempre que utilizada a razão substrato:oxidante de 1:3. A reação catalisada por TNT_C_dots apresenta um rendimento de 27% quando empregue uma razão molar de 1:2 (presente na figura II.3.7.). Os valores presentes na tabela II.3.8. apresentados permitem concluir que para menores valores de rendimento apresentam valores superiores de seletividade.

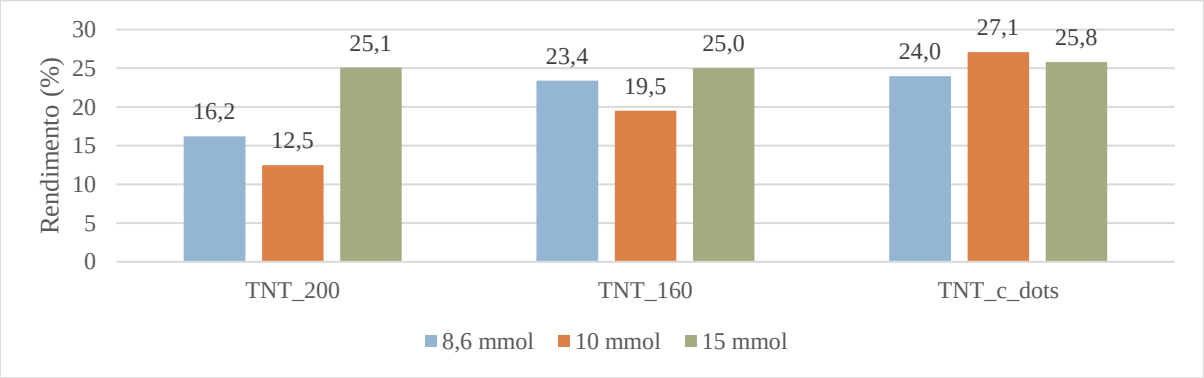


Figura II.3.7. Valores de rendimento total para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas por nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots).

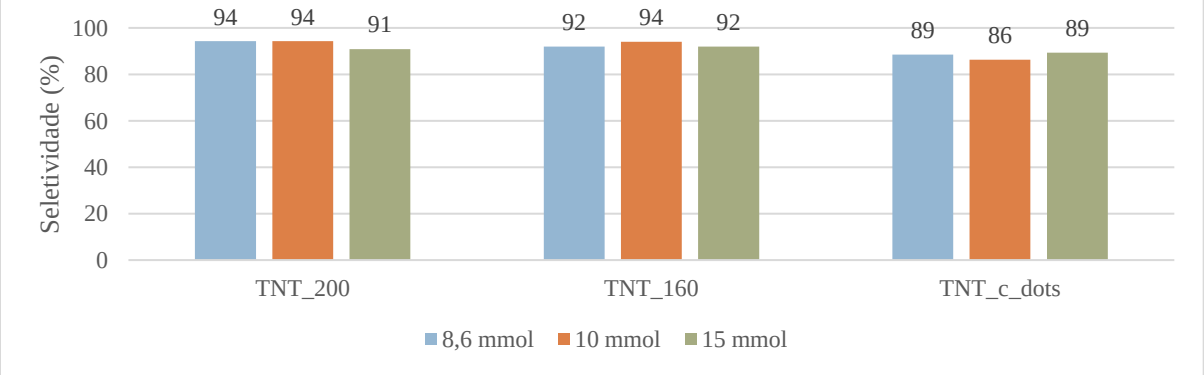


Figura II.3.8. Valores de seletividade ao benzaldeído para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas por nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots).

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Ao analisar os valores obtidos nas figuras II.3.9. e II.3.10. verifica-se que, no caso das nanopartículas de $TiCo_{8\%}O_2$ o maior valor de rendimento (13.6%) é o que apresenta uma maior seletividade (96%), contrariamente às nanopartículas $TiCo_{10\%}O_2$ que se tornam menos seletivas (91%) para um maior rendimento (29.2%). Ambas apresentam uma maior formação de benzaldeído para uma razão molar de 1:1,7.

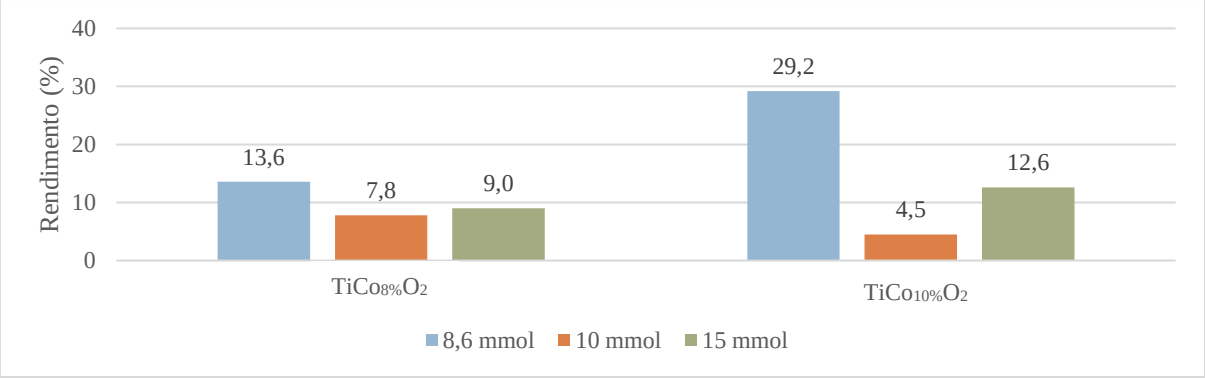


Figura II.3.9. Valores de rendimento total para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas pelas nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto.

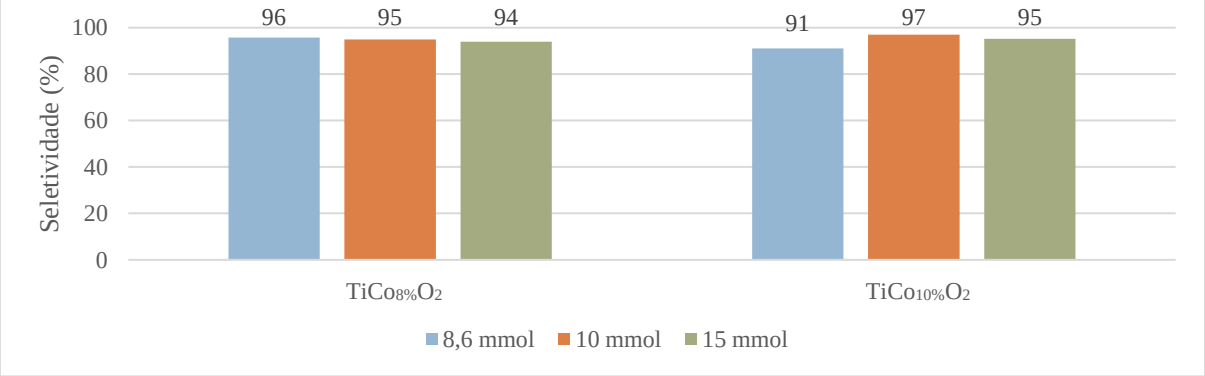


Figura II.3.10. Valores de seletividade ao benzaldeído para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas pelas nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto.

Nanocompósitos de ferrite $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose

De acordo com os resultados adquiridos nas figuras encontradas abaixo (Figura II.3.11. e II.3.12.), os nanocompósitos levam à formação de maior quantidade de produto a uma razão molar de 1:3. Os catalisadores com cobalto apresentam-se bastante seletivos comparativamente aos catalisadores com níquel. No caso do nanocompósito $NiFe_2O_4$ suportado em grafite este apresenta um valor quase igual para a razão 1:1,7 e 1:3, mas o valor de seletividade para a primeira razão mostra-se abaixo de 50%. A reação catalisada por $NiFe_2O_4$ (suporte de celulose) apesar de não apresentar uma seletividade elevada (54%), apresenta um valor de rendimento

para a razão molar 1:3 muito superior comparativamente às restantes (> 30%). Concluindo que para os nanocompósitos com níquel a quantidade de oxidante mais favorável é de 15 mmol.

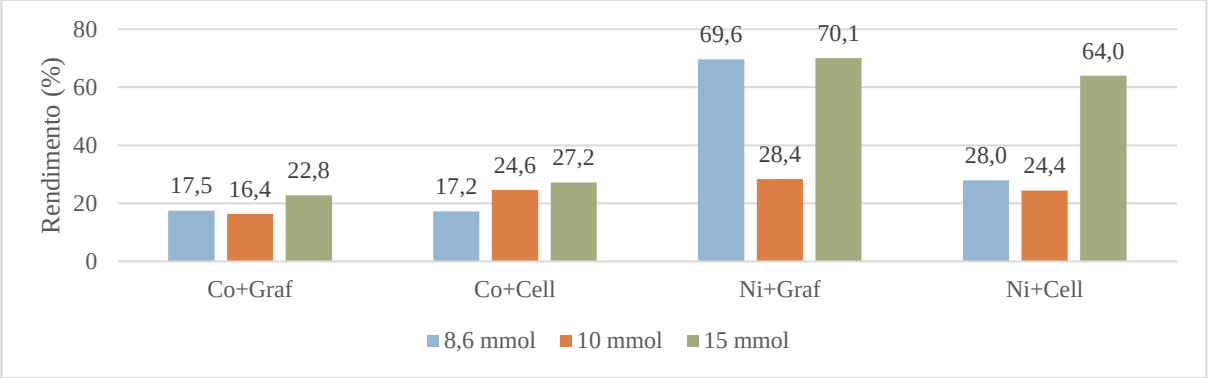


Figura II.3.11. Valores de rendimento total para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas por nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose.

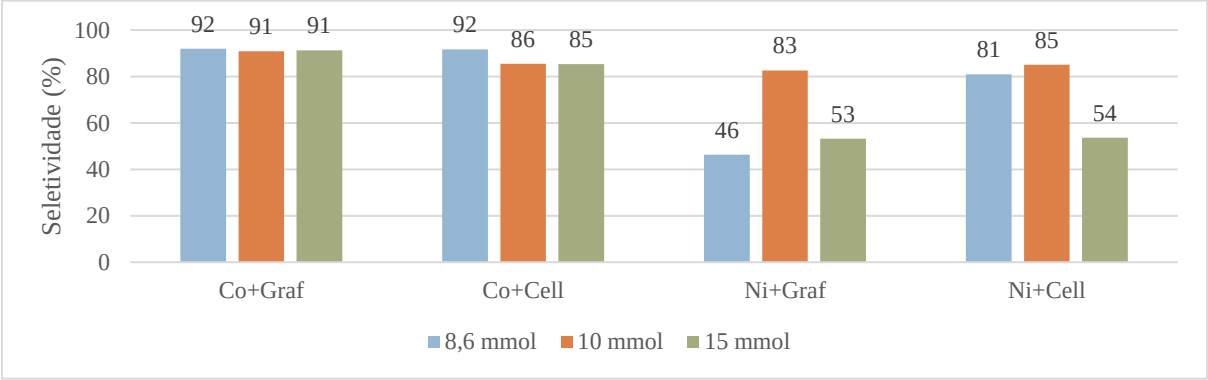


Figura II.3.12. Valores de seletividade ao benzaldeído para as diferentes quantidades de oxidante empregues nas reações catalisadas por nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose.

No estudo do parâmetro, quantidade de oxidante, de modo a garantir a melhor relação rendimento/seletividade a razão molar substrato:oxidante definida como a mais favorável é de 1:1,7 para os nanotubos de titanatos (TNT_200, TNT_160 e TNT_C_dots) e nanopartículas (TiO_2, $TiCo_{8\%}O_2$ e $TiCo_{10\%}O_2$) não existindo justificação para a utilização de uma quantidade de oxidante superior à definida. Para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_2$ suportados em grafite/celulose a razão escolhida é de 1:3.

II.3.1.4. Estudo da variação da quantidade de catalisador

Investigou-se a influência da variação da quantidade de catalisador utilizada numa reação. No caso dos nanotubos de titanatos e nanocompósitos foram efetuados ensaios com 0,2, 1 e 2 mg de catalisador, enquanto que para as nanopartículas de dióxido de cobalto os ensaios ocorreram na presença de 0,2 e 1 mg de catalisador.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Analisando os valores obtidos (figuras II.3.13. e II.3.14.) verifica-se que, para os catalisadores TNT_160 e TNT_200, o aumento da quantidade de catalisador leva a rendimentos mais elevados diminuindo a seletividade dos mesmos. Estes atingem um máximo de rendimento quando utilizada 2 mg de catalisador. Para o catalisador TNT_C_dots a influência da quantidade de catalisador é mais notória com 1 mg o rendimento atinge um máximo de 24% sendo 88% seletivo.

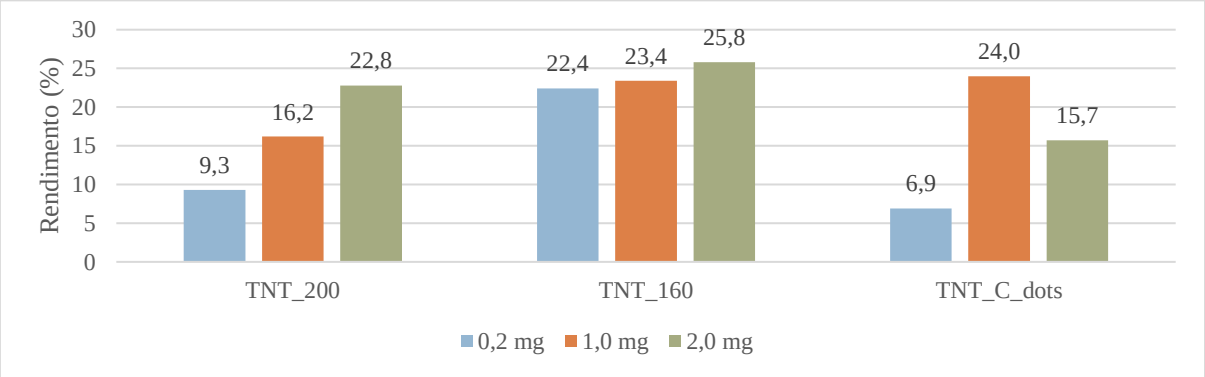


Figura II.3.13. Valores de rendimento total para diversas quantidades de nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

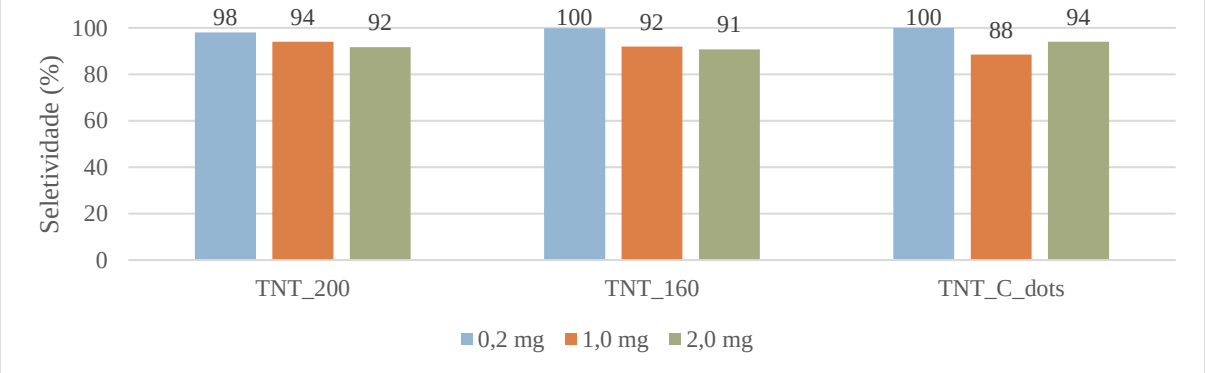


Figura II.3.14. Valores de seletividade ao benzaldeído para diversas quantidades de nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

É possível deduzir que o aumento da quantidade de catalisador não apresenta elevada influência nas reações catalisadas pelas nanopartículas TiO_2 e $TiCo_{8\%}O_2$, pois as alterações de rendimento e seletividade são diminutas com a variação deste parâmetro. Para as nanopartículas $TiCo_{10\%}O_2$ a variação da quantidade de catalisador leva ao aumento notório do rendimento da reação o que é possível constatar pelos resultados na figura II.3.15.

