

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Ciências
ULisboa

Dessulfurização oxidativa catalítica de combustíveis para um ambiente mais limpo

Pedro Miguel Vinagre Moreira

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Professora Doutora Carla D. Nunes

Dedicatória e agradecimentos

À minha orientadora, Professora Doutora Carla Nunes, por me ter acolhido neste trabalho, por todo o apoio ao longo do tempo, por me ter mostrado o mundo da investigação e do verdadeiro significado de resiliência e por toda a disponibilidade e boa disposição e toda aprendizagem que me transmitiu e pelo crescimento que me proporcionou não só como aluno, mas como pessoa.

À senhora Professora Doutora Susana Santos, pela oportunidade de realizar este trabalho e por toda a dedicação prestada aos alunos do mestrado em Química, no sentido de estar sempre disponível não só como coordenadora do curso, mas também como regente da unidade curricular de Síntese em Química Orgânica.

À Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa por me ter acolhido ao longo destes 5 anos e por todas as amizades e memórias que me proporcionou durante este período.

À minha colega de laboratório, Ana Cristina Henriques, por todo o apoio e amizade e pela pessoa que é.

Aos meus pais, Carlos e Margarida Moreira, por me apoiarem sempre, por estarem sempre presentes para tudo e nunca me deixarem desistir mesmo quando eu duvidei das minhas capacidades, por todos os conselhos dados perante as adversidades que foram surgindo ao longo da tese e por todo o esforço que fizeram para que eu pudesse frequentar este mestrado.

Aos meus colegas de almoço, que posso chamar amigos, por todos os bons momentos e memórias que vou manter comigo não só nos almoços, mas também fora da faculdade.

A todos os meus familiares e outros colegas de curso pelo apoio, companhia e entreaajuda, fundamental para a conclusão deste mestrado.

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos e caracterizados novos materiais compostos por nanopartículas magnéticas (ferro) como suporte de óxidos de molibdênio (MoO_x) para aplicação como catalisadores na oxidação de sulfuretos. A preparação do catalisador teve início na síntese de nanopartículas de ferro, seguida de estabilização com sílica e ancoragem de grupos amina. A ancoragem de grupos amina permitiu a posterior ligação das nanopartículas de óxidos de molibdênio (MoO_2 e MoO_3).

Os materiais obtidos foram devidamente caracterizados através de espectroscopia de infravermelho, e difração de raios-X de pós e por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM). Após a síntese dos catalisadores, os mesmos foram testados em reações catalíticas de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos e/ou sulfonas. Os produtos obtidos, sulfóxidos e/ou sulfonas poderão ser eventualmente utilizados na indústria farmacêutica e na engenharia de plásticos e polímeros. As reações foram realizadas variando a temperatura e outras propriedades como o oxidante, proporção de oxidante:substrato, solvente e substratos. Os ensaios catalíticos revelaram, na sua generalidade, resultados promissores tendo sido também estudada a recuperação dos catalisadores devido às suas propriedades magnéticas. Em quase todas as reações catalíticas estudadas ocorreu formação de sulfona, o objetivo deste trabalho. Nos ensaios realizados com o catalisador contendo nanopartículas de MoO_2 obtiveram-se valores de rendimento e seletividade de 100% para a sulfona para os substratos sulfureto de difenilo e o sulfureto de metilo fenilo. Foi ainda verificado que para este catalisador a utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante conduziu aos resultados mais promissores.

A partir destes resultados é possível afirmar que o catalisador que apresentou os melhores resultados é o constituído por nanopartículas de MoO_2 e que o mesmo deverá ser utilizado e estudado extensivamente como catalisador na oxidação de sulfuretos.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, óxidos de molibdênio, catálise heterogênea, dessulfurização oxidativa.

Abstract

In this work new materials composed by magnetic nanoparticles (iron) as support of molybdenum oxides (MoO_x) were developed for later application as catalysts in the oxidation of sulfides. Preparation of the catalyst began with the synthesis of iron nanoparticles, followed by stabilization with silica and anchoring of amine groups. Anchoring of amine groups allowed the subsequent connection of molybdenum nanoparticles (MoO_2 and MoO_3).

The obtained materials were duly characterized using infrared spectroscopy and powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). After the catalyst's synthesis, they were tested in catalytic oxidation reactions of sulfides to sulfoxides and/or sulfones. The obtained products, sulfoxides and/or sulfones, can eventually be used in the pharmaceutical industry and in plastics and polymer engineering. The reactions were carried out by varying the temperature and other properties such as the oxidant, oxidant:substrate ratio, solvent, and substrates. Generally, the catalytic tests revealed promising results and it was also studied the recovery of the catalysts due to their magnetic properties. In almost all reactions, sulfone formation occurred, which was one of the main objectives of this work. In the tests carried out with the catalyst containing MoO_2 nanoparticles, yield and selectivity of 100% were obtained for the sulfone to the substrate diphenyl sulfide and methyl phenyl sulfide. For this catalyst it was also verified that the use of hydrogen peroxide led to the most promising results.

From these results it is possible to state that the catalyst with the greatest potential is the catalyst containing MoO_2 nanoparticles and that this catalyst should be used and studied extensively as a catalyst in the oxidation of sulfides.

Keywords: magnetic nanoparticles, molybdenum oxides, heterogeneous catalysis, oxidative desulfurization

Índice

Dedicatória e agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract	vi
Índice.....	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de tabelas	xii
Lista de equações	xii
Lista de esquemas	xii
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos	xiii
Capítulo 1. Introdução Teórica.....	1
1.1 Dessulfurização Oxidativa.....	1
1.2 Catálise	4
1.3 Catálise Homogénea vs Catálise Heterogénea	6
1.4 Metais de transição como catalisadores	8
1.5 Técnicas de Caracterização	13
Linhas de orientação da dissertação	18
Capítulo 2. Procedimento Experimental	19
2.1 Equipamento e reagentes.....	19
2.2 Síntese das nanopartículas.....	19
2.2.1 Síntese das nanopartículas de ferro (Fe_3O_4)	19
2.2.2 Síntese das nanopartículas de molibdénio	20
2.2.3 Ancoragem do molibdénio nas nanopartículas de ferro	21
2.3 Técnicas de caracterização	21
2.4 Ensaio de oxidação catalítica.....	21
2.5 Testes de reutilização do catalisador	22
Capítulo 3. Caracterização dos Materiais.....	23
3.1 Caracterização das nanopartículas.....	23
3.1.1 Caracterização do material NPs-Fe-Si-NH ₂ -MoO ₃	24
3.1.2 Caracterização do material NPs-Fe-Si-NH ₂ -MoO ₂	28
Capítulo 4. Oxidação de sulfuretos a sulfóxidos e/ou sulfonas.....	30
4.1.1 Estudo do substrato de sulfureto de difenilo	31
4.1.2 Estudo do substrato de sulfureto de metilo fenilo	35
4.1.4 Estudo do substrato dibenzotiofeno	38
4.1.5 Estudo do substrato 1-benzotiofeno	40

Capítulo 5. Oxidação com o nanomaterial NPs-Fe-Si-NH ₂ -MoO ₂	45
5.1 Oxidação com o material NPs-Fe-Si-NH ₂ -MoO ₂	45
5.1.1 Estudo do substrato sulfureto de difenilo	45
5.1.2 Estudo do substrato sulfureto de metilo fenilo	48
5.1.3 Estudo do substrato 1-benzotiofeno	50
5.1.4 Estudo do substrato dibenzotiofeno	53
5.2 Testes de reciclagem do material NPs-Fe-Si-NH ₂ -MoO ₂	56
Capítulo 6. Caracterização do material NPs-Fe-Si-NH ₂ -MoO ₂ após ensaios catalíticos	58
Capítulo 7. Conclusão e Perspetivas Futuras	60
Capítulo 8. Referências Bibliográficas.....	62
Capítulo 9. Anexo	67

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Exemplos de alguns compostos presentes no crude	1
Figura 1.2 - Representação esquemática da remoção de enxofre no processo de dessulfurização oxidativa ¹	2
Figura 1.3 - Esquema ilustrativo de reação com e sem catalisador	5
Figura 1.4 - Etapas da catálise	7
Figura 1.5 - Representação esquemática da técnica de difração de raios-X ⁵⁶	13
Figura 1.6 - Representação esquemática da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier ⁶¹	14
Figura 1.7 - Representação esquemática de um equipamento de microscopia electrónica de varrimento ⁶³	15
Figura 1.8 - Representação esquemática de um equipamento de microscopia eletrónica de transmissão ⁶⁵	16
Figura 1.9 - Representação esquemática de um equipamento GC-MS ⁶⁹	17
Figura 2.1 - Substratos utilizados no estudo da oxidação catalítica	22
Figura 3.1 - Difractogramas das diferentes fases de síntese do catalisador contendo nanopartículas de MoO ₃	24
Figura 3.2 - Imagens de SEM do catalisador contendo MoO ₃	25
Figura 3.3 - Imagens de TEM do catalisador contendo MoO ₃	25
Figura 3.4 - Espectros de DRIFT das NPs-Fe e das NPs-Fe- Si	26
Figura 3.5 - Espectros de DRIFT das NPs-Fe-Si-NH ₂ e das NPs-Fe-Si-NH ₂ -MoO ₃	27
Figura 3.6 - Difractogramas das diferentes fases de síntese do catalisador contendo nanopartículas de MoO ₂	28
Figura 3.7 - Espectro de DRIFT do material NPs-Fe-Si-NH ₂ -MoO ₂	29
Figura 4.1 - Substratos utilizados neste trabalho	30
Figura 4.2 - Esquematização da reação e dos produtos possíveis de obter após a oxidação catalítica do sulfureto de difenilo	31
Figura 4.3 - Curvas cinéticas de reação do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtidas na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C	32
Figura 4.4 - Curvas cinéticas de reação do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (1 mmol) a 80 °C	32
Figura 4.5 - Curvas cinéticas de reação do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em tolueno com TBHP (2 mmol) a 110 °C	33
Figura 4.6 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato sulfureto de difenilo	34
Figura 4.7 - Esquematização da reação e dos produtos possíveis de obter após a oxidação catalítica do sulfureto de metilo fenilo	35
Figura 4.8 - Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C	36
Figura 4.9 - Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (1 mmol) a 80 °C	36