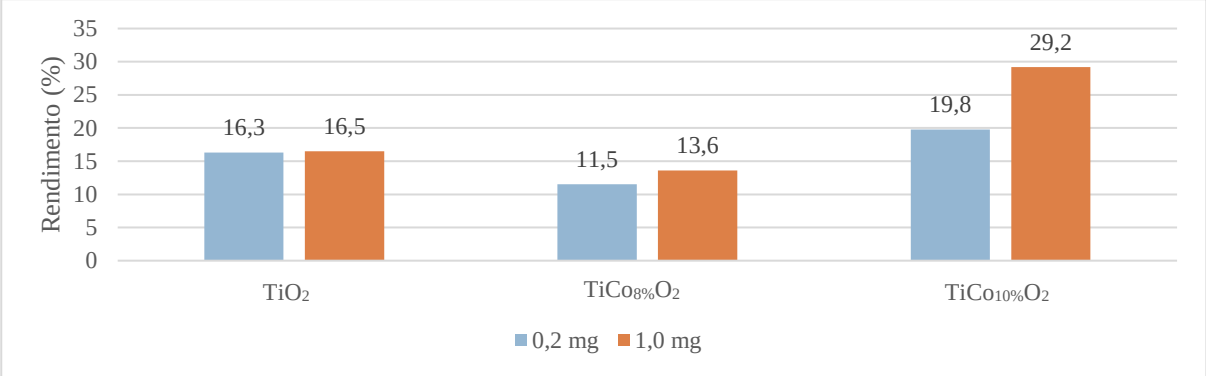


Figura II.3.15. Valores de rendimento total para cada quantidade de catalisador $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

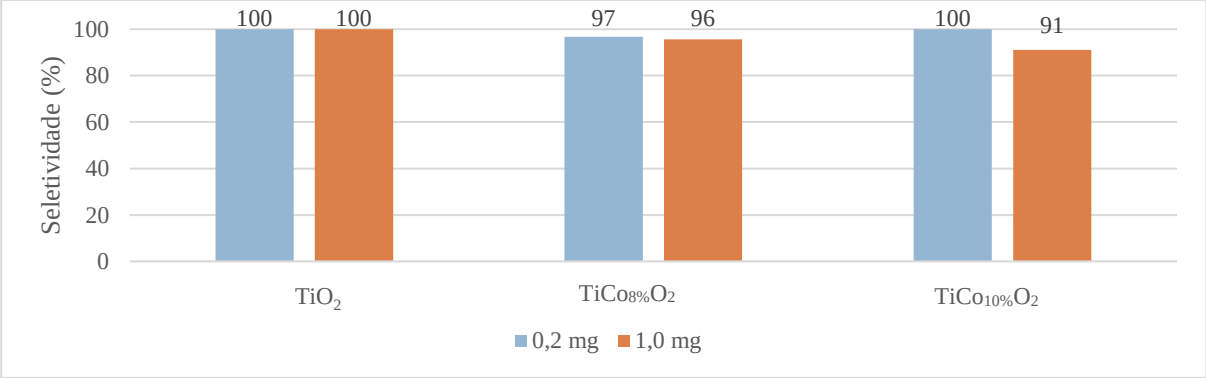


Figura II.3.16. Valores de seletividade ao benzaldeído para cada quantidade de catalisador $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

Nanocompósitos de ferrite $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose

Nas figuras II.3.17. e II.3.18 nota-se que, dependendo do metal incluído no nanocompósito a influência da quantidade de catalisador exibe um comportamento diferente.

No caso dos nanocompósitos com cobalto, conclui-se que o aumento da quantidade de catalisador leva a um consequente aumento do rendimento e a uma diminuição de seletividade.

Os nanocompósitos com níquel na sua constituição apresentam um rendimento superior na presença de 1 mg de catalisador, porém apresentam-se menos seletivos.

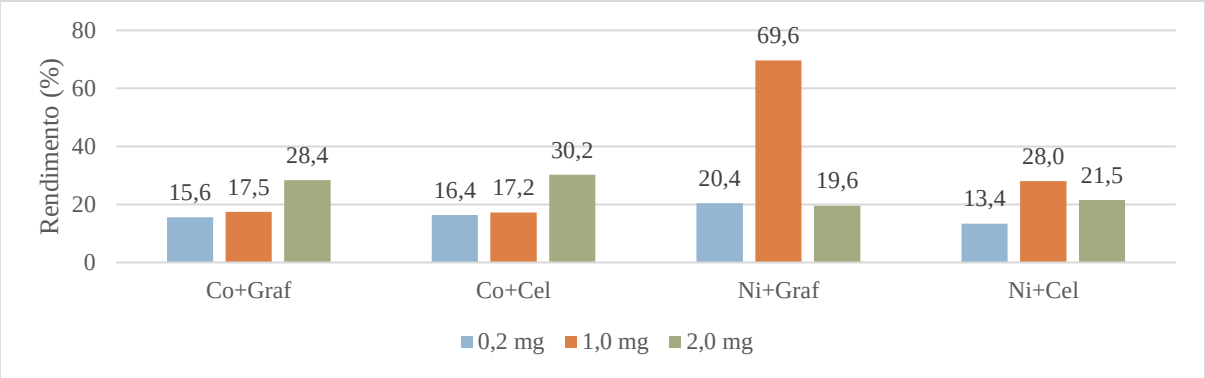


Figura II.3.17. Valores de rendimento total para as diferentes quantidades de nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose.

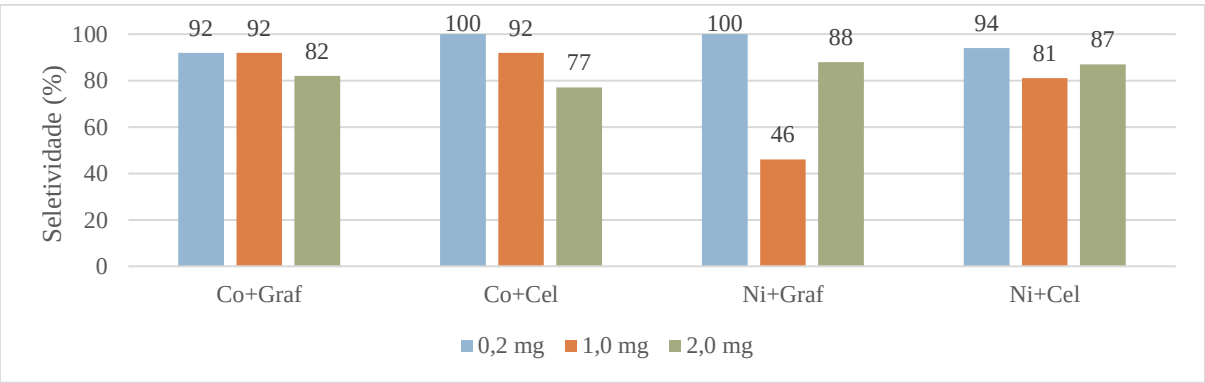


Figura II.3.18. Valores de seletividade ao benzaldeído para as diferentes quantidades de catalisador de nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose.

De forma a alcançar um equilíbrio entre rendimento/seletividade define-se que a quantidade ideal de nanotubos de titanatos (TNT_200, TNT_160, TNT_C_dots) e de nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$ é de 1 mg, enquanto que para os nanocompósitos ($NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ suportadas em grafite/celulose) é de 2 mg.

II.3.1.5. Estudo do efeito da presença/ausência de solvente

Com o objetivo de tornar o processo de oxidação do álcool benzílico um processo mais sustentável foi efetuado o estudo do efeito da presença/ ausência de solvente, acetonitrilo (CH_3CN).

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Analisando os dados descritos na tabela II.3.4. verifica-se que a adição de solvente nas reações leva a um decréscimo em aproximadamente 20% do rendimento. Assim, pode-se concluir que a ausência de solvente conduz a valores superiores de rendimento apesar de menor seletividade.

Tabela II.3.4. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ausência [(b)] de solvente para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) [(a)].

Catalisador	Solvente	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	CH_3CN	16,2	94,3	81,1	3,4
	-	23,3	89,6	110,7	4,6
TNT_160	CH_3CN	23,4	92,0	114,3	4,8
	-	43,3	83,4	190,6	7,9
TNT_C_dots	CH_3CN	24,0	88,5	112,7	4,7
	-	48,5	74,0	190,4	7,6

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; 80 ºC.; 24h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 1 mg de catalisador, 80 ºC, 24h.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Pela análise dos valores presentes na tabela II.3.5., observa-se que para as reações catalisadas pelas nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$, com exceção de $TiCo_{10\%}O_2$, a ausência de acetonitrilo leva à formação de maior quantidade de produto desejado, com seletividades menores (81-98%).

Tabela II.3.5. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ausência [(b)] de solvente para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

Catalisador	Solvente	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TiO_2	CH_3CN	16,3	100,0	86,6	3,6
	-	16,8	98,0	88,8	3,7
$TiCo_{8\%}O_2$	CH_3CN	13,6	95,7	69,2	2,9
	-	18,9	94,6	94,7	3,9
$TiCo_{10\%}O_2$	CH_3CN	29,2	91,1	141,3	5,9
	-	14,2	81,5	61,4	2,6

a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; t.a.; 24h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 1 mg de catalisador, t.a., 24h.

Nanocompósitos de ferrite $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose

Contrariamente ao comportamento de outros catalisadores, os nanocompósitos exibem rendimentos elevados na presença de solvente, e menor seletividade, excluindo as reações catalisadas por Co+Graf. Uma possível justificação para este comportamento deve-se à homogeneização mediada pela presença de solvente, provocando uma menor agregação dos nanocompósitos facilitando o contacto com o substrato (tabela II.3.6.)

Tabela II.3.6. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ausência [(b)] de solvente para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ com grafite/ celulose.

Catalisador	Solvente	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
Co+Graf	CH_3CN	22,8	91,3	110,6	4,6
	-	63,1	36,3	121,6	5,1
Co+ Cel	CH_3CN	27,2	85,3	123,2	5,1
	-	26,5	85,9	120,9	5,0
Ni+ Graf	CH_3CN	70,1	53,2	198,0	8,2
	-	45,8	85,0	206,5	8,6
Ni+ Cel	CH_3CN	64,0	53,6	182,1	7,6
	-	44,1	77,1	180,2	7,5

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 15 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; 80 ºC; 24h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 15 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 1 mg de catalisador, 80 ºC, 24h.

De acordo com os resultados pode-se considerar que, a ausência de solvente favorece, na maioria dos casos, a formação de produtos nas reações catalisadas pelos nanotubos e pelas nanopartículas, tornando deste modo, o processo de oxidação mais acelerado e sustentável, evitando a utilização de solventes. Já nas reações na presença de solvente catalisadas pelos nanocompósitos leva a uma conversão de álcool benzílico maior.

II.3.1.6. Estudo do efeito da presença de aditivo (TEMPO)

Um dos parâmetros relevantes é se a presença de um aditivo na reação de oxidação se torna benéfico ou prejudicial. A presença de aditivo na reação pode fazer com que esta ocorra mais eficazmente, ou seja necessita-se de menos tempo para que ocorra a conversão do substrato nos produtos pretendidos. O aditivo usado para os ensaios a 1, 3 e 24h foi o TEMPO, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxilo. A adição de aditivo (5 mol % *vs* substrato) foi a única variável imposta.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Na tabela II.3.7. encontram-se os valores obtidos para as reações com e sem aditivo.

Decorridas 24 horas de reação, na presença de aditivo, os valores de seletividade e rendimento apresentam-se menores comparativamente à reação na ausência do mesmo. Observando a evolução da reação na presença de aditivo, conclui-se que a 24 horas apresenta-se o valor máximo de rendimento. A partir das 3h até ao fim das 24 horas de reação este valor mantêm relativamente constante. Conclui-se que a presença de TEMPO diminui o rendimento e seletividade da reação.

Tabela II.3.7. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ausência [(b)] de aditivo para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

Catalisador	Aditivo	Tempo (h)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	TEMPO	1	12,5	99,8	66,3	66,3
		3	11,3	99,7	56,2	2,3
		24	13,1	93,5	69,4	23,1
	-	24	16,2	94,3	81,1	3,4
TNT_160	TEMPO	1	12,8	99,9	68,0	68,0
		3	12,8	99,5	62,6	25,4
		24	14,4	92,3	76,1	3,2
	-	24	23,4	92,0	114,3	4,8
TNT_C_dots	TEMPO	1	6,5	98,3	33,7	33,7
		3	6,6	98,1	34,6	11,5
		24	8,8	82,0	38,2	1,6
	-	24	24,0	88,5	112,7	4,7

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 0,25 mmol de aditivo (TEMPO); 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; 80 ºC; 24h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; 80 ºC; 24h.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

De modo idêntico aos nanotubos de titanatos também nas reações catalisadas pelas nanopartículas o máximo de rendimento na presença de aditivo, ocorre às 24 horas, mas a partir das 3h os rendimentos mantêm-se constantes e os valores de seletividade diminuem ao longo do tempo de reação. Pela conjugação dos parâmetros rendimento e seletividade pode-se constatar que a partir das 3 horas a formação de ácido benzóico aumenta pela oxidação de benzaldeído formado.

Observa-se que os rendimentos obtidos na presença de aditivo são bastante inferiores comparativamente hás reações catalisadas na ausência do mesmo, concluindo que não se tornou benéfico.

Tabela II.3.8. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ausência [(b)] de aditivo para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

Catalisador	Aditivo	Tempo (h)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TiO_2	TEMPO	-	-	-	-	-
	-	24	16,3	100,0	88,6	3,7
$TiCo_{8\%}O_2$	TEMPO	1	3,7	97,0	17,1	17,1
		3	3,9	96,7	20,1	6,7
		24	3,9	90,7	19,9	0,7
	-	24	13,6	95,7	69,2	2,9
$TiCo_{10\%}O_2$	TEMPO	1	6,5	99,1	33,6	33,6
		3	9,0	99,1	47,3	15,7
		24	11,8	97,2	61,9	2,6
	-	24	29,2	91,1	141,3	5,9

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 0,25 mmol de aditivo (TEMPO); 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; t.a.; 24h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; t.a.; 24h.

Num subcapítulo mais adiante (*vide* II.3.7.) encontra-se proposto um mecanismo via radicalar da oxidação do álcool benzílico utilizando como agente oxidante o TBHP (70% aq.). Pelos resultados obtidos de rendimento na presença de TEMPO deduz-se que este poderá a estar a atuar como um captador de radicais conduzindo a valores de rendimentos muito baixos, corroborando que o mecanismo envolvido seja radicalar.[107]

II.3.1.7. Estudo da variação do tempo reacional

Um dos estudos mais relevantes é a avaliação da atividade catalítica destes nanomateriais ao longo do tempo na reação de oxidação, de modo a alcançar o tempo de reação ideal que combine elevado rendimento e seletividade. Realizaram-se de ensaios a 5, 12 e 24h.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

As reações catalisadas por TNT_200 (ausência de solvente), os valores de rendimento quer de ácido benzóico como de benzaldeído (produto desejado) apresentam-se superiores às reações realizadas na presença de acetonitrilo ao fim de 12 horas. (figura II.3.19).

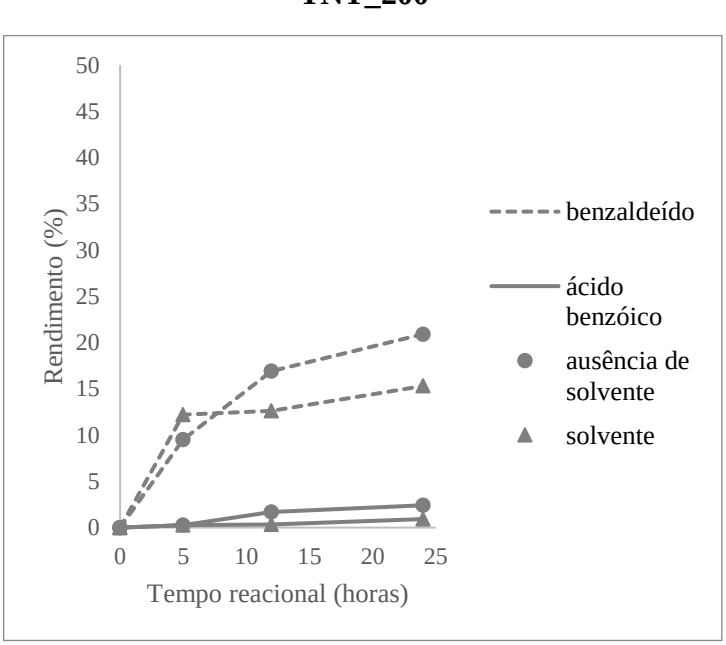


Figura II.3.19. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com TNT_200 na presença e ausência de solvente.

Decorridas 5 horas o rendimento de benzaldeído apresenta maior valor para a mistura reacional com presença de solvente, porém, das 5 às 12 horas mantém-se praticamente constante. Enquanto que, na reação (ausência de solvente) existe um aumento notório de formação de benzaldeído entre as 5 e 12 horas.

Na reação sem solvente o tempo ideal de reação considera-se as 12 horas visto que, nas primeiras 12 horas de reação a formação de benzaldeído é muito superior comparativamente ao aumento de rendimento a partir desse ponto até às 24 horas. A reação com solvente o tempo ideal considera-se a 5 horas.

As condições reacionais na ausência de solvente foram então consideradas as otimizadas e mais sustentáveis para as reações catalisadas pelos TNTs_200.

De modo semelhante, a reação catalisada por TNT_160 (ausência de solvente) decorridas 5 horas apresenta um valor mais baixo de formação de benzaldeído comparativamente há reação na presença de CH_3CN. Como observado na figura II.3.20. ao fim de 24 horas a diferença é bastante notável sendo que o valor de produto desejado, benzaldeído, na reação na ausência de solvente apresenta um valor superior em 16% comparativamente ao rendimento com presença de solvente.

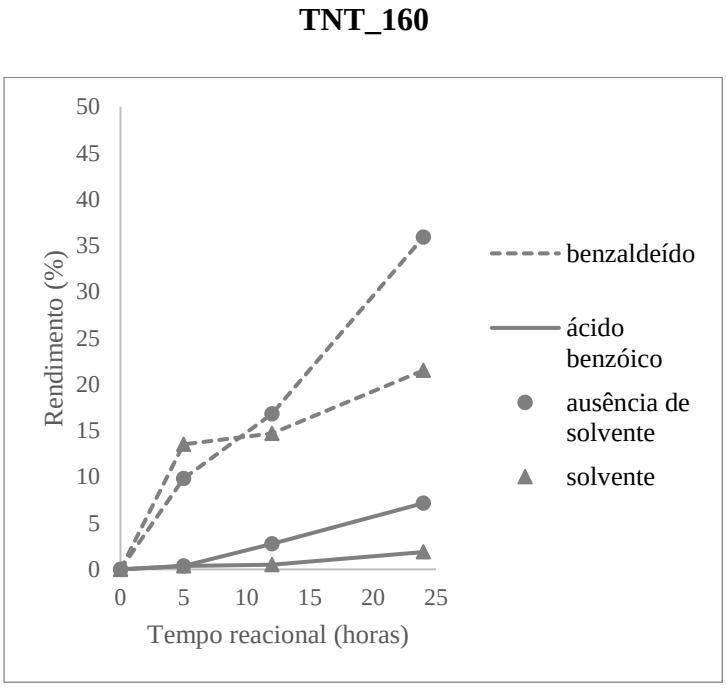


Figura II.3.20. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com TNT_160 na presença e ausência de solvente.

Na reação com solvente, o tempo ideal considerado é às 5 horas visto que o rendimento obtido nesse período é superior comparativamente ao aumento de rendimento que ocorre entre as 5 e 24 horas. Após 24 horas a ausência de solvente torna a reação mais otimizada e mais sustentável.

Observando a figura II.3.21. nas reações catalisadas por TNT_C_dots os valores de rendimento para a reação (na ausência de CH_3CN) apresentam-se sempre superiores comparativamente à reação na presença de solvente.

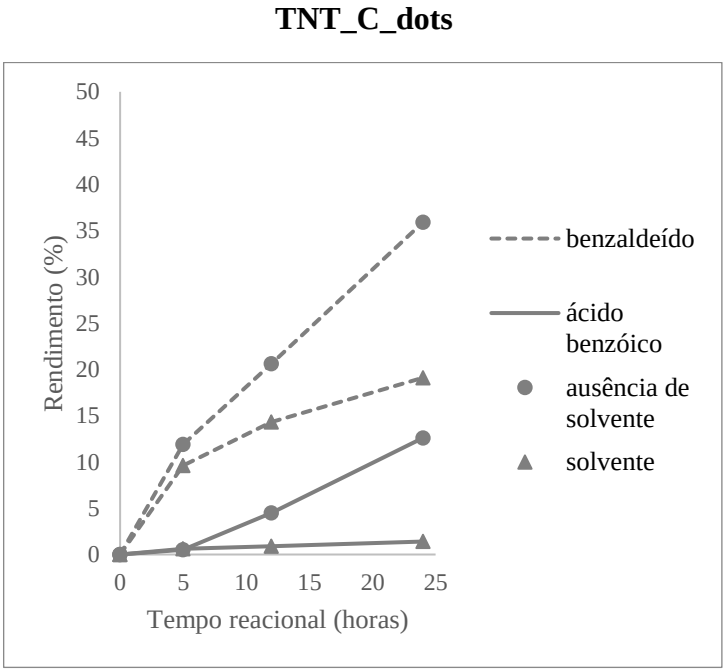


Figura II.3.21. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com TNT_C_dots na presença e ausência de solvente.

Quanto à reação na ausência de solvente apesar da formação de ácido benzoico ao longo das 24 horas de reação apresentar crescimento notório, considera-se a ausência de solvente (24h de reação) uma condição otimizada, pois apresenta uma boa seletividade e maior rendimento de produto desejado.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Com base na figura II.3.22. observa-se que a reação na presença de solvente, atinge um valor máximo de obtenção de benzaldeído passadas as 5 horas de reação e, que após este tempo se mantém constante, levando a um aumento diminuto da quantidade de ácido benzóico formado. Já no caso da reação na presença de solvente entre as 5 e as 12 horas a formação de benzaldeído e de ácido benzóico mantém-se constante. A partir das 12 horas até às 24 horas de reação ocorre um aumento significativo do rendimento de benzaldeído. Considerando que no caso da reação na ausência de solvente o rendimento máximo alcançado são às 24 horas de reação.

$TiCo_{8\%}O_2$

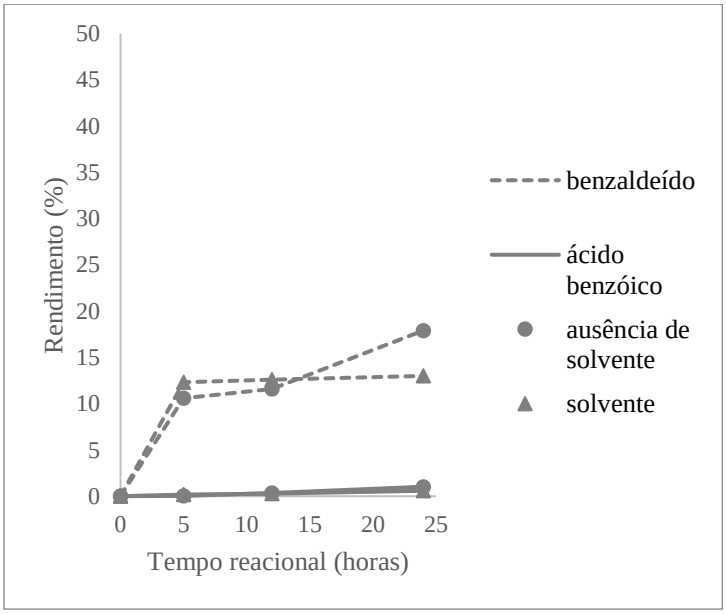


Figura II.3.22. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com $TiCo_{8\%}O_2$ na presença e ausência de solvente.

Em ambos os casos o tempo ideal de reação considera-se às 5 horas, sendo que neste caso a reação na presença de solvente apresenta um rendimento maior.

Ao observar a figura II.3.23. verifica-se que às 5 horas ocorre um ponto onde o rendimento de benzaldeído é máximo na reação na ausência de solvente, sendo que, a partir desse ponto, a seletividade do catalisador diminui, dando origem a maior quantidade de ácido benzóico em detrimento ao benzaldeído. Considera-se o ponto ótimo.

$TiCo_{10\%}O_2$

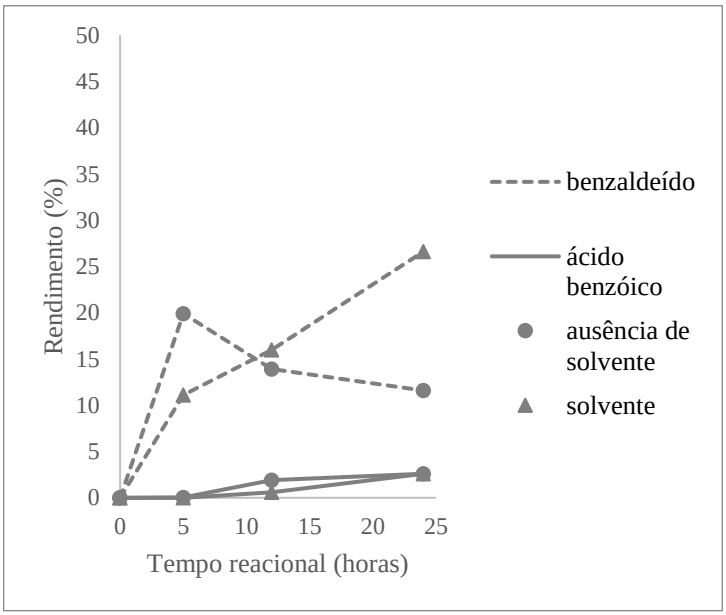


Figura II.3.23. Representação gráfica de rendimento para o benzaldeído e ácido benzóico para a reação com $TiCo_{10\%}O_2$ na presença e ausência de solvente.

Na reação com presença de CH_3CN, o comportamento apresenta-se próximo do linear, ocorrendo um aumento da quantidade de benzaldeído com o passar do tempo, atingindo o valor máximo do produto desejado decorridas as 24 horas de reação.

II.3.2.Estudo do comportamento da reação realizada em Banho de Ultrassons

Foram testados diversos métodos de forma a analisar qual providenciava um melhor rendimento relativamente à reação de oxidação química de álcool benzílico. Um dos métodos testados foi o ensaio em banho de ultrassons sendo que as reações tiveram todas uma duração de 5 horas à temperatura de 50 ºC. Foram realizadas reações com e sem solvente, 5 mmol de substrato, 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.)), 50 μL de nitrometano e 1 mg de catalisador.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Ao observar os valores da tabela II.3.9., verifica-se que a presença de solvente favorece a reação de oxidação química (com exceção da reação catalisada por TNT_C_dots), apresentando maior valores de rendimento, o mesmo se observa relativamente aos valores de seletividade.

Tabela II.3.9. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ausência [(b)] solvente realizados em banho de ultrassons para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

Catalisador	Solvente	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	CH_3CN	25,1	99,6	132,7	26,5
	-	10,1	98,6	52,7	10,5
TNT_160	CH_3CN	17,9	100,0	95,1	19,0
	-	11,6	98,5	60,6	12,1
TNT_C_dots	CH_3CN	5,2	96,7	26,8	5,4
	-	12,0	98,2	62,4	12,5

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; banho de ultrassom 50 ºC; 5h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 1 mg de catalisador; banho de ultrassom 50 ºC.; 5h.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Também as reações catalisadas pelas nanopartículas apresentam no geral valores de rendimento e seletividade mais elevados para as reações catalisadas na presença de solvente, por observação dos valores da tabela II.3.10..

Tabela II.3.10. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ausência [(b)] de solvente realizados em banho de ultrassons para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

Catalisador	Solvente	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TiO_2	CH_3CN	18,9	99,2	99,6	19,9
	-	10,4	98,3	54,5	10,9
$TiCo_{8\%}O_2$	CH_3CN	19,6	99,9	104,0	20,8
	-	8,2	96,4	42,0	8,4
$TiCo_{10\%}O_2$	CH_3CN	30,7	85,0	138,5	27,7
	-	11,9	98,4	62,3	12,5

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; banho ultrassom 50 ºC; 5h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 1 mg de catalisador; banho ultrassom 50 ºC.; 5h.