Figura 4.10 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato sulfureto de metilo fenilo	37
Figura 4.11 - Esquematização da reação e dos produtos possíveis de obter após a oxidação catalítica do dibenzotiofeno	38
Figura 4.12 - Curvas cinéticas de rendimento do dibenzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C.....	39
Figura 4.13 - Curvas cinéticas de rendimento do dibenzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C.....	39
Figura 4.14 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato dibenzotiofeno.....	40
Figura 4.15 - Esquematização da reação e dos produtos possíveis de obter após a oxidação catalítica do 1-benzotiofeno	41
Figura 4.16 - Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo (1,5 mL) e N-decano (0,5 mL) com TBHP (2 mmol) a 80 °C.....	42
Figura 4.17 - Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo (1,5 mL) e n-decano (0,5 mL) com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C.....	42
Figura 4.18 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato 1-benzotiofeno	43
Figura 4.19 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato 1-benzotiofeno com 2 mmol de TBHP	44
Figura 5.1 - Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C.....	46
Figura 5.2 - Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C.....	46
Figura 5.3 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato sulfureto de difenilo	47
Figura 5.4 - Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C	48
Figura 5.5 - Curvas cinéticas de Rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C	49
Figura 5.6 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato sulfureto de metilo fenilo	50
Figura 5.7 - Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C.....	51
Figura 5.8 - Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C.....	51
Figura 5.9 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato 1-benzotiofeno	52
Figura 5.10 - Curvas cinéticas de rendimento do dibenzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C.....	53

Figura 5.11 - Curvas cinéticas de rendimento do dibenzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C.....	54
Figura 5.12 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato dibenzotiofeno.....	55
Figura 5.13 - Curvas cinéticas de todos os testes de reciclagem e respectivos rendimentos em sulfona para o catalisador contendo MoO ₂	57
Figura 6.1 - Difratoograma do catalisador após 10 ciclos de reutilização	58
Figura 6.2 - Espectro de infravermelho do catalisador após 10 ciclos de reutilização	59
Figura 9.1 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de difenilo realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	67
Figura 9.2 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de difenilo realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (1 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	67
Figura 9.3 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de metilo fenilo realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	68
Figura 9.4 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de metilo fenilo realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (1 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	68
Figura 9.5 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	69
Figura 9.6 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	69
Figura 9.7 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em N-decano com TBHP (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	70
Figura 9.8 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em N-decano com H ₂ O ₂ (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	70
Figura 9.9 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em tolueno com TBHP (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₃	71
Figura 9.10 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em tolueno com TBHP (2 mmol) a 110 °C com o catalisador de MoO ₃	71
Figura 9.11 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de difenilo realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (1 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₂	72
Figura 9.12 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de metilo fenilo realizada em acetonitrilo com H ₂ O ₂ (1 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO ₂	72
Figura 9.13 - Difratoogramas do catalisador contendo MoO ₂ antes e após testes de reutilização e difratoograma das nanopartículas de MoO ₂	72

Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Rendimento e seletividade obtidos nos estudos de oxidação do sulfureto de difenilo com o catalisador utilizando diferentes temperaturas, oxidantes e proporção de oxidante.....	31
Tabela 4.2 - Rendimento e seletividade obtidos nos estudos de oxidação do sulfureto de metilo fenilo, utilizando diferentes temperaturas, oxidantes e proporção de oxidante	35
Tabela 4.3 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do dibenzotiofeno, utilizando diferentes oxidantes.....	38
Tabela 4.4 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do 1-benzotiofeno, utilizando diferentes oxidantes.....	41
Tabela 5.1 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do sulfureto de difenilo utilizando diferentes oxidantes e proporção dos mesmos	45
Tabela 5.2 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do sulfureto de metilo fenilo utilizando diferentes oxidantes e proporção dos mesmos	48
Tabela 5.3 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do 1-benzotiofeno utilizando diferentes oxidantes e proporção dos mesmos	50
Tabela 5.4 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do dibenzotiofeno utilizando diferentes oxidantes e proporção dos mesmos	53
Tabela 5.5 - Testes de reciclagem e respetivos rendimentos em sulfona para o catalisador contendo MoO ₂	56

Lista de equações

Equação 1.1: Fórmula do rendimento para os produtos das reações.....	17
Equação 1.2: Fórmula para a seletividade do produto desejado	17

Lista de esquemas

Esquema 3.1 - Representação da preparação das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com MoO _x	23
---	----

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

1-BT – 1-benzotiofeno

APTMS – aminopropiltrimetoxisilano

APTES – aminopropiltriétoxisilano

atm – atmosferas

DBT - dibenzotiofeno

DFS – sulfureto de difenilo

DRIFT – espectroscopia de infravermelho de refletância difusa

DRX – difração de raios-X

HDS – hidrodessulfurização catalítica

MeCN – acetonitrilo

MFS – sulfureto de metilo fenilo

mmol – milimole

NPs – nanopartículas magnéticas

ODS – dessulfurização oxidativa

ppm – partes por milhão

SEM – microscopia eletrônica de varrimento

TBHP – hidroperóxido de *terc*-butilo

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

TEOS – tetraetilortossilicato

Capítulo 1. Introdução Teórica

1.1 Dessulfurização Oxidativa

A remoção de enxofre de combustíveis tem vindo a ganhar cada vez mais importância com o decorrer dos anos. Esta crescente importância deve-se ao facto de se aplicarem cada vez mais restrições aos níveis máximos que estes compostos podem apresentar, uma vez que estes representam um perigo não só para a saúde humana como para o ambiente.¹

Compostos como o dibenzotiofeno, o sulfureto de metilo fenilo ou o 1-benzotiofeno contêm enxofre e, como tal, podem dar origem à produção de óxidos de enxofre, SO_x , que são os principais responsáveis pelas chuvas ácidas e poluição do ar.¹ Para além disso, estes compostos são também responsáveis pela corrosão e desativação de catalisadores durante o processo de dessulfurização de petróleo nas refinarias.¹ Perante este problema, é imprescindível que se proceda à remoção de compostos sulfurados no sentido da produção de combustíveis mais amigáveis a nível ambiental e de forma a alcançar os novos valores estabelecidos pelas entidades internacionais.

Na **Figura 1.1** são apresentados alguns compostos que contêm enxofre presentes no crude, que contribuem para a poluição ambiental e são prejudiciais para a saúde humana. Alguns destes compostos foram estudados neste trabalho de forma a avaliar se os materiais sintetizados conseguiriam realizar a reação de oxidação de modo a obter produtos com eventuais aplicações económicas, mas acima de tudo, menos prejudiciais tanto para a saúde humana como para o ambiente.

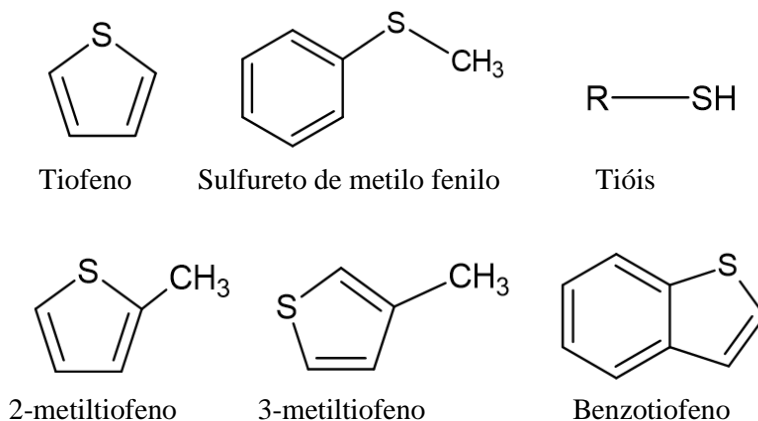


Figura 1.1 - Exemplos de alguns compostos presentes no crude

Estes compostos são suscetíveis de sofrer múltiplas oxidações, algumas das quais podem ocorrer no átomo de enxofre dos mesmos, dando origem a sulfóxidos, numa primeira oxidação e a sulfonas, após uma segunda oxidação.