Nanocompósitos de ferrite $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose

No caso dos nanocompósitos não foi possível proceder à realização das reações na ausência de solvente, mas retira-se que os valores de rendimento para estes catalisadores são semelhantes *ca* 15%, com valores de seletividade elevados (tabela II.3.11.).

Tabela II.3.11. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ausência [(b)] de solvente realizados em banho de ultrassons para os nanocompósitos de $NiFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ com grafite/celulose.

Catalisador	Solvente	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
Co+Graf	CH_3CN	13,6	85,9	61,8	12,4
Co+Cel		16,8	75,9	67,6	13,5
Ni+Graf		15,1	88,8	71,0	14,2
Ni+Cel		12,0	95,9	60,8	12,2

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; banho ultrassom 50 ºC; 5h.

Tanto nas reações catalisadas por nanotubos de titanatos (TNTs) como pelas nanopartículas ($Ti_{1-x}Co_xO_2$) observa-se que a presença de solvente leva a maiores valores de rendimento e seletividade.

II.3.3.Estudo do comportamento de reação assistida por Sonda Ultrassónica

Foram ainda concretizados ensaios assistidos por sonda ultrassónica, em que estes tiveram uma duração de 30 minutos e efetuados para cada catalisador.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Analisando os valores presentes na tabela II.3.12. constata-se que os valores de rendimento se encontram *ca* 10% com valores de seletividade elevados superiores a 96%.

Tabela II.3.12. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação assistidas por sonda ultrassónica para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) [(a)].

Catalisador	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	9,8	96,6	50,2	100,4
TNT_160	8,7	97,1	44,9	89,9
TNT_C_dots	10,4	97,7	53,7	107,4

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; sonda ultrassónica; 30 min.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Para as nanopartículas de dióxido de titânio os valores apresentam-se similares aos nanotubos, valores baixos de rendimento (mais baixo 6.3%) com seletividades elevadas (~97%) como é possível analisar pelos valores presentes na tabela II.3.13..

Tabela II.3.13. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação assistidas por sonda ultrassónica para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$ [(a)].

Catalisador	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
$TiCo_{8\%}O_2$	8,9	97,5	45,9	91,9
$TiCo_{10\%}O_2$	6,3	97,1	32,6	65,2

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; sonda ultrassónica; 30m.

II.3.4.Estudo do comportamento da reação assistida por Micro-ondas

Foram realizados ensaios assistidos por radiação micro-ondas. Estas reações tiveram uma duração de 1h, sendo que a potência de aquecimento e arrefecimento imposta foi de 80 kW, 80ºC de temperatura reacional e 600 rpm.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Pela análise da tabela II.3.14. representada conclui-se que os valores de rendimento se encontram todos baixos e próximos sendo possível concluir que o mais elevado de 4.1% e, o valor mínimo seletividade ronda os 85%.

Tabela II.3.14. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação assistidas por micro-ondas para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) [(a)].

Catalisador	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	3,0	96,0	16,1	16,1
TNT_160	4,1	97,1	21,1	21,1
TNT_C_dots	3,6	84,8	16,1	16,1

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; MW; 1h.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Para as reações realizadas na ausência de nanopartículas, os valores consideram-se relativamente baixos, contrariamente aos valores de seletividade (tabela II.3.15.)

Tabela II.3.15. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação assistidas por micro-ondas para as nanopartículas $Ti_{1-x}Co_xO_2$ [(a)].

Catalisador	Rendimento (%)	Seletividade (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
$TiCo_{8\%}O_2$	6,5	88,1	34,1	34,1
$TiCo_{10\%}O_2$	11,4	100,0	60,7	60,7

(a) condições reacionais: 5 mmol de álcool benzílico; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; MW; 1h.

II.3.5.Comparação das diversas técnicas utilizadas

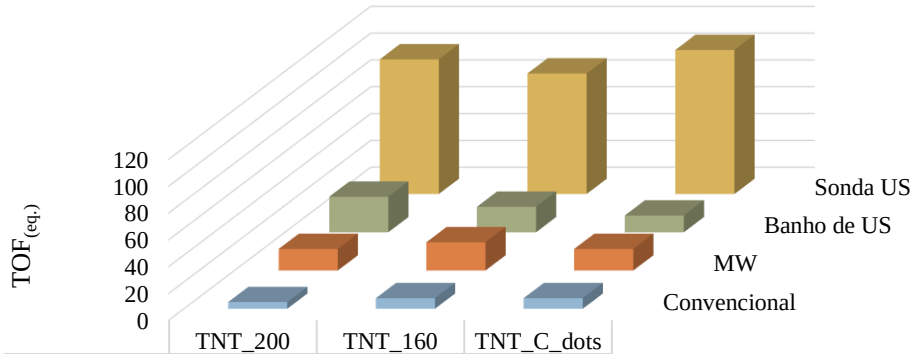
Com o objetivo de verificar qual das técnicas de aquecimento se demostrou mais eficaz, foi elaborada uma tabela para cada catalisador com o parâmetro de possível comparação ($TOF_{eq.}$). Foram consideradas as melhores reações de cada técnica, ou seja, as que apresentaram melhor conjugação, rendimento e seletividade.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Observando a figura II.3.4. os ensaios assistidos por aquecimento convencional, apresentam o menor valor de $TOF_{eq.}$ No caso das reações catalisadas pelos TNT_200 seguidamente ao aquecimento convencional, o método que se demonstrou menos eficaz foi o aquecimento por radiação micro-ondas, seguida das reações em banho de ultrassons. Comparativamente com o aquecimento convencional, as reações assistidas por sonda ultrassónica apresentam um $TOF_{eq.}$ superior em 97 unidades.

Este método apesar de à primeira vista apresentar valores de rendimento muito baixos, é o método que se considera mais eficaz neste estudo efetuado para as reações de oxidação de álcool benzílico catalisadas por TNT_200, visto que apresenta um maior valor de $TOF_{eq.}$ concluído que esta técnica leva a uma maior ativação do catalisador.

No caso das reações catalisadas pelos TNT_160 e TNT_C_dots seguidamente ao aquecimento convencional, os valores de $TOF_{eq.}$ mais baixos foram relativos aos ensaios realizados no banho de ultrassons, seguidos de micro-ondas e mais uma vez o valor mais elevado, quase em 100 unidades, corresponde aos ensaios relativos às reações assistidas por sonda ultrassónica.



	TNT_200	TNT_160	TNT_C_dots
Convencional	5	8	8
MW	16	21	16
Banho de US	27	19	13
Sonda US	100	90	107

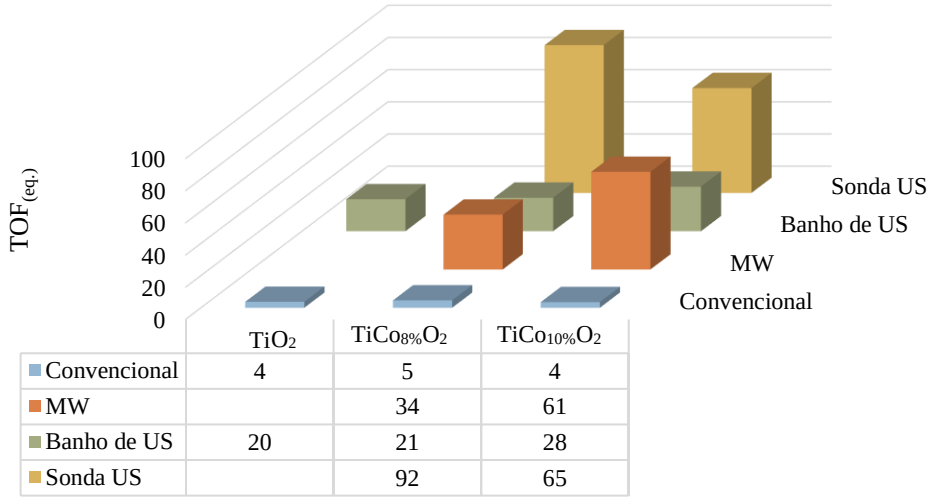
Figura II.3.24. Valores de $TOF_{eq.}$ para as reações realizadas por diversas técnicas relativas aos ensaios catalisados por nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots).

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Na figura II. 3.25. encontram-se os valores de $TOF_{eq.}$ para as reações assistidas por diversas técnicas.

De modo semelhante aos resultados obtidos para os nanotubos, também no caso das nanopartículas o método convencional é o que apresenta menores valores de $TOF_{eq.}$, apesar de neste caso para estes catalisadores as reações ocorreram sem auxílio de aquecimento o longo tempo de reação tornando um método ecologicamente mais viável.

Seguidamente o método que se demostrou menos eficaz foi o banho de ultrassons, seguido do aquecimento por radiação micro-ondas. Sendo o que apresenta maior valor, novamente o método de sonda ultrassónica.



	TiO_2	$TiCo_{8\%}O_2$	$TiCo_{10\%}O_2$
Convencional	4	5	4
MW		34	61
Banho de US	20	21	28
Sonda US		92	65

Figura II.3.25. Valores de $TOF_{eq.}$ para as reações realizadas por diversas técnicas relativas aos ensaios catalisados por nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto.

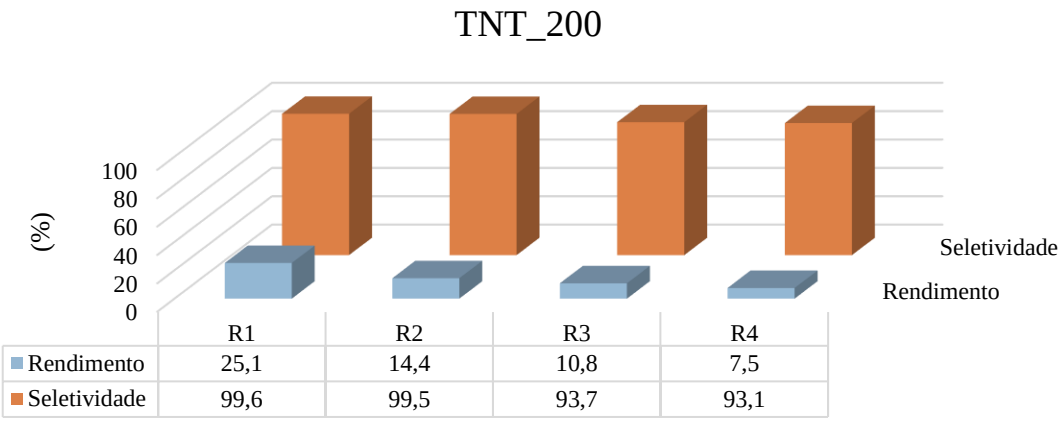
Concluindo, tanto para os nanotubos de titanatos como para as nanopartículas de dióxido de titânio (com ou sem dopagem) a técnica que demonstrou uma maior ativação do catalisador foi a sonda ultrassónica. Uma possível justificação é que esta técnica além de aplicar frequências elevadas a aplicação ocorre por um método direto (a sonda encontra-se em contato direto na reação), não existindo tantas barreiras físicas como no caso do banho de ultrassons. No caso das reações assistidas por MW e banho US, os valores de $TOF_{eq.}$ não diferem muito, mas apresentam-se maiores em pelo menos 10 unidades comparativamente ao método convencional.

II.3.6.Reciclagem dos catalisadores

Um critério importante de analisar de modo a conseguir um processo mais sustentável é o procedimento de reciclagem dos catalisadores, ou seja, verificar que após a primeira utilização o catalisador ainda continua ativo e até que ciclo se mantém com atividade.

Nanotubos de titanatos (TNTs e TNT_C_dots)

Para o catalisador TNT_200 foi efetuada a reciclagem do mesmo para as reações realizadas em ultrassom, na presença de solvente e com 1 mg de catalisador, a 50 ºC, tendo estas uma duração de 5h cada (Figura II.3.26.) Esta foi a reação selecionada tendo sido a reação em que se obteve maior valor de rendimento.



	R1	R2	R3	R4
Rendimento	25,1	14,4	10,8	7,5
Seletividade	99,6	99,5	93,7	93,1

Figura II.3.26. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador TNT_200.

O catalisador TNT_200 demostra reciclabilidade durante 4 ciclos mantendo um valor de seletividade bastante elevado. O valor de rendimento vai decrescendo com o aumento de reciclagens feitas. Da primeira para a segunda reciclagem é onde ocorre o maior decréscimo de rendimento, ou seja, onde o catalisador deve ter perdido maior atividade. Apesar de o valor de rendimento no 4º ciclo se apresentar baixo, o catalisador continua com uma seletividade bastante favorável.

Para o catalisador TNT_160 a reciclagem foi efetuada para as reações realizadas por aquecimento convencional, ou seja, tiveram todas uma duração de 24h, a 80 ºC e na ausência de solvente, na presença de 1 mg de catalisador e 8,6 mmol de TBHP (70% aq.) (Figura II.3.27.) Foi selecionada esta reação pelo facto de ter sido onde se obteve maior rendimento.

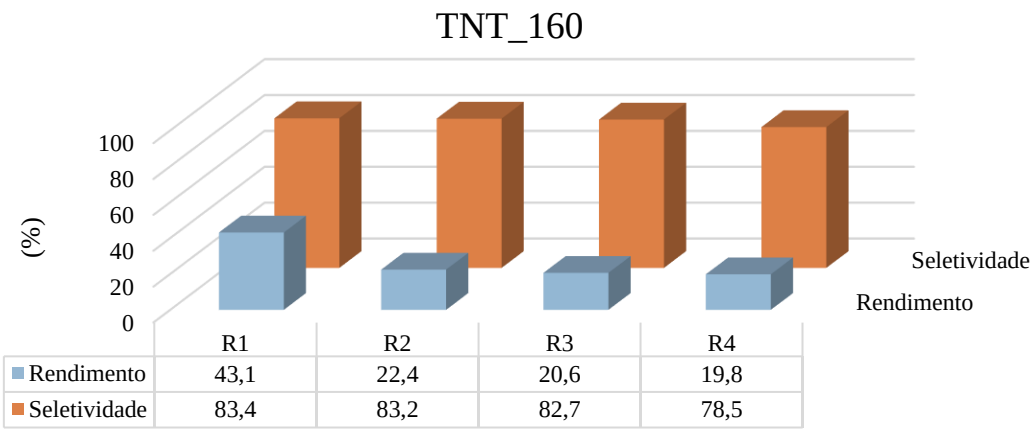


Figura II.3.27. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador TNT_160.

O catalisador TNT_160 apresenta uma reciclabilidade até quatro ciclos sendo que tal como ocorreu no TNT_200 onde ocorreu maior decréscimo de rendimento foi entre o primeiro e segundo ciclo. Os valores de seletividade mantiveram-se elevados e constantes, encontram-se todos na ordem dos 80%.