A dessulfurização oxidativa é um processo que tem duas etapas: uma primeira, na qual os compostos sulfurados são oxidados, dando origem aos seus sulfóxidos e/ou sulfonas correspondentes, na presença de agentes oxidantes; uma segunda etapa, onde estes compostos oxidados são removidos da mistura reacional, seja por adsorção ou extração líquido/líquido, processo que pode ser observado na seguinte figura.¹

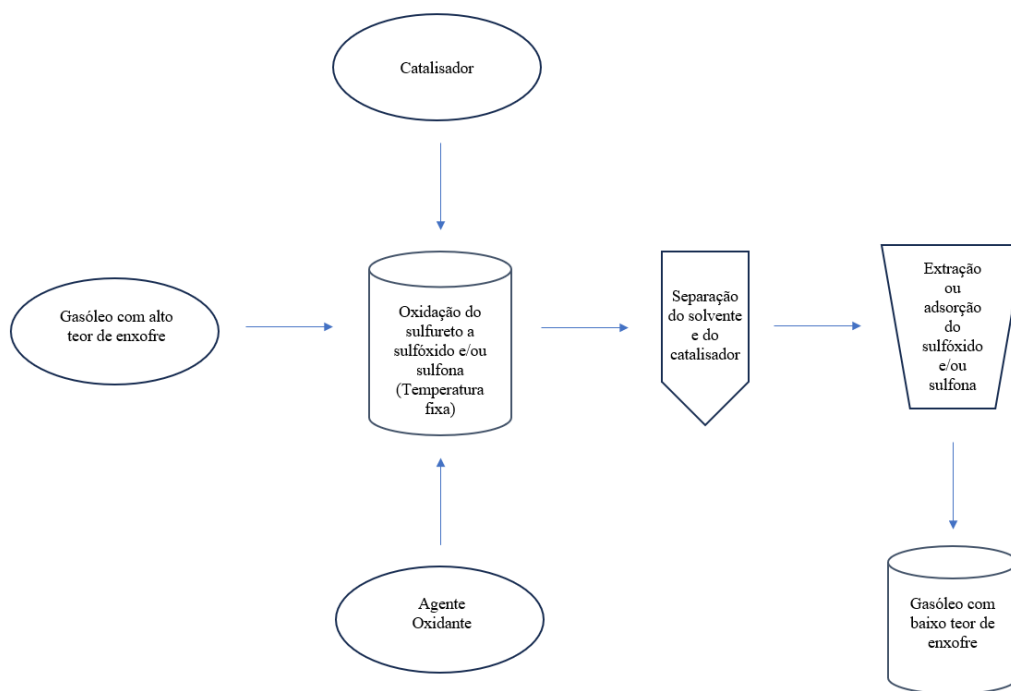


Figura 1.2 - Representação esquemática da remoção de enxofre no processo de dessulfurização oxidativa¹

Existem várias técnicas e processos de dessulfurização oxidativa, que incluem a hidrodessulfurização (HDS), que é um processo que utiliza catalisadores e hidrogénio para converter compostos de enxofre em sulfuretos, que são removidos com maior facilidade. Esta técnica é amplamente utilizada nas refinarias para a produção de combustíveis com baixo teor de enxofre. Outro tipo de processo é a dessulfurização oxidativa que se trata de um processo que envolve o uso de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), para induzir a oxidação dos compostos de enxofre, tendo como coprodutos a água, facilmente removível por processos de separação. Existe também a oxidação biológica, que recorre a microrganismos para oxidar sulfuretos, convertendo os mesmos em produtos mais fáceis de tratar. Outro método é a oxidação térmica, que envolve a queima desses compostos a altas temperaturas para os converter em dióxido de enxofre (SO_2) que pode ser posteriormente capturado. Existem ainda outros processos químicos específicos que, através de certas reações químicas induzem a oxidação, em diferentes contextos industriais.¹

Com o passar dos anos, várias técnicas têm vindo a ser estudadas, com o objetivo de desenvolver processos menos agressivos e menos prejudiciais para o ambiente. No entanto, a dessulfurização oxidativa, técnica aplicada neste trabalho, tem sido ao longo do tempo a técnica que melhores resultados tem apresentado em trabalhos descritos na literatura. Neste método são usadas condições menos agressivas de temperatura, pressão e consumo de hidrogénio. Neste sentido têm vindo a ser desenvolvidos catalisadores bastante atrativos, principalmente quando os mesmos são aplicados em conjunto com peróxido de hidrogénio como agente oxidante.¹

A hidrodessulfurização é uma técnica que tem os mesmos objetivos que a dessulfurização oxidativa, onde quimicamente, os compostos sulfurados são convertidos em hidrocarbonetos alifáticos, com eliminação do gás H_2S .² Este mecanismo é acompanhado por dois caminhos reacionais: dessulfurização direta e hidrogenação. Ainda que esta técnica tenha sido estudada intensivamente ao longo dos anos, otimizada e industrializada apresenta, no entanto, desvantagens quando comparada com a dessulfurização oxidativa: requer temperaturas muito elevadas (300-

400 °C), altas pressões (20-100 atm) e um elevado consumo de oxigénio.² A estas desvantagens acresce a fraca eficiência na remoção de compostos organossulfurados.

Ainda que existam diversos métodos alternativos para tratar os compostos sulfurados, como a dessulfurização extrativa, dessulfurização adsortiva e a bio-dessulfurização, a dessulfurização oxidativa surge como a melhor técnica devido às condições de reação mais suaves e à facilidade na remoção de compostos de enxofre oxidados (sulfóxidos e sulfonas).²

A dessulfurização oxidativa pode ser realizada recorrendo a diferentes tipos de catalisadores e agentes oxidantes. É possível utilizar ácido acético ou ácido fórmico como catalisador e H₂O₂ como agente oxidante. Esta combinação revelou ser bastante útil na remoção de derivados de tiofeno, quando comparada com a hidrodessulfurização; a utilização de heteropoliácidos como catalisadores e oxigénio como agente oxidante também tem vindo a ser utilizada em “tecnologias verdes” e como substituto de catalisadores ácidos em fase homogénea e em estado líquido. Líquidos iónicos também têm sido bastante utilizados devido à sua versatilidade (características de ácido e base e ainda poder RedOx). A indústria petrolífera tem tido bastante atenção com estes materiais devido às suas características como catalisadores e pelo facto de poderem ser utilizados na dessulfurização oxidativa como catalisador ou agente extrator. Outro tipo de materiais que também tem vindo a ganhar espaço como catalisadores na dessulfurização oxidativa são os polioxometalatos, apesar de os resultados serem apresentados para condições mais “suaves” quando utilizados em oxidação catalítica face a outros sistemas. No entanto, no que diz respeito à dessulfurização oxidativa, são os materiais que têm revelado os melhores resultados em trabalhos descritos na literatura, quando se trabalha com condições mais suaves de temperatura, pressão e consumo de hidrogénio.¹

Devido aos seus locais ativos multifuncionais, os polioxometalatos têm sido muito versáteis. Têm sido catalisadores bastante atrativos especialmente quando utilizados com H₂O₂ como oxidante. O método de oxidação utilizado com estes catalisadores seguiu as condições de “catálise verde”. Apesar das diversas vantagens estes materiais apresentam como grande desvantagem áreas superficiais não muito elevadas, e apresentam tempos de reações superiores aos tempos de reação de outros métodos.¹ A dessulfurização oxidativa tem sido aplicada em diversos estudos, com destaque na remoção de enxofre em óleos que simulam combustíveis.³

Um trabalho descrito na literatura foi realizado usando diversos ácidos como catalisadores e peróxido de hidrogénio (H₂O₂) como agente oxidante. Os resultados revelaram que os ácidos cítrico, pimélico e α -cetoglutárico revelaram ser catalisadores que possibilitaram uma eficiência de remoção de enxofre até 95%.⁴ Os autores verificaram também que emulsões anfifílicas catalíticas conseguem oxidar seletivamente moléculas contendo enxofre e que estão presentes no gasóleo. Os produtos de oxidação são as respetivas sulfonas, e foram obtidas utilizando peróxido de hidrogénio como oxidante, em condições suaves de reação.⁵ Uma outra abordagem na utilização desta técnica tem sido a utilização de polioxometalatos como catalisadores. Estes materiais são *clusters* de óxidos metálicos com uma elevada gama de dimensões moleculares.⁶ Num outro estudo são usados sais de tetrabutylamónia como catalisadores. A combinação com extração do solvente e adsorção de alumina permitiu separar as sulfonas obtidas, no qual os resultados revelaram uma remoção de enxofre de 90%.³

Outro trabalho descrito na literatura foi realizado com O₂ como agente oxidante tendo sido utilizado na dessulfurização oxidativa de um composto modelo de diesel. Neste estudo, foram avaliadas 3 classes de catalisadores, em particular paládio suportado (em carvões ativados ou alumina), carbonetos metálicos e silicatos de titânio mesoporosos. Ficou demonstrado que, independentemente do catalisador utilizado, a velocidade da reação é fortemente influenciada por outros componentes oxidáveis, especialmente para compostos aromáticos com grupos alquila. Estes compostos apresentam uma maior facilidade em ser oxidados em comparação com

compostos heterocíclicos de enxofre. Os resultados deste estudo sugeriram que uma das etapas chave na oxidação de compostos heterocíclicos de enxofre com O₂ é a formação de hidroperóxidos a partir de compostos aromáticos alquilados e hidrocarbonetos oxidáveis semelhantes; são esses hidroperóxidos que permitem a oxidação subsequente dos compostos heterocíclicos de enxofre.⁷

Foram também já testados fosfotungstatos como catalisadores em dessulfurização oxidativa extrativa. Num estudo realizado com os mesmos, foram utilizados líquidos iônicos como agentes de extração e H₂O₂ como agente oxidante. Ficou demonstrado que os principais fatores que afetam o processo de dessulfurização prendem-se na temperatura, hidrofobicidade do líquido iônico e a variedade de compostos de enxofre, bem como a quantidade de catalisador utilizada. Em condições ideais o teor em enxofre de dibenzotiofeno pode ser reduzido de 1000 para 2 ppm. Segundo este estudo, o líquido iônico corresponde à fase de reação e a quantidade de enxofre extraído e do catalisador peroxidado afeta bastante a taxa de dessulfurização. Apesar do catalisador ficar dissolvido no líquido iônico, ficou provado que o mesmo pode ser reutilizado diversas vezes e facilmente regenerado.⁸

1.2 Catálise

Catálise é um fenómeno cinético que é aplicado com o intuito de promover o aumento da velocidade de uma determinada reação, diminuindo as barreiras de ativação dessa reação, sem afetar o equilíbrio reacional.⁹

Este conceito surgiu inicialmente no século XIX, quando se observou a decomposição do etanol a acetaldeído ou a etileno, consoante o sólido adicionado ao meio reacional. No início da aplicação deste conceito, Ostwald incluiu fenómenos como a supersaturação, misturas homogêneas, sistemas heterogêneos e ação enzimática como sendo fenómenos catalíticos.⁹

Uma possível definição de catalisador poderá ser qualquer substância que aumente a velocidade de uma reação química sem que o mesmo seja consumido ao longo do processo, contribuindo para a formação de um novo mecanismo de reação, com uma energia de ativação inferior à energia que teria sem a presença do mesmo.¹⁰ Ao diminuir a energia de ativação através da utilização de um catalisador a reação torna-se mais rápida.

Uma vez que os estados inicial e final da reação são os mesmos, seja com a presença ou ausência de catalisador, não há qualquer alteração da constante de equilíbrio da reação. Isto significa que o catalisador apenas afeta a cinética da reação, fornecendo um caminho alternativo mais rápido para que a reação atinja o equilíbrio químico.¹⁰

A seletividade de um catalisador representa uma das propriedades mais importantes, pois cada catalisador irá favorecer uma determinada reação termodinamicamente possível de um conjunto de várias. Dependendo do catalisador aplicado numa reação, produtos diferentes poderão ser originados. A seletividade pode ser entendida como sendo a razão entre a taxa de formação do produto pretendido e a soma das taxas de formação dos restantes produtos formados.¹⁰

Propriedades como a atividade catalítica e a estabilidade no meio reacional são também muito importantes na escolha de um catalisador.

É possível comparar a atividade de cada catalisador recorrendo a parâmetros como a temperatura e o tempo necessário para atingir uma determinada conversão ou as constantes de velocidade em condições reacionais fixas. A estabilidade de um catalisador determina a sua vida útil e pode ser expressa como a quantidade de ciclos catalíticos realizados até perder totalmente a sua atividade catalítica.¹⁰

Na **Figura 1.3** pode observar-se a comparação de uma reação arbitrária com e sem a utilização de catalisador, no qual se verifica que a energia de ativação para a reação com catalisador é inferior.

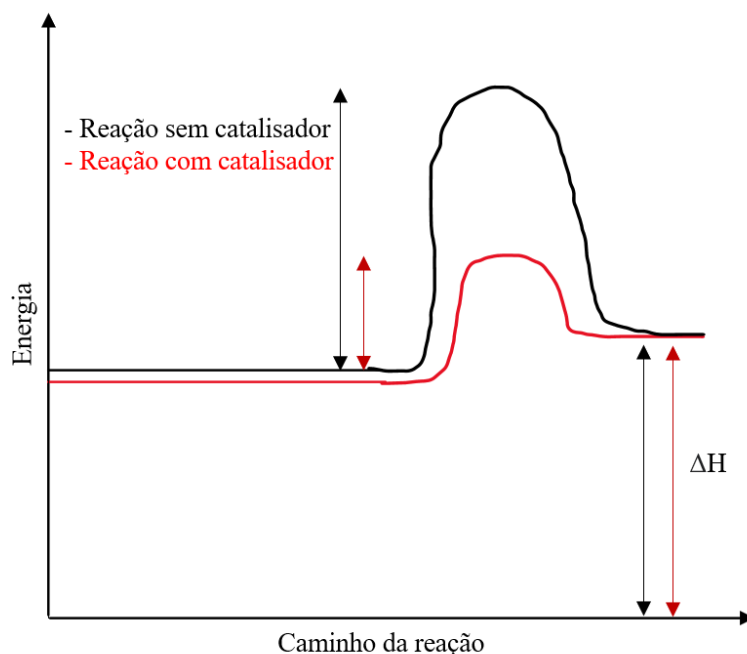


Figura 1.3 - Esquema ilustrativo de reação com e sem catalisador

Para além das propriedades acima referidas, um catalisador deve apresentar ainda uma velocidade de reação adequada às condições experimentais pretendidas, que depende de uma boa acessibilidade dos reagentes e dos produtos aos locais ativos do catalisador. Geralmente, considera-se que ter uma elevada seletividade é mais importante que ser obtida atividade catalítica elevada.

Propriedades como estabilidade do catalisador, seletividade ou a velocidade da reação são influenciadas pela interação do catalisador com os reagentes, produtos e intermediários do processo catalítico.¹¹

Atualmente, já são conhecidos diversos tipos de catalisadores que podem ser classificados de acordo com a sua composição, área de aplicação, estrutura e/ou ainda o estado de agregação. Estas classes incluem enzimas, complexos organometálicos, polímeros orgânicos/inorgânicos, entre outros. Geralmente são divididos nas seguintes categorias: catalisadores homogêneos, heterogêneos e biocatalisadores.^{12,13}

1.3 Catálise Homogénea vs Catálise Heterogénea

É possível dividir a catálise em duas categorias principais: catálise homogénea e catálise heterogénea. A primeira, catálise homogénea, ocorre quando os reagente e o catalisador se encontram na mesma fase e a catálise heterogénea ocorre quando os reagentes e o catalisador se encontram em fases diferentes, normalmente o catalisador encontra-se no estado sólido, ao passo que os reagentes, isto é, o meio reacional, se encontram ou no estado líquido ou no estado gasoso, ocorrendo a reação na interface, isto é, no local que separa as duas fases. Devido ao facto do catalisador se encontrar numa fase diferente do meio reacional é possível a remoção do mesmo com uma maior facilidade em relação à catálise homogénea e posterior reutilização.¹⁴

Na catálise homogénea, tal como já foi mencionado, os reagentes e o catalisador encontram-se dispersos na mesma fase e, o processo homogéneo ocorre normalmente em fase líquida, a temperaturas inferiores a 150 °C e pressões moderadas, geralmente inferiores a 20 atm. Os catalisadores homogéneos habitualmente utilizados são compostos organometálicos, orgânicos, ácidos/bases ou sais.¹⁴

Comparando os dois tipos de catálise, é possível verificar que a catálise em fase homogénea apresenta uma seletividade superior, condições de reação mais suaves e uma maior possibilidade de modificação, no entanto, a recuperação do catalisador é muito mais dispendiosa, uma vez que é muito mais complicado retirar do seio de uma solução algo que se encontra no mesmo estado que a mesma face à remoção de algo que se encontra num estado diferente do da solução.¹⁴

Conforme a aplicação do catalisador, é possível realizarem-se reações sob condições menos energéticas, com pressão e temperatura inferiores, que reduzem o número de reações secundárias, levando à formação de uma menor quantidade de coprodutos e, aumentando desta forma a seletividade para os produtos pretendidos.¹⁴

Uma vez que o catalisador desta dissertação se inclui na categoria de catalisadores heterogéneos, vamos abordar em maior extensão a catálise heterogénea.

O processo de uma catálise heterogénea tem início na adsorção de um ou mais reagentes nos centros ativos da superfície do catalisador, que se torna mais reativa devido às interações entre o catalisador e as moléculas do(s) reagente(s). Estas interações podem causar enfraquecimento ou fortalecimento das ligações formadas. Após este primeiro passo de adsorção, uma vez estando completo o contacto entre o catalisador e o(s) reagente(s) as moléculas são desadsorvidas, isto é, são separadas do produto, abandonando os locais ativos para que novas moléculas possam reagir.¹⁵

A **Figura 1.4** esquematiza, de um modo global, as diferentes etapas da catálise.