Relativamente ao catalisador TNT_C_dots a reciclagem foi feita para a reação em que se obteve o maior rendimento sendo este relativo ao ensaio realizado em reator a 80 ºC, na ausência de solvente, com 1 mg de catalisador e 8,6 mmol de TBHP (70% aq.) e com uma duração de 24h (Figura II.3.28.).

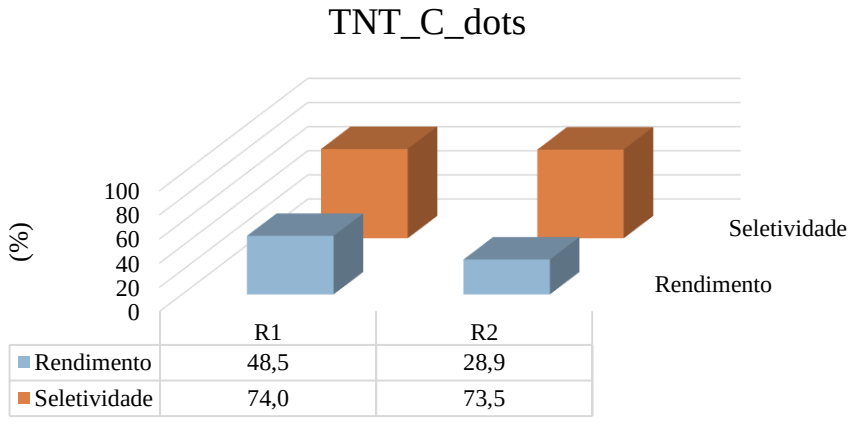
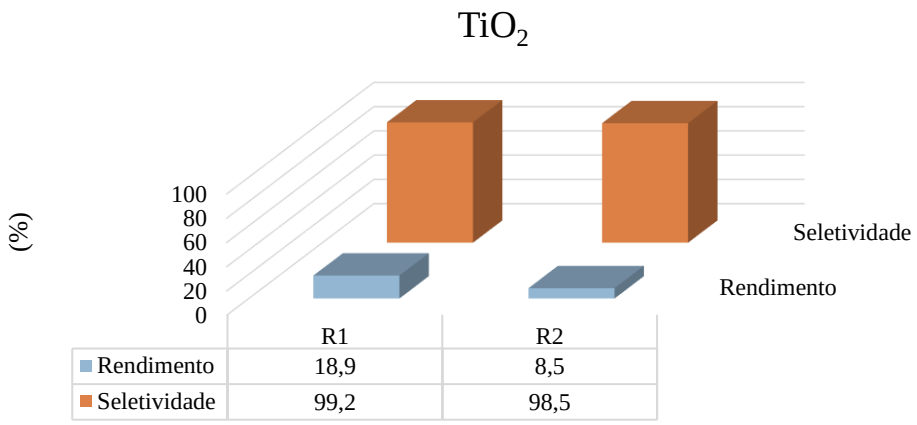


Figura II.3.28. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador TNT_C_dots.

O nanomaterial teve uma reciclabilidade de dois ciclos, mas na verdade poderiam ter sido realizados mais que não foi feito por falta de tempo. É de notar que entre o primeiro e o segundo ciclo ocorre uma diminuição de rendimento em 20%, mantendo a seletividade constante.

Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$)

Para o nanomaterial TiO_2 a reação a ser reciclada foi a que se realizou em banho de ultrassons a 50 ºC, com 1 mg de catalisador, com TBHP (70% aq.) na presença de solvente durante 5h (figura II.3.29.)

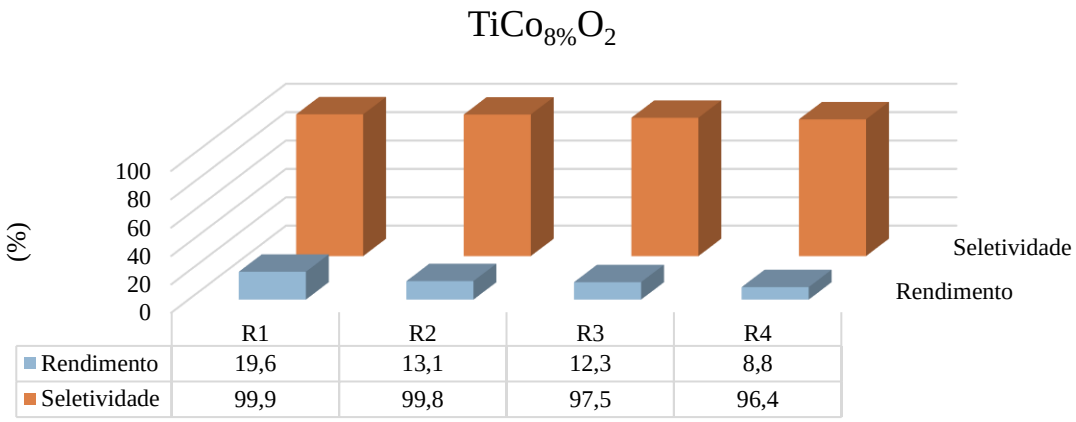


	R1	R2
Rendimento	18,9	8,5
Seletividade	99,2	98,5

Figura II.3.29. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador TiO_2.

Este catalisador demostrou atividade durante 2 ciclos sendo que o decréscimo de rendimento foi *ca* 10%. O valor de seletividade demostrou-se perto do 100% nos dois ciclos.

Para o catalisador $TiCo_{8\%}O_2$ a reação escolhida para sofrer reciclagem foi a realizada em banho de ultrassons, a 50 ºC, na presença de solvente, com 1 mg de catalisador durante 5h (Figura II.3.30)

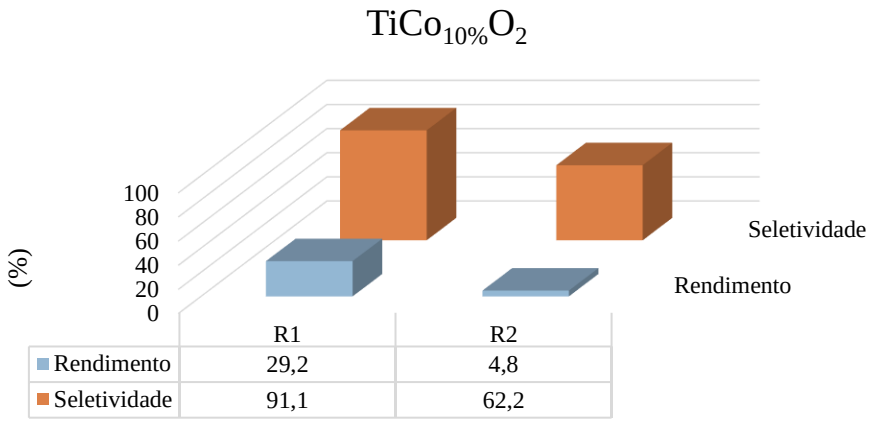


	R1	R2	R3	R4
Rendimento	19,6	13,1	12,3	8,8
Seletividade	99,9	99,8	97,5	96,4

Figura II.3.30. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador $TiCo_{8\%}O_2$.

Por observação dos valores apresentados na figura acima é de notar que o decrescimento de rendimento se apresenta maior entre o primeiro e o segundo ciclo e seguidamente entre o terceiro e o último ciclo. O valor de seletividade mais baixo ocorre no terceiro ciclo com o valor de 96.4%.

Por fim para o nanomaterial $TiCo_{10\%}O_2$ a reação selecionada para realizar a reciclagem foi a obtida a temperatura ambiente, na presença de solvente, com 1 mg de catalisador durante 24h (Figura II.3.31.).



	R1	R2
Rendimento	29,2	4,8
Seletividade	91,1	62,2

Figura II.3.31. Valores de rendimento total e seletividade ao benzaldeído para os diversos ciclos de reações para o catalisador $TiCo_{10\%}O_2$.

Analisando a figura conclui-se que o catalisador $TiCo_{10\%}O_2$ apenas têm uma reciclabilidade de 2 ciclos, entre estes dois ocorreu um decréscimo para o valor de 25%. Já o valor de seletividade baixou para o valor de 62%.

II.3.7.Reação de oxidação na presença de difenilamina ($(C_6H_5)_2NH$)

De forma a tentar compreender o tipo de mecanismo envolvido nestas reações de oxidação do álcool benzílico, foram efetuados ensaios de reação na presença de *traps* radicalares, onde foi utilizado a difenilamina (Ph_2NH), *trap* de oxigénio radical. Devia ter sido utilizado também o *trap* de carbono-radical, bromotriclorometano. Estes são comumente utilizados como *traps* radicalares de oxigénio e carbono.[100, 108]

Foram efetuados ensaios de 24h, na presença de 3mL de solvente, 5 mmol de substrato, 8,6 mmol (TBHP (70% aq.) 1 mg de catalisador e 8,6 mmol de Ph_2NH. No caso dos nanotubos as reações foram realizadas a 80 ºC, enquanto que para as nanopartículas foram efetuadas à temperatura ambiente.

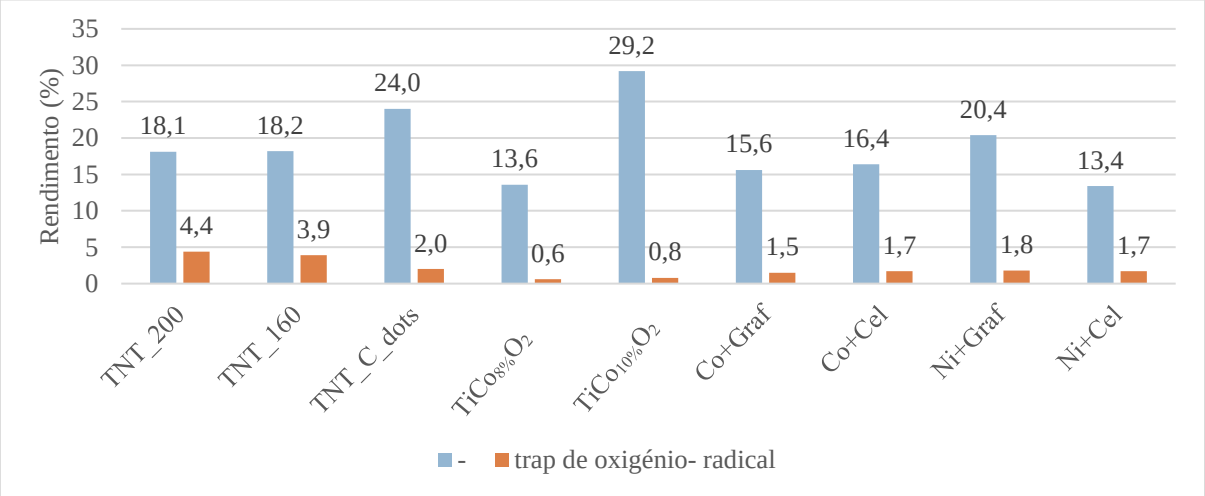


Figura II.3.32. Valores de rendimento total para as reações realizadas com difenilamina e na ausência da mesma.

Pelos resultados obtidos, compreende-se que a difenilamina funcionou como *trap* de oxigénio radicalar, ou seja, reage mais rapidamente com os radicais formados respetivo ao oxidante, inibindo a oxidação do álcool benzílico nos seus produtos correspondentes.

Esta comparação concede fortes indícios de que o mecanismo da oxidação peroxidativa do álcool benzílico segue um mecanismo radicalar. Apesar de ainda não ter sido definido o mecanismo detalhado de oxidação de álcoois, demonstra-se abaixo (figura II.3.33.) um mecanismo proposto para a oxidação do álcool benzílico sendo o oxidante empregue TBHP (70% aq.).

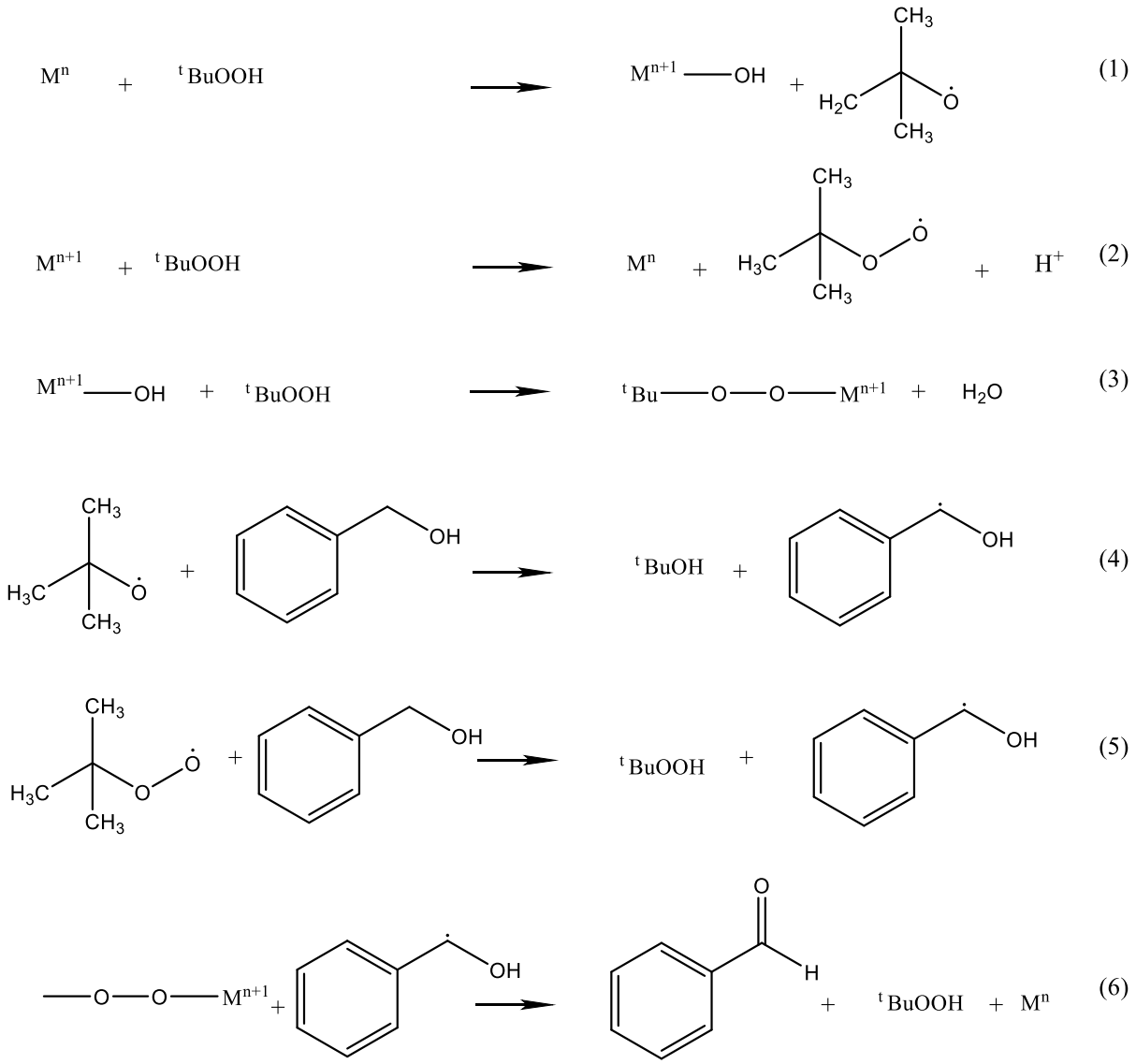


Figura II.3.33. Mecanismo proposto para oxidação do álcool benzílico com TBHP (70% aq.).