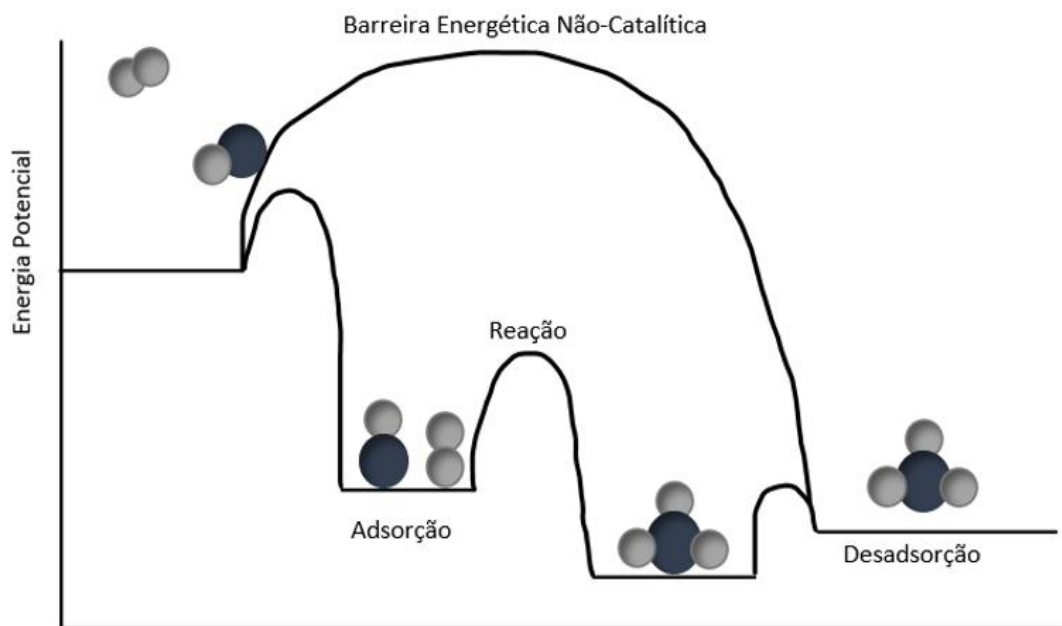


Figura 1.4 - Etapas da catálise

No final de uma reação catalítica é de extrema utilidade e importância a recuperação do catalisador para que este seja caracterizado e estudado. Como tal, a catálise heterogênea, ao apresentar a particularidade de o catalisador se encontrar numa fase diferente da dos reagentes, e estando ele imobilizado num suporte com uma elevada área superficial, por meio de uma ligação covalente ou electrostática forte pode ser recuperado. Uma vez que métodos como a filtração ou a centrifugação nem sempre são fáceis, foi desenvolvida recentemente uma técnica que permite uma recuperação de catalisadores heterogêneos mais facilitada, a separação magnética. A síntese de catalisadores magneticamente separáveis tem como objetivo combinar a elevada área superficial, proporcionada por materiais porosos, com o magnetismo fornecido por parte de suportes magnéticos, tornando assim, a extração do catalisador mais fácil nas reações de catálise heterogênea.¹⁶

Existe uma vasta diversidade de técnicas espectroscópicas que possibilitam o estudo dos mecanismos de catalisadores homogêneos. O mesmo não acontece para as catálises realizadas em fase heterogênea, onde existe um número mais reduzido de técnicas, o que dificulta o conhecimento detalhado do que acontece durante as reações, sendo também difícil por vezes a difusão dos reagentes e produtos nos materiais.¹⁷ Na tentativa de resolver os problemas dos catalisadores em fase homogênea e as limitações dos heterogêneos, as nanopartículas têm emergido como uma alternativa promissora devido às suas propriedades e características, podendo ser aplicadas em diversas áreas, tais como na disponibilização de fármacos, armazenamento de energia, dispositivos eletrónicos e catálise heterogênea.¹⁸

1.4 Metais de transição como catalisadores

A maior parte dos metais são excelentes catalisadores, sendo aplicados numa grande variedade de reações orgânicas, como por exemplo, hidrogenação, redução e oxidação.¹⁹ Os locais ativos de um catalisador correspondem aos átomos da superfície exposta que podem ser caracterizados pela dispersão do metal, que é definida como sendo a razão entre o número de átomos do metal expostos e o número total de átomos do metal. Quanto menor for o tamanho dos cristais maior será a dispersão e a área da superfície exposta do metal.²⁰

Um tema que tem sido bastante abordado e investigado é a imobilização de complexos de metais de transição com propriedades catalíticas em materiais de suporte, uma vez que apresentam propriedades catalíticas aperfeiçoadas quando comparados com os seus homólogos homogêneos.²¹ Este tipo de catalisadores tem ganho grande destaque na denominada “Química Verde”, devido a estes catalisadores poderem ser recuperados do meio reacional e reutilizados eventualmente ao longo de diversos ciclos catalíticos, contribuindo para um meio ambiente mais sustentável.²⁰

A imobilização de complexos de metais de transição cataliticamente ativos em nanopartículas magnéticas como materiais de suporte, como por exemplo, nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, tem vindo a despertar um grande interesse ao longo dos anos na área da investigação. A utilização de ferro como material de suporte deve-se ao facto de o mesmo ser um material inerte, isto é, que não reage com eventuais espécies que sejam “ancoradas”. A superfície permite a imobilização ou adsorção de fragmentos catalíticos, como por exemplo, complexos metálicos cataliticamente ativos de uma variedade de metais (Au, Pd, Pt, Cu, Co, Ni, Mo, Ir, Ru), organocatalisadores e enzimas, dando origem a catalisadores sustentáveis para o meio ambiente.

Nanopartículas Magnéticas

Há muitos anos que as nanopartículas têm vindo a ser desenvolvidas, uma vez que a existência das mesmas na natureza remonta a tempos muito antigos como o Egito antigo, no qual foram encontrados nanocristais de sulfureto de chumbo, bem como a taça de Lycurgus, na qual se encontram nanopartículas de prata e de ouro, não sendo as nanopartículas necessariamente produzidas em laboratórios de síntese.²²

A partir do momento em que os nanomateriais foram introduzidos na área da química, estes têm vindo a ser sintetizados através de diversos processos, tendo sempre em vista o desenvolvimento de métodos para preparar e caracterizar partículas que compreendam tamanhos de 1 a 100 nm, a uma, duas ou três dimensões.

Nanopartículas são materiais que apresentam dimensões na ordem dos nanómetros (por norma entre 1 a 100 nm). Este tipo de materiais apresenta propriedades únicas como a sua dimensão, forma e tamanho, tornando possível a sua aplicação em diversos campos da ciência, principalmente na área biomédica e nanotecnologia.²³

Com o passar dos anos e com a crescente investigação, tem-se vindo a verificar cada vez mais uma maior aplicabilidade destes materiais, como por exemplo, em catálise.

Grande parte dos materiais que se formam destas partículas sofrem alterações nas suas propriedades, uma vez que as nanopartículas apresentam elevadas áreas superficiais, uma característica que as torna muito desejáveis em catálise, uma vez que quanto maior for a área superficial, maior a área de contacto para efetuar reações catalíticas.²⁴

Por apresentarem propriedades superparamagnéticas, isto é, apresentarem magnetização perante um campo magnético, as nanopartículas magnéticas têm sido muito utilizadas nas diversas áreas. Neste trabalho são utilizadas nanopartículas de ferro, que possuem a característica do magnetismo, que é bastante útil em investigação pois este permite a remoção do catalisador utilizado do meio reacional.²⁴

Devido à possibilidade de serem utilizados como suporte de catalisadores, é de elevada importância o domínio da síntese de nanopartículas de ferro, de modo a obter nanopartículas de ferro com o tamanho desejado, consoante a aplicação pretendida (é possível sintetizar nanopartículas com diversos diâmetros). Como tal, existem diversos métodos de preparação das mesmas, sendo que cada método determina a morfologia das partículas, nomeadamente, o tamanho, forma, aglomeração e distribuição de tamanho, bem como a sua composição. A preparação de nanopartículas magnéticas requer condições reacionais otimizadas relacionadas com a temperatura da reação, o pH, concentração e proporção dos materiais de partida.^{25,26}

A preparação de nanopartículas magnéticas pode ser efetuada recorrendo a diversos métodos, tais como, co-precipitação, decomposição e/ou redução térmica, síntese hidrotérmica, microemulsão, sol-gel, pirólise por laser e spray, sonicação, irradiação por microondas e síntese por vias biológicas.^{25,27} O método de co-precipitação, a decomposição térmica, a microemulsão e a síntese hidrotérmica são os métodos mais aplicados na preparação de nanopartículas magnéticas, sendo que o método de co-precipitação foi o método de eleição para a preparação das nanopartículas magnéticas neste trabalho.