II.4. Atividade catalítica dos nanomateriais na reação do 1-feniletanol

No presente subcapítulo, encontram-se indicados os resultados obtidos no estudo da atividade catalítica dos nanotubos de titanatos (TNT_200, TNT_160 e TNT_C_dots), na oxidação de um álcool secundário, 1-feniletanol (*vide* Figura I.3.3.).

As amostras retiradas (100 μL) no final de todas as reações foram quantificadas por cromatografia gasosa (GC). Nos ensaios executados na ausência de solvente, este foi adicionado após o término da reação, de forma a ser possível a quantificação por GC com a mesma reta de calibração.

Relativamente a esta reação de oxidação o parâmetro rendimento foi calculado para a acetofenona. Os parâmetros TON e TOF exibidos foram também denominados $TON_{eq.}$ e $TOF_{eq.}$ respetivamente.

II.4.1.Oxidação catalítica do 1-feniletanol assistida por aquecimento convencional

De modo semelhante à reação de oxidação do álcool benzílico, foi efetuado o estudo da atividade catalítica dos nanotubos de titanatos e nanotubos de titanatos modificado com pontos de carbono (TNTs e TNT_C_dots).

Realizaram-se ensaios variando diversos parâmetros como a temperatura, agente oxidante, quantidade de catalisador e presença/ausência de solvente.

As alterações de cada parâmetro seguiram uma certa ordem mantendo os outros constantes de forma a conseguir uma comparação direta da influência de cada um na reação de oxidação do 1-feniletanol.

II.4.1.1. Estudo do efeito da temperatura

Começou-se por estudar o efeito da temperatura com o propósito de compreender a atividade dos catalisadores com a alteração deste parâmetro. Os ensaios de reação oxidativa utilizando como substrato o 1-feniletanol foram efetuados a duas temperaturas, 80 ºC e 100 ºC.

Por observação dos resultados obtidos na tabela II.4.1. conclui-se que a temperatura de reação mais favorável é a 80 ºC, onde ocorre maior formação de acetofenona. O valor máximo de rendimento obtido foi de 98.9% relativo ao catalisador TNT_160. De modo idêntico à reação do álcool benzílico também na oxidação do 1-feniletanol os nanotubos de titanatos e nanotubos modificados com pontos de carbono apresentam maior atividade a 80 ºC.

Tabela II.4.1. Condições experimentais e resultados obtidos nas reações de oxidação a diferentes temperaturas para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) [(a)].

Catalisador	Temperatura (ºC)	Rendimento (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	80	42,9	124,5	5,2
	100	13,1	38,1	1,6
TNT_160	80	98,9	287,4	12,0
	100	76,6	222,5	9,3
TNT_C_dots	80	36,6	106,2	4,4
	100	5,6	16,2	0,7

(a) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; 24h.

II.4.1.2. Estudo do tempo reacional

De maneira a determinar qual o tempo de reação ideal foram realizadas reações oxidativas do 1-feniletanol com a duração de 5 e 24h.

Face aos resultados apresentados na tabela II.4.2. determina-se que o tempo a que se verifica maiores rendimentos é a 24 horas de reação, sendo que para a reação catalisada por TNT_160 o valor de rendimento é perto dos 100%. Concluindo que nas primeiras 5 horas a formação de acetofenona não é muito elevada. A 5 horas, os rendimentos encontram-se *ca* dos 8%.

Tabela II.4.2. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação com duração de 5[(a)] e 24h[(b)] para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	5	6,9	20,2	4,0
	24	42,9	124,5	5,2
TNT_160	5	8,7	25,4	5,1
	24	98,9	287,4	12,0
TNT_C_dots	5	8,5	24,6	4,9
	24	36,6	106,2	4,4

(a) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; 80 ºC, 24h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; 80 ºC, 5h.

II.4.1.3. Estudo da presença/ausência de solvente

Uma forma de tornar o processo catalítico mais sustentável é eliminar a utilização de solventes, se possível, deste modo foi efetuado o estudo do impacto da ausência de solvente na reação.

Analisando os valores obtidos na tabela II.4.2. verifica-se que a ausência de solvente conduz a maiores rendimentos aproximadamente de 20%. A reação na ausência de solvente apresenta-se mais benéfica, não só por exibir rendimentos mais elevados, mas também por originar um processo catalítico mais sustentável. Estes apresentam o mesmo comportamento nas reações de oxidação de álcool benzílico, concluindo na ausência de solvente o catalisador possuem um maior contacto com o substrato, levando a uma maior formação de produtos.

Tabela II.4.3. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação na presença [(a)]/ ausência [(b)] para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

Catalisador	Solvente	Rendimento (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	CH_3CN	6,9	20,2	4,0
	-	19,5	56,7	11,3
TNT_160	CH_3CN	8,7	25,4	5,1
	-	20,0	58,2	11,6
TNT_C_dots	CH_3CN	8,5	24,6	4,9
	-	18,6	54,1	10,8

(a) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 3 mL de acetonitrilo, 1 mg de catalisador; 80 ºC, 5h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.); 1 mg de catalisador; 80 ºC, 5h.

II.4.1.4. Estudo do agente oxidante

Seguidamente, avaliou-se a prestação dos dois agentes oxidantes testados, o TBHP (70% aq.) e o H_2O_2 (30% aq.). Do quadro de resultados obtidos (tabela II.4.4.) depreende-se que a utilização de TBHP (70% aq.) como agente oxidante apresenta melhores rendimentos, (mais de 15% comparativamente com o H_2O_2 (30% aq.)). Nesta reação não existe a possibilidade de oxidação do produto formado (acetofenona), justificando a utilização de um agente com maior poder oxidante, TBHP (70% aq.), como observado pelos valores da tabela.

Tabela II.4.4. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação com agentes oxidantes diferentes para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) [(a)].

Catalisador	Oxidante	Rendimento (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	TBHP (70% aq.)	19,5	56,7	11,3
	H_2O_2 (30% aq.)	5,5	16,1	3,2
TNT_160	TBHP (70% aq.)	20,0	58,2	11,6
	H_2O_2 (30% aq.)	3,8	11,1	2,2
TNT_C_dots	TBHP (70% aq.)	21,7	63,1	12,6
	H_2O_2 (30% aq.)	6,5	18,9	3,8

(a) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq.) /H_2O_2 (30% aq.); 1 mg de catalisador; 80 ºC, 5h.

II.4.1.5. Estudo da variação da quantidade de oxidante

Um dos parâmetros relevantes é a quantidade de oxidante a utilizar, deste modo foram realizadas para três razões molares substrato: oxidante diferentes.

Com base nos valores de rendimento presentes na tabela II.4.5. conclui-se que não existem grandes discrepâncias para as duas razões utilizadas, por este motivo opta-se pela razão mais baixa (1:1,7), não se justificando a utilização de quantidades superiores a 8,6 mmol de oxidante.

Tabela II.4.5. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação com quantidades de oxidante diferentes para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots) [(a)].

Catalisador	Substrato: oxidante	Rendimento (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	1:1,7	19,5	56,7	11,3
	1:2	19,2	55,8	11,2
TNT_160	1:1,7	20,0	58,2	11,6
	1:2	20,5	59,5	11,9
TNT_C_dots	1:1,7	21,7	63,1	12,6
	1:2	18,6	54,1	10,8

(a) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol, 8,6 mmol/10 mmol oxidante (TBHP (70% aq.), 1 mg de catalisador; 80 ºC, 5h.

II.4.1.6. Estudo da variação da quantidade de catalisador

Outro parâmetro variado foi de que modo a quantidade de catalisador influenciava a formação de produto. Foram efetuados dois ensaios para cada catalisador sendo as quantidades utilizadas dos mesmo de 0,2 e 1 mg. Analisando os valores obtidos (tabela II.4.6.) a utilização de 1 mg de catalisador apresenta formação de maiores quantidades de acetofenona. Para este parâmetro considera-se que a utilização de 1 mg de catalisador é a condição otimizada.

Tabela II.4.6. Condições experimentais e resultados obtidos para as reações de oxidação com diferentes quantidades de catalisador (TNTs e TNT_C_dots) [(a)].

Catalisador	mg de catalisador	Rendimento (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	0,2	12,5	181,7	36,3
	1	19,5	56,7	11,3
TNT_160	0,2	12,7	185,2	37,0
	1	20,0	58,2	11,6
TNT_C_dots	0,2	11,5	167,4	33,5
	1	21,7	63,1	12,6

(a) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de TBHP (70% aq.) 0,2/1 mg de catalisador; 80 ºC, 5h.

II.4.2. Oxidação catalítica do 1-feniletanol assistida por radiação ultrassónica (banho de ultrassons)

A utilização de métodos não convencionais, por exemplo a radiação ultrassónica já demostrou resultados favoráveis. Deste modo, foram efetuados ensaios de oxidação catalítica do 1-feniletanol em banho de ultrassons a uma temperatura de 50 ºC. Foram realizadas reações na presença e na ausência de solvente durante 5 horas.

Observando os valores obtidos na tabela II.4.7. conclui-se que os ensaios na presença de CH_3CN apresentam valores superiores de rendimento. Concluindo que na utilização de banho de ultrassons as reações requerem solvente de modo a homogeneizar a mistura reacional.

Tabela II.4.7. Condições experimentais para as reações de oxidação na presença [(a)]/ ausência[(b)] de solvente para os nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

Catalisador	Solvente	Rendimento (%)	$TON_{eq.}$	$TOF_{eq.}$ (h^{-1})
TNT_200	CH_3CN	11,2	32,6	6,5
	-	6,7	19,5	3,9
TNT_160	CH_3CN	22,0	63,8	12,8
	-	7,9	23,0	4,6
TNT_C_dots	CH_3CN	17,2	54,1	10,8
	-	8,1	23,4	4,7

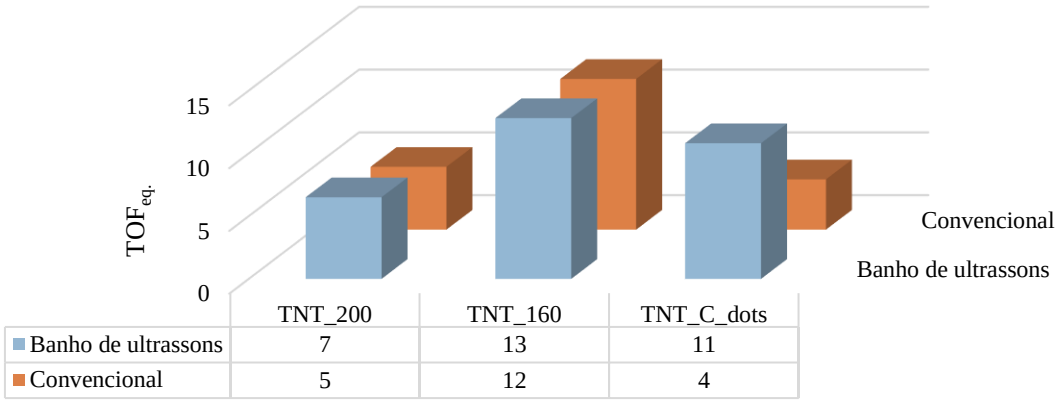
(a) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de TBHP (70% aq.), 3 mL de solvente, 1 mg de catalisador; banho de ultrassons, 50 ºC, 5h.

(b) condições reacionais: 5 mmol de 1-feniletanol; 8,6 mmol de TBHP (70% aq.), 1 mg de catalisador; banho de ultrassons, 50 ºC, 5h.

II.4.3. Comparação das técnicas de aquecimento

Na reação de oxidação do 1-feniletanol foram estudas duas técnicas diferentes de aquecimento (convencional e em banho de ultrassons).

Os valores de $TOF_{eq.}$ relativos aos ensaios realizados por aquecimento convencional não se mostram muito inferiores comparativamente aos ensaios assistidos por banho de ultrassons (valores presentes na figura II.4.1.). Deste modo é possível concluir que a técnica de radiação ultrassónica não se torna muito vantajosa.



	TNT_200	TNT_160	TNT_C_dots
Banho de ultrassons	7	13	11
Convencional	5	12	4

Figura II.4.1. Valores de $TOF_{eq.}$ para as duas técnicas de aquecimento, convencional e banho de ultrassons, para as reações catalisadas pelos nanotubos (TNTs e TNT_C_dots).

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. PREÂMBULO

No primeiro subcapítulo será enunciado os reagentes empregues e os equipamentos utilizados. Sendo que o segundo será referente aos diversos procedimentos efetuados para os ensaios de oxidação química do álcool benzílico e do 1-feniletanol, assistidos por métodos como sonda ultrassónica, aquecimento convencional e aquecimento por fontes alternativas (MW e banho de US).

III.2. Reagentes e Equipamentos

III.2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para os diversos estudos catalítico foram empregues sem purificação adicional. Como substrato foi utilizado o álcool benzílico ($C_6H_5CH_2OH$) (Sigma-Aldrich, ≥99.0%) e 1-feniletanol ($C_6H_5CH(OH)CH_3$) (Sigma-Aldrich ≥98%). Como oxidantes o hidropéroxido de *terc*-butilo [$(CH_3)_3COOH$] (Sigma-Aldrich, solução aquosa a 70%) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2) (Sigma-Aldrich, solução aquosa a 30%). Como solvente foi utilizado o acetonitrilo (CH_3CN) (Sigma-Aldrich, ≥99.8%) e como padrão interno o nitrometano (CH_3NO_2) (Sigma-Aldrich ≥95.0%). Como aditivo foi utilizado 2,2,6,6-tretrametilpiperidinil-1-oxilo (TEMPO) (Sigma-Aldrich ≥98.0%) e difenilamina $(C_6H_5)_2NH$ (Sigma-Aldrich ≥99.0%).

III.2.2. Equipamentos

Foram realizadas diversas reações sob aquecimento do reator *OS1025 STEM Omni* da marca Electrothermal que exibe a possibilidade de ocorrerem 10 reações distintas em simultâneo (em tubos de reação de 10 x 25 mL) com velocidade de agitação entre os 100-800 rpm e opera a temperaturas de -30 ºC até 220 ºC.

Nas reações sob aquecimento do banho de ultrassons foram realizados na unidade ultrassónica TRANSSONIC modelo *660/H* que emite uma frequência de 35kHz e com potencial de aquecimento até 80ºC.

Os ensaios sob aquecimento assistidos por micro-ondas foram realizados por micro-ondas do tipo monomodo da Anton Paar (modelo *Monowave 300*), em tubos de 10 mL devidamente selados por septos de politetrafluoretileno (PTFE).

A sonda ultrassónica foi Bandelin SONOPULS modelo HD 2200.2 sendo a ponta utilizada plana e de titânio, MS 72, que possui um diâmetro de 2 mm e com uma amplitude de 282 μm_{ss}, esta sonda encontrava-se numa caixa à prova de som de modelo LS 20.

De modo a caracterizar os catalisadores antes e depois dos ensaios catalíticos recorreu-se ao espetrómetro Brüker Vertex 70 com uma resolução de 2 cm^{-1}. Os espetros de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos através das pastilhas de KBr sendo a amostra sólida misturada com KBr.

No decorrer das várias reações foram retiradas amostras para serem posteriormente analisadas por cromatografia em fase gasosa (GC), sendo que o cromatógrafo utilizado foi GC Agilent 7820A, estes contêm um detetor de ionização (FID) e a coluna capilar utilizada foi a DB-WAX, com um comprimento de 30m, diâmetro interno de 0.25 mm e uma espessura de filme de 0.25µm. O gás de arrastamento deste equipamento é o hélio.

A rampa de aquecimento utilizada para as amostras relativas às reações de oxidação do álcool benzílico foi a seguinte: temperatura inicial 100 ºC mantida durante 1 min, aumentado 15 ºC/min até à temperatura de 200 ºC mantida durante 1 min e por fim aumenta 20 ºC/min até a temperatura de 220 ºC onde se mantêm durante 2 min.

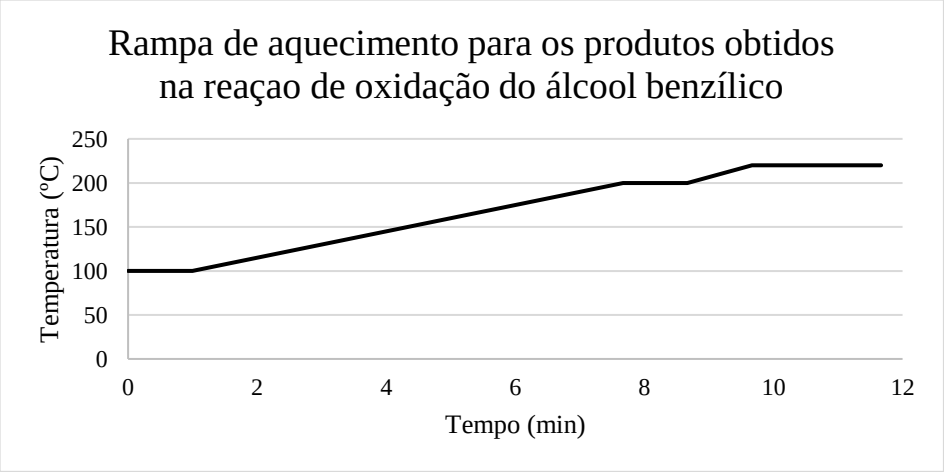


Figura III.2.1. Rampa de aquecimento do forno para as amostras relativas à reação de álcool benzílico.

A rampa de aquecimento utilizada para as amostras relativas às reações de oxidação de 1-feniletanol foi a seguinte: temperatura inicial 120 ºC mantida durante 1 minuto, aumentando 10 ºC/min até à temperatura de 200 ºC mantida durante 1 minutos e por fim aumenta 50 ºC/min até à temperatura de 220 ºC onde se mantêm durante 1.4 minutos.

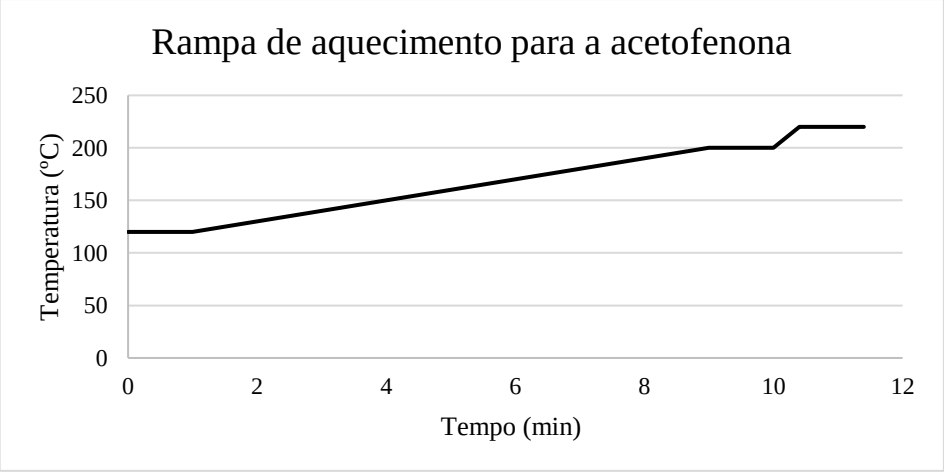


Figura III.2.2. Rampa de aquecimento do forno para as amostras relativas à reação de 1-feniletanol.

III.3. Ensaios de oxidação química

III.3.1. Ensaios à temperatura ambiente

Para o estudo do efeito da temperatura foram efetuados ensaios a diversas temperaturas. Os ensaios à temperatura ambiente foram realizados para todos os catalisadores nas mesmas condições reacionais. Num balão volumétrico de 10 mL foi colocado diversas quantidades de catalisador, 5 mmol de substrato (álcool benzílico ou 1-feniletanol), 3 mL de solvente (CH_3CN), 8,6 mmol de oxidante (TBHP (70% aq./ H_2O_2 (30% aq.)) e 50 μL de padrão interno (CH_3NO_2). De seguida, adicionou-se o magnete e isolou-se o balão com parafilme, colocou-se o balão sob agitação a uma velocidade de 600 rpm durante o tempo da reação. Após o tempo de reação retirou-se uma amostra de 100 μL para posteriormente ser quantificada.

Também foram realizados alguns ensaios na ausência de solvente, nesses ensaios o solvente foi adicionado posteriormente ao término da reação e sofreu agitação antes de ser retirada a amostra para análise.

III.3.2. Ensaios assistidos sob aquecimento convencional

Os ensaios realizados sob aquecimento convencional, seguiram o seguinte procedimento, adicionou-se os diversos reagentes, de seguida colocou-se no tubo o magnete isolou-se o mesmo com a tampa respetiva. Colocou-se o tubo no reator sob aquecimento e agitação de 600 rpm. Após a finalização do tempo de reação retirou-se o tubo, deixou-se arrefecer e recolheu-se uma amostra de 100 μL para posteriormente ser analisada.

III.3.3. Ensaios assistidos por radiação Micro-ondas

Os ensaios em micro-ondas foram efetuados para todos os catalisadores sendo o oxidante utilizando apenas o TBHP (70% (m/m) aq). Num tubo de micro-ondas colocou-se 1mg de catalisador, 8,6 mmol de oxidante, 50 μL de padrão interno (CH_3NO_2), 5 mmol de substrato (C_7H_8O) e 3 mL de solvente (CH_3CN). No tubo de micro-ondas colocou-se um magnete e selou-se com a tampa respetiva. As condições programadas foram as seguintes:

- método (*Standard*);
- potência de aquecimento (80kW);
- temperatura de reação (80 ºC),
- tempo de reação (1h);
- velocidade de agitação (600 rpm);

- rampa de aquecimento (30 seg.);
- rampa de arrefecimento (1 min).

Tendo o tempo de reação decorrido foi retirada uma amostra de 100 μL para posteriormente ser analisada.

III.3.4. Ensaios realizados em banho de Ultrassons

Os ensaios em banho de ultrassons foram realizados sendo os oxidantes utilizados o TBHP (70% aq.) e H_2O_2 (30% aq.). Num *politop* transferiu-se diferentes quantidades de catalisador, 8,6 mmol de oxidante, 50 μL de padrão interno (CH_3NO_2), 5 mmol de substrato (álcool benzílico ou 1-feniletanol) e 3 mL de solvente (CH_3CN). Após a mistura reacional estar pronta selou-se o *politop* e colocou-se no banho de ultrassons. As reações químicas tiveram uma duração de 5h a uma temperatura de 50 ºC. Após o tempo de reação foi retirada uma amostra de 100 μL.

Foram efetuados ensaios na ausência de solvente, nestes o mesmo foi colocado aquando o tempo de reação ter terminado, a mistura reacional foi agitada antes de retirar a amostra a ser analisada.

III.3.5. Ensaios assistidos por Sonda Ultrassónica

Os ensaios foram concretizados para alguns catalisadores, foram adicionadas ao *politop* as seguintes quantidades de reagentes: 8,6 mmol de TBHP (70% aq.), 5 mmol de álcool benzilico 3 mL de solvente e 50 μL de nitrometano. Ligou-se a sonda ultrassónica e deixou-se o ensaio a reagir durante 30 minutos. Após o tempo de reação foi extraída uma amostra de cada reação de 100 μL.

IV. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve com objetivo a utilização de diversos nanomateriais, nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ($Ti_{1-x}Co_xO_2$), nanotubos de titanatos (TNTs) e nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono (TNT_C_dots) e nanocompósitos de ferrite $NiFe_2O_4$ $CoFe_2O_4$ suportados em grafite/celulose como catalisadores na reação de oxidação química do álcool benzílico que suscita interesse na indústria química. Também foram efetuados os estudos para a oxidação química do 1-feniletanol para os nanotubos de titanatos (TNT_200, TNT_160 e TNT_C_dots).

Foi efetuada a caracterização estrutural dos nanomateriais por FTIR, anterior e posteriormente a alguns ensaios de oxidação do álcool benzílico, onde se analisou a presença das bandas características dos nanomateriais utilizados.

Nos estudos da atividade catalítica na oxidação do álcool benzílico por método de aquecimento convencional foram otimizados parâmetros relevantes como a temperatura, a quantidade de catalisador, a razão substrato:oxidante e tempo reacional. A temperatura ambiente os valores máximos obtidos de rendimento para as nanopartículas de dióxido de titânio, TiO_2, $TiCo_{8\%}O_2$ e $TiCo_{10\%}O_2$ foram de 16,8%; 19,8% e 29,2% respetivamente. As nanopartículas com maior dopagem de cobalto (10%) apresentam um valor superior de rendimento, mostrando-se como o catalisador mais eficiente para as nanopartículas testadas.

No caso dos nanotubos de titanatos TNT_200, TNT_160 e TNT_C_dots foram de 25,1%; 43,1% e 48.1% respetivamente. Neste subconjunto de catalisadores, o que demonstrou maior atividade catalítica foram os nanotubos de titanatos modificados com pontos de carbono.

Por fim para os nanocompósitos de $CoFe_2O_2$ suportados em grafite, $CoFe_2O_2$ suportados em celulose, $NiFe_2O_2$ suportados em grafite e $NiFe_2O_2$ suportados em celulose, foram de 28.4%; 30,2%; 70,1% e 64% respetivamente. Relativamente aos nanocompósitos os que contêm níquel apresentam valores superiores de rendimento, em especial os suportados em grafite, sendo estes últimos considerados os mais ativos.

Para a oxidação química do álcool benzílico foi proposto um mecanismo radicalar visto que, foram efetuadas reações na presença de *traps* radicalares, que pela diminuição abruta dos rendimentos fundamentam o mecanismo proposto.

Os estudos da atividade catalítica destes nanomateriais na oxidação química do álcool benzílico demonstraram que as técnicas alternativas ao aquecimento convencional apresentaram valores

bastante superiores de $TOF_{eq.}$, sendo a técnica mais eficaz a sonda ultrassónica, alcançando deste modo um processo ecologicamente mais viável. As técnicas de MW e banho US também apresentam valores de $TOF_{eq.}$ superiores comparativamente aos de aquecimento convencional, enaltecendo deste modo as vantagens inerentes com a utilização de técnicas alternativas.

Os estudos efetuados dos ciclos de reciclagem dos catalisadores demonstram que estes nanomateriais mantêm a atividade catalítica no mínimo de 2 ciclos (sendo 4 ciclos o máximo valor registado).

No caso dos ensaios realizados para a oxidação química do 1-feniletanol, a técnica que apresentou melhores resultados foi os ensaios realizados em aquecimento convencional. Sendo que os valores máximos de rendimento apresentados para nanotubos TNT_200, TNT_160 e TNT_C_dots foram os valores de 42.9%; 98,9% e 36,6% respetivamente.

A comparação dos valores de $TOF_{eq.}$ obtidos pelas duas técnicas de aquecimento (convencional e banho US) leva a concluir que nesta oxidação os valores apresentados não apresentaram grandes discrepâncias.

Conclui-se que para a reação de oxidação do 1-feniletanol o TNT_160 apresenta um valor de rendimento muito próximo de 100% o que demostra uma elevada atividade nesta reação.

V. PERPECTIVAS FUTURAS

O estudo efetuado no presente trabalho permitiu uma análise preliminar da reação da oxidação do 1-feniletanol em condições peroxidativas. Posteriormente, poderá ser efetuado um estudo mais intensivo como por exemplo a utilização de radiação micro-ondas e sonda ultrassónica.

Nas reações de oxidação do álcool benzílico e do 1-feniletanol foram utilizados os oxidantes H_2O_2 (30% aq.) e TBHP (70% aq.). existindo a hipótese de testar outro agente oxidante como o O_2, sendo este o mais ecológico.

As técnicas alternativas ao aquecimento convencional apresentaram valores superiores de $TOF_{eq.}$, sendo por isso, interessante verificar o seu comportamento com outras alternativas *e.g. ball milling*.

Nos ensaios em que os rendimentos se apresentaram inferiores na ausência de solvente, poder-se-á realizar o estudo do efeito da quantidade de solvente.

VI. BIBLIOGRAFIA

[1] Marion, P.; Bernela, B.; Piccirilli, A.; Estrine, B.; Patouillard, N.; Guilbot, J.; Jérôme, F., *Green Chem.* **2017,** *19*, 4973-4989.

[2] Anastas, P.; Eghbali, N., *Chem. Soc. Rev*. **2010**, *39*, 301-312.

[3] Sheldon, R.A., *ACS Sustainable Chem Eng.* **2017,** *6*, 32-48.

[4] Sheldon, R. A., *Green Chem.* **2017**, *19*, 18-43.

[5] Noce, A. M., *J. Taibah Univ. Med. Soc.* **2018,** *3*, 1-8.

[6] De Marco, B. A.; Rechelo, B. S.; Totoli, E. G.; Kogawa, A. C.; Salgado, H. R. N., *Saudi Pharm. J.* **2019**, *27*, 1-8.

[7] Duprez, D.; Cavani F., *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis*, Imperial College Press, **2014**.

[8] Matharu, S. A.; Höfer, R.; Zhang, Z., *Green Chemistry for Surface Coatings, Inks and Adhesives: Sustainable Applications*, Royal Society of Chemistry, **2019**.