O método de co-precipitação envolve a utilização de uma solução aquosa que contém os sais necessários para a preparação das nanopartículas bem como uma base, à temperatura ambiente sob condições inertes. Como já foi supramencionado, a pureza da fase, o tamanho e a forma das nanopartículas dependem não só do pH da mistura reacional, mas também da natureza do ião precursor, da temperatura e do tempo de reação. As vantagens do método de co-precipitação residem na sua simplicidade, na possibilidade de utilização de precursores metálicos disponíveis e de soluções aquosas para a obtenção de elevados rendimentos.^{25,28} No entanto, este método também apresenta algumas limitações como a dificuldade no controlo do tamanho das partículas, a aglomeração das mesmas e a sua reduzida cristalinidade. Apesar destas limitações a co-precipitação é um método bastante eficaz na síntese de óxidos de ferro, como por exemplo, na síntese da magnetite.²⁹ A preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe_3O_4) recorrendo ao método de co-precipitação tem sido aplicada com sucesso, em diversas reações orgânicas catalíticas, como por exemplo, no suporte de catalisadores para a realização de epoxidação de olefinas.³⁰

Revestimento das nanopartículas magnéticas com camada de sílica

Apesar da elevada atividade catalítica apresentada pelos catalisadores heterogéneos em que são utilizadas nanopartículas magnéticas como material de suporte, a agregação das nanopartículas é inevitável devido à instabilidade causada pela reduzida distância entre as partículas. Para além disso, as mesmas apresentam uma elevada razão área superficial/volume devido à sua reduzida dimensão.

Uma vez que a estabilidade das nanopartículas magnéticas é fundamental para a maioria das suas aplicações, a proteção da superfície das mesmas através do revestimento do núcleo representa uma boa alternativa para o aumento da estabilidade das partículas.³¹

O revestimento das superfícies das nanopartículas magnéticas pode ser realizado recorrendo a diversos tipos de materiais, orgânicos ou inorgânicos, como sílica, metais preciosos, óxidos ou

ainda materiais tensioativos e polímeros.^{25,26} Os métodos utilizados no revestimento permitem a presença de grupos funcionais necessários para a posterior coordenação, seja ela covalente ou não-covalente, de espécies cataliticamente ativas às nanopartículas, tendo como objetivo a síntese de catalisadores magnéticos suscetíveis de serem recuperados do meio reacional. Dos diversos materiais de revestimento mencionados anteriormente, a sílica representa o material inorgânico inerte mais frequentemente utilizado.²⁶

A sílica confere estabilidade às nanopartículas magnéticas pois estabelece o equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas, facilitando a introdução de moléculas cataliticamente ativas devido a ter um elevado número de grupos Si-OH presentes na sua superfície. Esta camada previne a lixiviação do metal do núcleo das nanopartículas quando estas se encontram sob condições reacionais severas. Previne o contacto direto do núcleo com as espécies ligadas à superfície da sílica evitando interações não desejadas. Aumenta a dispersão das espécies ativas no suporte magnético, facilita a separação e apresenta um baixo custo devido à sua abundância na natureza.^{25,26,32,33}

A proteção do núcleo metálico das nanopartículas magnéticas pode ser realizada através de diversos métodos, sendo os mais comuns o método de Stöber e a microemulsão.^{25,26}

O mecanismo de formação da camada de sílica como revestimento de nanopartículas magnéticas através do método de Stöber envolve a hidrólise do precursor de sílica, como por exemplo, o tetraetilortossilicato (TEOS), na presença de nanopartículas magnéticas dispersas numa mistura de álcool e água seguida da condensação da sílica na sua superfície sob agitação mecânica. A amónia é frequentemente utilizada como catalisador do processo de formação da camada de sílica.^{33,34} Também é possível aplicar este método recorrendo à sonoquímica uma vez que os ultrassons contribuem para um aumento da dispersão das nanopartículas magnéticas, magnetização das mesmas e previne também a aglomeração de centros metálicos durante o processo de revestimento.^{35,36}

A espessura da camada de sílica é suscetível de ser manipulada através da alteração das condições reacionais, nomeadamente, variação da concentração de amónia ou da razão precursor de sílica/água.²⁵

A funcionalização da camada de sílica que reveste as nanopartículas magnéticas possibilita a introdução de funcionalidades adicionais, tornando as nanopartículas suscetíveis de serem aplicadas em diversas áreas, com destaque na catálise.²⁷

Como foi referido, uma das vantagens do revestimento de nanopartículas magnéticas com sílica consiste em facilitar a introdução de moléculas cataliticamente ativas devido aos inúmeros grupos Si-OH presentes na superfície das nanopartículas.³³

A ancoragem de complexos homogéneos na superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica contribui para a heterogeneização desses complexos. Um dos métodos de ancoragem de complexos homogéneos na superfície da sílica é realizado através de uma ligação covalente, sendo possível obter catalisadores com uma solubilidade e estabilidade mais elevada.

A heterogeneização de catalisadores homogéneos utilizando nanopartículas magnéticas revestidas com sílica como material de suporte tem originado catalisadores mais estáveis e com atividades catalíticas mais elevadas, quando comparadas com outros materiais de suporte, com especial destaque em catalisadores de molibdénio suportados em nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄.

Funcionalização com NH₂ e ancoragem das nanopartículas de molibdénio

Após o revestimento das nanopartículas de ferro com uma camada de sílica, para que seja possível ancorar as nanopartículas de molibdénio posteriormente é necessário utilizar um ligando com grupos funcionais que permitam a ligação à superfície de sílica e com os compostos pretendidos. A funcionalização das nanopartículas de ferro com grupos amina tem revelado ser uma técnica útil para tal fim. Ao utilizar uma fonte de grupos amina como o aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) ou o aminopropiltriethoxissilano (APTES), as nanopartículas de ferro ficam suscetíveis de serem ancoradas com outros materiais como por exemplo as nanopartículas de molibdénio, complexos inorgânicos, óxidos metálicos, enzimas e proteínas, etc.³⁷

Num trabalho descrito na literatura é apresentada a preparação e aplicação de um catalisador constituído por molibdénio, NH₂ e esferas modificadas de SiO₂ (Mo-NH₂-SiO₂) no qual se recorreu à funcionalização com grupos amina e que revelou resultados bastante promissores na dessulfurização oxidativa de um modelo de combustível, no qual se obteve cerca de 80% de remoção de enxofre numa só hora de reação a 60 °C.³⁸

Molibdénio como catalisador ancorado a nanopartículas

Os metais de transição têm vindo a ser muito utilizados em catálise devido à sua facilidade de acesso, simplicidade, robustez, segurança ambiental, eficiência e compatibilidade com oxidantes “verdes” (como é o caso do peróxido de hidrogénio H₂O₂).

O molibdénio (Mo) é um metal da segunda série de transição com interesse biológico e também é um composto bastante versátil uma vez que é capaz de formar compostos mono e polinucleares com ligandos orgânicos e inorgânicos. É um metal com baixa toxicidade e com diversas aplicações em pigmentos, inibidores corrosivos, supressores de fumo, lubrificantes e fertilizantes.³⁹

Na química do molibdénio é possível encontrar diversos estudos no qual são utilizados complexos inorgânicos ou óxidos deste metal. Nesses estudos é referido que os óxidos de metal apresentam características estruturais especiais e únicas.^{40,41} Características estas que permitem a sua utilização como catalisadores moldados como nanofios compostos por óxidos de molibdénio ou até nanotubos agregados a sílica.^{40,41}

Este metal apresenta estados de oxidação desde -2 a +6 e números de coordenação de 4 a 8, apresentando uma elevada versatilidade e diferente estereoquímica nos compostos obtidos. Ainda que, anteriormente este metal tenha sido descrito como um “metal pesado” existem evidências que contrariam tal afirmação, principalmente pelo facto de se tratar de um metal menos tóxico em relação aos outros metais pesados e a outros elementos e ainda por ser visto como um substituto de elementos como o mercúrio e o tálio.⁴²

Complexos de molibdénio são conhecidos como catalisadores eficazes em reações de oxidação de compostos orgânicos, quer utilizando hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) ou o peróxido de hidrogénio (H₂O₂).⁴³ O mesmo pode ser encontrado ainda em enzimas e proteínas que, devido às suas propriedades podem ser aplicados como catalisadores de reações metabólicas básicas nos ciclos de azoto, enxofre e carbono.⁴⁴ Catalisadores de molibdénio são bastante procurados e utilizados especialmente na indústria do petróleo e dos plásticos.

É possível aplicar complexos de molibdénio como catalisadores homogéneos em reações de oxidação, como é o caso da epoxidação, incluindo complexos de Mo(CO)₆, MoO₂(acac)₂, MoO₂(octano-1,2-diol)₂. Em estudos realizados com estes catalisadores, foi efetuada a

epoxidação do ciclo-octeno, por exemplo, onde foram obtidos valores de conversão entre 83-100% para o respetivo epóxido, com TBHP como agente oxidante e à temperatura de 50 °C.⁴⁵

Apesar da atividade catalítica destes complexos de molibdénio ser considerada elevada, a dificuldade na reciclagem dos mesmos tem sido um problema nas suas aplicações. Desta forma, têm sido realizados muitos estudos para a obtenção de catalisadores de molibdénio heterogéneos. Materiais com complexos heterogeneizados apresentam diversas vantagens tais como, fácil separação, métodos catalíticos pouco agressivos, forte atividade catalítica e estabilidade química e térmica.⁴⁵

MoO₂

Alguns estudos descritos na literatura revelaram que o uso de nanopartículas de MoO₂ como catalisador na epoxidação de olefinas conduz a resultados bastante promissores. A combinação de elevada atividade e seletividade com a possibilidade de reciclar este tipo de catalisadores tornou-os cada vez mais atrativos em estudos de oxidação de compostos provenientes da indústria petrolífera.

Um estudo realizado com “nano folhas” de nanopartículas de MoO₂ dopadas com ferro revelou resultados bastante promissores na epoxidação de olefinas. Tendo por base alguns trabalhos descritos na literatura foi então colocada a possibilidade de as nanopartículas de MoO₂ serem testadas na dessulfurização oxidativa, convertendo derivados do tiofeno em compostos menos tóxicos para o ambiente e com eventuais aplicações económicas dos produtos resultantes.^{46,47}

MoO₃

Os óxidos de molibdénio podem apresentar diversas formas sendo uma dessas formas o MoO₃. Devido às suas propriedades, o MoO₃ pode ser utilizado em sistemas catalíticos, óticos, eletrónicos, entre outros.⁴⁸

Nanopartículas de MoO₃ também já foram utilizadas em estudos de epoxidação de olefinas, com o intuito de verificar a sua capacidade catalítica. De uma forma geral os resultados obtidos revelaram ser bastante semelhantes aos obtidos com nanopartículas de MoO₂, o que indica que os dois tipos de nanopartículas são promissores como catalisadores na epoxidação de olefinas.^{49,50}

Este tipo de nanopartículas tem também outras aplicações, como por exemplo aditivos em ligas metálicas em ambientes corrosivos ou de alto vácuo, sensores de gás e até mesmo para armazenamento de energia.⁵¹⁻⁵⁴

1.5 Técnicas de Caracterização

Caracterizar uma amostra é de extrema importância no mundo da ciência. Permite-nos saber as propriedades físicas e químicas da mesma, assim como a sua composição e estrutura. Os resultados obtidos na caracterização das amostras são de uma enorme utilidade na identificação dos diversos componentes que a amostra contém, bem como possíveis componentes indesejados (impurezas, por exemplo).

A utilização de técnicas de caracterização permite ainda quantificar um determinado componente, o seu estado de oxidação, a sua distribuição e localização.

- Difração de raios-X de pós (DRX)

A técnica de difração de raios-X de pós é a técnica mais utilizada na identificação de estruturas cristalinas dos mais variados materiais. Consiste num método preciso quanto à determinação das posições atómicas. Este método é utilizado em compostos inorgânicos para determinar as distâncias a partir da estrutura cristalina, obtendo-se assim, informações acerca das “ligações” intra e intermoleculares. Associada à dispersão dos raios-X pelas unidades de um sólido cristalino, dá informação acerca da distribuição dos átomos, iões ou moléculas numa rede cristalina, recorrendo a figuras de difração, denominadas difratogramas.⁵⁵

O físico alemão Max Von Laue propôs, em 1912, que a rede cristalina era capaz de difratar os raios-X, uma vez que, o comprimento de onda desses mesmos raios é da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os pontos da rede num cristal.⁵⁵

O estudo deste físico levou à associação da Lei de Bragg a este fenómeno: $n\lambda = 2d \sin \theta$, onde $n = 1, 2, 3, \dots$, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo entre os raios-X e o plano do cristal e, d a distância entre planos adjacentes. O intervalo para o comprimento de onda da radiação X é de 0,6 a 1,9 Å.

O alvo metálico desta técnica é a fonte de radiação X, normalmente designado ânodo, que emite um espectro contínuo de radiação. É imprescindível usar radiação monocromática (comprimento de onda único ou faixa estreita de comprimentos de onda) e, conseqüentemente, filtros que permitam selecionar o comprimento de onda desejado.⁵⁵

A partir do difratograma é possível identificar a presença do composto desejado, recorrendo à biblioteca de difratogramas que funciona como uma base de dados da JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Na seguinte figura é possível observar a representação esquemática da técnica de difração de raios-X.

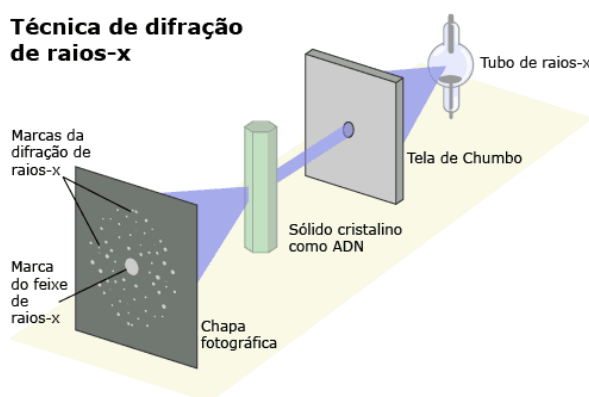


Figura 1.5 - Representação esquemática da técnica de difração de raios-X⁵⁶

- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho baseia-se nas frequências específicas às quais vibram ligações químicas em níveis de energia bem definidos. As chamadas frequências de vibração dependem da forma das moléculas, dos seus níveis de energia e massa dos átomos. A cada frequência é associado um tipo de ligação química.⁵⁷

Somente as moléculas com momento dipolar variável apresentam modos vibracionais ativos na zona do infravermelho.⁵⁸ É importante considerar que, na análise quantitativa, a absorção ou a sua ausência, em regiões de frequência específica, pode estar relacionada com determinadas vibrações de alongamento e deformação.⁵⁸ Os espectros de infravermelho possibilitam a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra analisada. Para além disso, pode-se recorrer a tabelas que apresentam as vibrações correspondentes às bandas de absorção para identificar se os compostos se encontram puros ou até mesmo para detetar a presença de determinadas impurezas.⁵⁹ Esta técnica é utilizada em investigação e indústrias como a petroquímica, alimentar, farmacêutica, de polímeros, entre outras.⁶⁰

Um espectrómetro de FTIR é constituído pelos seguintes componentes: fonte, interferómetro, compartimento de amostra, detetor, amplificador, conversor e um computador. O sistema tem início na fonte, que gera uma radiação que por sua vez varre a amostra através do interferómetro e atinge o detetor. Posteriormente, o varrimento da amostra produz um sinal, que é amplificado e convertido em sinal digital, que no fim é transferido para o computador, onde se observa o espectro resultante.⁶⁰ Na figura que se segue é possível observar um esquema que traduz o funcionamento de um espectrómetro de FTIR.

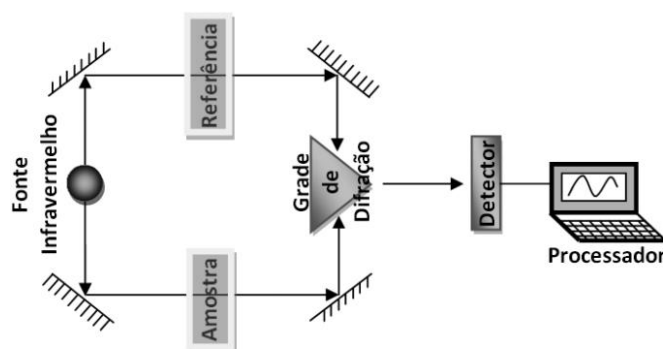


Figura 1.6 - Representação esquemática da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier⁶¹

- Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) tem por base a emissão de um feixe de eletrões com foco num ponto da amostra, varrendo a sua superfície. A imagem é obtida através da interação entre o feixe e amostra, monitorizada por meio de um detetor que mede as intensidades de diferentes áreas de interação.

A preparação da amostra é muito importante, uma vez que materiais não condutores podem levar à acumulação de carga como resultado dos campos eletrostáticos próximos da superfície. Desta forma, os varrimentos são realizados em amostras condutoras ou revestidas por um material condutor, como o ouro ou a platina.⁶²

Um equipamento de SEM consiste nos seguintes componentes: uma fonte que gera eletrões de elevada energia (*electron gun*), uma coluna para que os eletrões possam percorrer através de

duas ou mais lentes eletromagnéticas, um sistema de deflexão que consiste em bobinas de varrimento, um detetor de elétrons para iões secundários, uma câmara para a amostra e um sistema computacional para que se possam observar as imagens obtidas. A figura que se segue representa esquematicamente um equipamento de SEM.⁶²

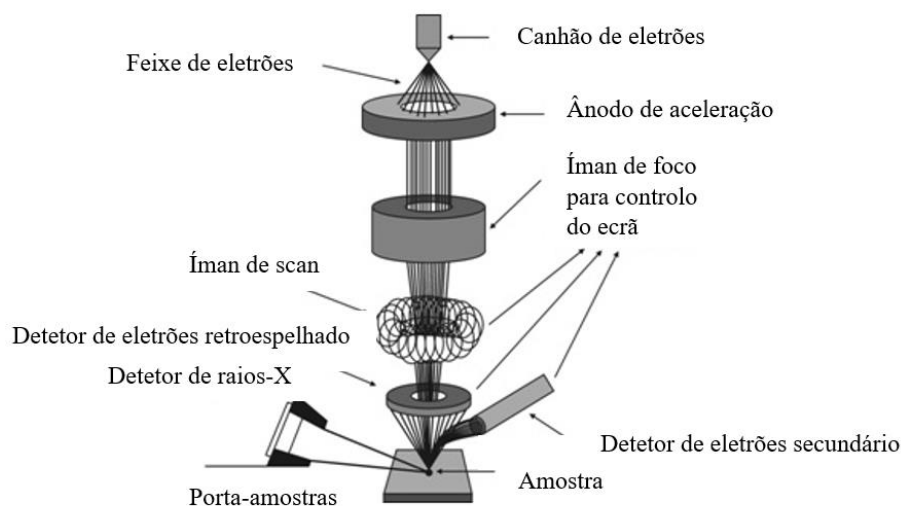


Figura 1.7 - Representação esquemática de um equipamento de microscopia electrónica de varrimento ⁶³

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica de microscopia que tem como base a utilização de feixes de elétrons para obter imagens de alta resolução de amostras em escalas microscópicas. É aplicada em diversas áreas da ciência como a biologia, a química, a física, entre outras. Uma vez que permite obter imagens de alta resolução de amostras em escalas não visíveis ao olho nu permite observar detalhes de dimensão muito pequena, possibilitando a observação de estruturas em escala atômica.