[9] 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.

[10] Védrine, J. C., *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, **2018**.

[11] Joshi, S. S., Bhatnagar, A., Ranade, V.V., *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Elsevier, **2016**.

[12] Védrine, J. C., *Catalysts*, **2017**, *7*, 1-25.

[13] Liu, F.; Wang, H.; Sapi, A.; Tatsumi, H.; Zherebetskyy, D.; Han H. L.; Carl, L.; Somorjai, G., *Catalysts*, **2018**, *8*, 1-16.

[14] Kunz, S., *Top. Cat.*, **2016**, *59*, 1671-1685.

[15] Richard, E. B.-, Védrine, J.C., *Tech. Ingénieur*, **2013**, *1215*, 1-30.

[16] Rothenverg, G., *Catalysis*, Wiley, **2008**.

[17] Clerici, M. G., Kholdeeva O. A., *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis*, Wiley, **2013**.

[18] Bavykin, D. V., Walsh, F. C., *Nanoscience & Nanotechnology Series Titanate and Titania Nanotubes*, The Royal Society of Chemistry**, 2009**.

[19] Matsumoto, T., Ueno, M., Wang, N., Kobayashi Shū, *Chem.- Asian J.*, **2008**, *3*, 196-214.

[20] Shi, F., Tse, M.K., & Beller, M. *ChemInform*, **2007**, 38.

[21] Sheldon, R.A., *Catalytic Oxidation: Principles and Applications*, World Scientific, **1995**.

[22] Mlochowski, J., *The Open Catalysis Journal*, **2011**, *4*, 54-82.

[23] Bonrath, W., Schmidt, R. A. P., *Advances in Organic Synthesis*, Bentham Science Publishers Ltd., **2005**.

[24] Bremner, D. H., *Ultrassonics Sonochemistry*, **1994**, *1*, S119-S124. .

[25] Mahamuni, N. N., P. R., Pandit, A. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 98-108.

[26] Mirza-Aghayan, M., Kashef-Azar, E., Boukherroub, R., *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 4962-4965.

[27] Martines, M. A. U., Davolos, M. R., Júnior, M. J., *Quim. Nova*, **2000**, *23*, 251-256.

[28] Maleki, A., *Ultrason Sonochem.*, **2018**, *40*, 460-464.

[29] Ragupathi, C., Vijaya, J. J., Narayanan, S., Jesudoss, S., Kennedy, L. J., *Ceram. Int.*, **2015**, *41*, 2069-2080.

[30] Langa, F., Cruz, P. D. L., Hoz, A. D. L., Díaz-Ortiz, A., Díez-Barra, E., *Contemp. Org. Synth.*, **1997**, *4*, 373-386.

[31] Horikoshi, S., Schiffmann, R. F., Fukushima, J., Serpone, N., *Microwave Chemical and Materials Processing a tutorial*, Springer, **2018**.

[32] Kappe, C. O., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1127-1139.

[33] Jones, D.A., Lelyved, T. P., Mavrofidis, S. D. Kingman, S. W., Miles, N. J., *Resour. Cons Recy*, **2002**, *34*, 75-90.

[34] Johns, A. T., Ratcliff, G., Platts, J. R., *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus, **1983**.

[35] Zhang, X., Rajagopalan, K., H., Ruan, R., Sharma, B. K., *Sustainable Energy & Fuels*, **2017**, *1*, 1664-1699.

[36] Smallwood, I. M., *Handbook of Organic Solvent Properties*, Elsevier, **1996**.

[37] Mao, H., Qiu, Z., Xie, B., Wang, Z., Shen, Z., Hou, W., *Offshore Technology Conference Asia*, **2016**.

[38] Li, C. P., Du, M., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5958-5972.

[39] Berrino, E., Supuran, C. T., *Expert. Opin. Drug Discov.*, **2018**, *13*, 861-873.

[40] Anastas, P.T., Zimmerman, J. B., *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37*, 94-101.

[41] Anastas, P. T., et al, *Green Chem.*, **2018**, *20*, 1929-1961.

[42] Sheldon, R. A., Arends, I. W. C. E., Hanefeld, U., *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley, **2007.**

[43] Shaikh, M., Satanami, M., Ranganath, K. V., *Catal. Commun.*, **2014**, *54*, 91-93.

[44] Figiel, P.J., Kopylovich, M. N., Lasri, J., M. Fátima C. Guedes Da Silva, João J. R. Frausto Da Silva, Pombeiro, A. J. L., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2766-2768.

[45] Parmeggiani, C., Cardona, F., *Green Chem.*, **2012**, *14*, 547-564.

[46] Stahl, S. S., Alsters, P. L., *Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis*, Wiley, **2016**.

[47] Akbari, A., Amini, M., Tarassoli, A., Eftekhari-Sis, B., Ghasemian, N., Jabbari, E., *Nano-Structures & Nano-Objects*, **2018**, *14*, 19-48.

[48] Olenin, A. Y., Mingalev, P. G., Lisichkin, G. V, *Petrol. Chem.+*, **2018**, *58*, 577-592.

[49] Sigh, S. J., Jayaram, R. V., *Synthetic Commun.*, **2012**, *42*, 299-308.

[50] Wakaki, T., Oisaki, K., Kanai, M., *Green Chem.*, **2016**, *18*, 3681-3683.

[51] Friedrich, H. B., *Platin. Met. Rev.*, **1999**, *43*, 94-102.

[52] Islam, S. M., Paul, S., Roy, A. S., Mondal, P., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, *23*, 560-570.

[53] Karmakar, A., Luísa M. D. R. S. Martins, M. Fátima C. Guedes Da Silva, Hazra, S., Pombeiro, A. J., *Catal. Lett.*, **2015**, *145*, 2066-2076.

[54] Mizuno, N., *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, Wiley, **2009**.

[55] "*Benzaldehyde Market Size, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Development Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2019 – 2025"*, Global Market Insights, Abril 2017. Disponível em: https://www.gminsights.com/industry-analysis/benzaldehyde-market. Acesso em: 10 de Novembro 2019.

[56] Mangin, F., Prinsen, P., Yepez, A., Gilani, M. R. H. S., Xu, G., Len, C., & Luque, R., *Catal. Commun.*, **2018**, *104*, 67-70.

[57] Choudhary, V. R., Dumbre, D. K., Bhargava, S. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 9471-9478.

[58] Han, H., Zhang, S., Hou, H., Fan, Y., Zhu, Y., *Eur. Jo. Inorg. Chem.*, **2006**, *2006*, 1594-1600.

[59] Chan-Thaw, C., Savara, A., Villa, A., *Catalysts*, **2018**, *8*, 1-21.

[60] "*Benzaldehyde Market Forecast, Trend Analysis & Competition Tracking: Global Market Insights 2019 to 2029"*, Fact.MR, Agosto 2019. Disponível em: https://www.factmr.com/report/2513/benzaldehyde-market. Acesso em: 10 de Novembro 2019.

[61] *"Global Benzaldehyde Market Growth 2019-2024"*, Industry Research, Fevereiro, 2019. Disponível em: https://www.industryresearch.co/global-benzaldehyde-market-growth-2019-2024-13842234. Acesso em: 10 de Novembro.

[62] Olmo, A. D., Calzada, J., Nuñez, M., *Crit. Rev. Food Sci.*, **2015**, *57*, 3084-3103.

[63] *"Benzoic Acid Market Size, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Development, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast, 2019 – 2025*", Global Market Insights. Disponível em: https://www.gminsights.com/industry-analysis/benzoic-acid-market. Acesso em: 11 de Novembro.

[64] *"Benzoic Acid Market – Forecast (2019 - 2024)"*, Industry ARC, disponível em: https://www.industryarc.com/Report/17699/benzoic-acid-market.html. Acesso em: 11 de Novembro de 2019.

[65] *"Benzoic Acid- Chemical Economics Handbook"*, IHS Markit, Novembro de 2017. Disponível em: https://ihsmarkit.com/products/benzoic-acid-chemical-economics-handbook.html. Acesso em: 11 de Novembro de 2019.

[66] "*Acetophenone Market: Global Industry Analysis and Opportunity Assessment 2015-2025"*, Future Market Insights, Janeiro 2020. Disponível em: https://www.futuremarketinsights.com/reports/acetophenone-market. Acesso em: 10 de Novembro 2019.

[67] US Patent 6165517, 26/12/2000.

[68] Chen, Y., Bai, L., Zhou, C., Lee, J.-M., Yang, Y., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6452-6454.

[69] *"Acetophenone Market Size, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Potential, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast, 2019 – 2025"*, Global Market Insights. Disponível em: https://www.gminsights.com/industry-analysis/acetophenone-market. Acesso em: 10 de Novembro de 2019.

[70] *"Acetophenone Market Analysis - Forecast (2019 - 2024)"*, Industry ARC, disponível em: https://www.industryarc.com/Report/15322/acetophenone-market.html. Acesso em: 10 de Novembro 2019.

[71] *"Acetophenone Market 2019 Global Size, Growth Insight, Share, Trends, Industry Key Players, Regional Forecast to 2025"*, MarketWatch, Julho de 2019. Disponível em: https://www.marketwatch.com/press-release/acetophenone-market-2019-global-size-growth-insight-share-trends-industry-key-players-regional-forecast-to-2025-2019-07-15. Acesso em: 10 de Novembro de 2019.

[72] Salgado, B. C., Cardeal, R. A., Valentini, A., *Nanomaterials Applications for Environmental Matrices*, Elsevier, **2019**.

[73] Bavykin, D. V., & Walsh, F. C., *Titanate and Titania Nanotubes*, The Royal Society of Chemistry, **2009**.

[74] Haggert, J. E. S., Schelhas, L. T., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Garten, L. M., Sun W., Stone, K. H., Perkins, J. D., Toney, M. F., Ceder, G., Gorman, B. P., Tate, J., *Sci. Rep-UK*, **2017**, *7*.

[75] Lim, S. H., Ferraris, C., Schereyer, M., Shih, K., Leckie, J. O., White, T., *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*, 2905-2915.

[76] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K., *Langmuir*, **1998**, *14*, 3160-3163.

[77] Kasuga, T., *Thin Solid Films*, **2006**, *496*, 141-145.

[78] Bem, v., Neves, M., Nunes, M., Silvestre, A., Monteiro, O., *J. Photoch. Photobio A*, **2012**, *232*, 50-56.

[79] Nunes, M. R., Monteiro, O. C., Castro, A. L., Vasconcelos, D. A., Silvestre, A. J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 961-965.

[80] Bavykin, D. V., Walsh, F. C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *40*, 977-997.

[81] Wang, R., Lu, K. -Q., Tang, Z. -R., Xu, Y. -J., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 3717-3734.

[82] Baptista, F. R., Belhout, S. A., Giordani, S., Quinn, S. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 4433-4453.

[83] Gao, J., Zhu, M., Huang, H., Liu, Y., Kang, Z., *Inorg. Chem. Front.*, **2017**, *4*, 1963-1986.

[84] Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., Scrivens, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1276-12737.

[85] Biazar, N., Poursalehi, R., Delavari, H., *AIP Conf. Proc*, **2018**, *1920*, 1-4.

[86] Isnaeni, Hanna, M. Y., Pambudi, A. A., Murdaka, F. H., *AIP Conf. Proc.*, **2017**, *1801*, 1-5.

[87] Wang, Q., Zheng, H., Long, Y., Zhang, L., Gao, M., Bai, W., *Carbon*, **2011**, *49*, 3134-3140.

[88] Alves, D. M. P., *Síntese de nanocompósitos de TNT/C-dots e o seu potencial uso na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos*, Lisboa : ISEL, Tese de Mestrado, **2018**.

[89] Zhang, S., Chen, Q., Peng, L.-M., *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 1-11.

[90] Wang, J., *Materials Science and Engineering: B*, **2006**, *127*, 81-84.

[91] Arteaga-Cardona, F., Pal, U., Alonso, J. M., Presa, P. D. L., Mendoza-Álvarez, M. E., Salazar-Kuri, U., Méndez-Rojas, M. Á., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2019**, *490*, 1-11.

[92] Wang, J., Deng, T., Lin, Y., Yang, C., Zhan, W., *J. Alloy. Compd.*, **2008**, *450*, 532-539.

[93] Anjum, S., Saleem, H., Rasheed, K., Zia, R., Riaz, S., Usman, A., *J. Supercond. Nov. Magn.*, **2017**, *30*, 1177-1186.

[94] Kooti, M., Sedeh, A. N., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2013**, *29*, 34-38.

[95] Liu, C., Rondinone, A., J., Zhang, Z. J., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 37-45.

[96] Ashish, T. R., Hiren J. H., *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, **2013**, *7*, 1103-1111.

[97] Shirsath, S. E., Liu, X., Yasukawa, Y., Li, S., Morisako, A., *Sci. Rep-UK*, **2016**, *6*, 1-11.

[98] Morr, A. H., Haneda, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1981**, *52*, 2496-2498.

[99] Hoppe, M., Döring, S., Gorgoi, M., Cramm, S., Müller, M., *Phys. Rev. B*, **2015**, *91*, 1-7.

[100] Almeida, M. P., Martins, L. M. D. R. S., Carabineiro, S. A. C., Lauterbach, T., Rominger, F., Hashmi, A. S. K., Pombeiro, A. J. L., Figueiredo J. L., *Catal. Sci. & Techol.*, **2013**, *3*, 3056-3069.

[101] Kazemi, M., Ghobadi, M., Mirzaie, A., *Nano*, **2018**, *7*, 43-68.

[102] Tabit, R., Amadine, O., Essamlali, Y., Dânoun, K., Rhihil, A., Zahouily, M., *RSC Advances*, **2018**, *8*, 1351-1360.

[103] Sadri, F., Ramazani, A., Massoudi, A., Khoobi, M., Azizkhani, V., R, Min, B. K., *B. Kor. Chem, Soc.*, **2014**, *35*, 2029-2032.

[104] Gawade, M. B., Rathi, A., Nogueira, I. D., Ghumman, C. A. A., Bundaleski, N., Teodoro, O. M. N. D., & Branco, P. S., *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 865-871.

[105] Sadri, F., Ramazani, A., Massoudi, A., Khoobi, M., Azizkhani, V., Tarasi, R., Min, B. K., *B. Kor. Chem. Soc.*, **2014**, *35*, 2029-2032.

[106] Mahdavi, V., Mardani, M., Malekhosseini, M., *Catal. Commun.*, **2018**, *8*, 2201-2204.

[107] Wu, J., Liu, Y., Ma, X., Liu, P., Gu, C., Dai, B., *Synthetic Commun.*, **2016**, *46*, 1747-1758.

[108] Martins, L. M. D. R. S., Ribeiro, A. P. C., Carbineiro, S. A. C., Figueiredo, J. L., Pombeiro, A. J. L., *Dalton T.*, **2016**, *45*, 6816-6819.