Os principais componentes do microscópio eletrônico de transmissão são: uma fonte de elétrons, que ao gerar elétrons de elevada energia iluminam a amostra; um condensador eletromagnético, que condensa o feixe de elétrons e foca num feixe fino para garantir que o mesmo fica bem direcionado na amostra; lentes eletromagnéticas, que são utilizadas para focar o feixe de elétrons transmitido para a amostra e direcionar o mesmo para um detetor. Estas lentes são semelhantes às lentes óticas comuns de um microscópio de luz, no entanto, operam com base em campos magnéticos para desviar os elétrons; um detetor que converte os elétrons numa imagem eletrônica. A imagem obtida é ampliada e projetada numa tela ou então capturada digitalmente para análise.⁶⁴

Esta técnica tem como principal vantagem a resolução, muito superior à microscopia convencional e permite também o estudo detalhado de nanomateriais e materiais biológicos. É de destacar, no entanto, que a preparação de amostras é um processo delicado que requer técnicas avançadas, uma vez que as amostras são ultrafinas e também devido à sensibilidade dos elétrons que podem conduzir a possíveis danos por excesso de radiação.

Na **Figura 1.8** é possível observar uma figura que representa um equipamento de TEM.⁶⁴

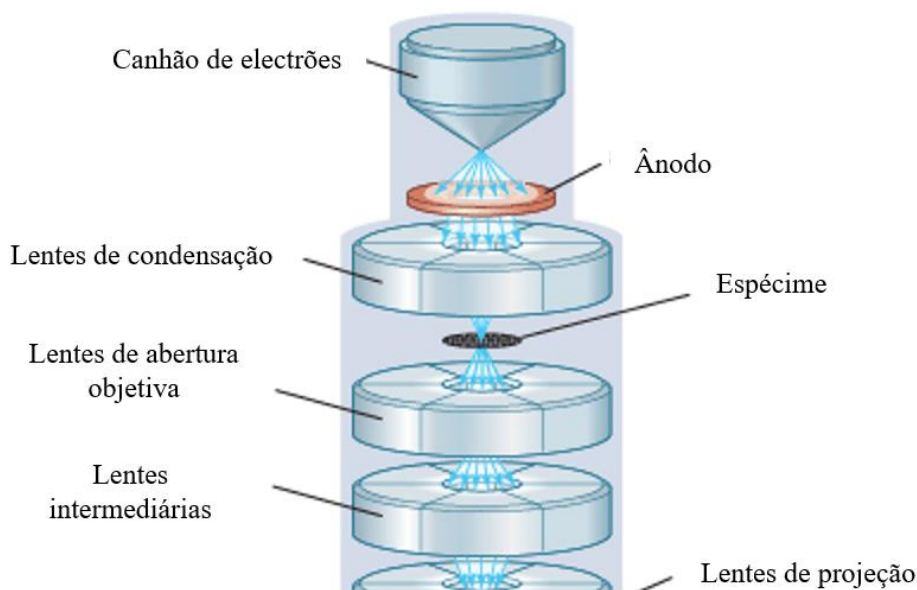


Figura 1.8 - Representação esquemática de um equipamento de microscopia eletrônica de transmissão ⁶⁵

- Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS)

GC-MS é uma técnica analítica hifenada que combina a separação cromatográfica gás-líquido com a detecção por espectrometria de massa para identificar diferentes substâncias numa dada amostra. Por um lado, a cromatografia é utilizada para separar amostras que contenham compostos termicamente estáveis e voláteis, ao passo que a espectrometria identifica os fragmentos do analito com base na sua razão massa/carga (m/z).⁶⁶⁻⁶⁸

A cromatografia gasosa, tal como já foi descrito, é um processo que separa componentes de uma amostra com base nas suas propriedades de interação com uma fase estacionária (por norma um revestimento sólido ou líquido) e um gás de arrasto (como o hélio ou o azoto). Nesta técnica a amostra é vaporizada e injetada numa coluna cromatográfica, no qual os componentes são separados à medida que interagem de maneira diferente com a fase estacionária. No decorrer da saída dos componentes da coluna, os mesmos são detetados por um detetor que produz um sinal cromatográfico que mostra a intensidade em função do tempo de retenção.

A espectrometria de massa, por outro lado, é uma técnica que identifica iões formados a partir de moléculas na amostra com base nas suas massas e cargas elétricas. Num equipamento GC-MS, os componentes separados pela cromatografia gasosa são direcionados para um espectrómetro de massas. Dentro do espectrómetro, os iões são bombardeados com eletrões que são responsáveis pela sua ionização, fragmentando as moléculas em iões. Os iões resultantes da fragmentação são separados através da sua razão massa/carga (m/z) e registados como um espectro de massas, que mostram as intensidades em função da razão m/z .

A combinação destas duas técnicas permite a obtenção de informações poderosas sobre a identidade e quantidade de compostos de uma amostra. A identificação é feita através da comparação dos espectros obtidos com bibliotecas de espectros de compostos conhecidos. A quantificação é feita utilizando a intensidade dos picos no cromatograma. É uma técnica amplamente utilizada em diversos campos, como a química forense, análise de alimentos, análise ambiental, farmacologia, química orgânica e muito mais, devido à sua forte capacidade de analisar uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos em amostras complexas. É fundamental para pesquisa e análise química avançada.

Na **Figura 1.9** é possível observar um esquema que representa um equipamento GC-MS habitual.

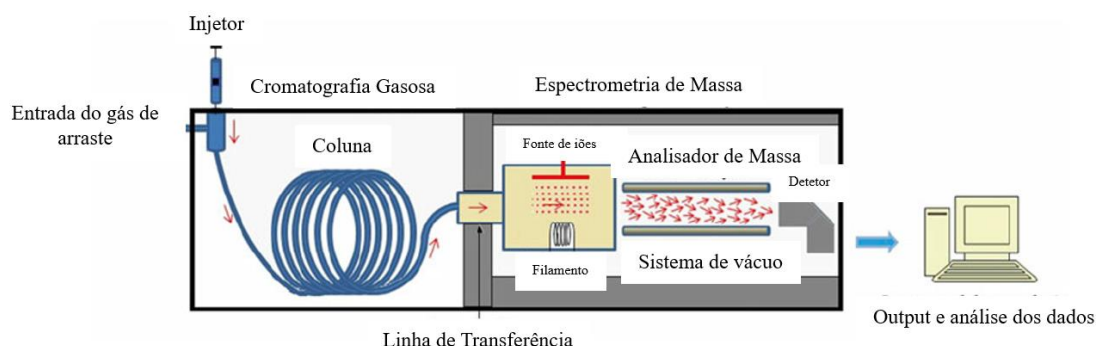


Figura 1.9 - Representação esquemática de um equipamento GC-MS⁶⁹

A utilização desta técnica permitiu, neste trabalho, determinar os valores de rendimento das reações realizadas bem como a seletividade dos produtos obtidos. Como tal, as curvas de conversão obtidas foram traçadas com base na relação entre as áreas dos picos dos analitos e a área do padrão interno dibutil éter (DBE). A título de exemplo consideremos a reação de oxidação do substrato dibenzotiofeno, que pode ser oxidado, tal como todos os outros substratos abordados neste trabalho, a sulfóxido e sulfona, resultante de uma segunda oxidação. O rendimento desses produtos e a seletividade para a sulfona podem ser determinados pelas seguintes equações:

$$\text{Rend. sulfóxido e outros produtos (\%)} = \frac{A_{\text{sulfóxido}}}{A_{\text{sulfóxido}} + \sum A_{\text{outros produtos}}} \times 100$$

Equação 1.1: Fórmula do rendimento para os produtos das reações

$$\text{Selet. para sulfona (\%)} = \frac{A_{\text{sulfona no fim da reação}}}{A_{\text{sulfona no fim da reação}} + A_{\text{sulfóxido no fim da reação}}} \times 100$$

Equação 2.2: Fórmula para a seletividade do produto desejado

Linhas de orientação da dissertação

A obtenção de combustíveis limpos de elevada qualidade é de elevada importância não só para o ambiente, mas também para o bem-estar dos seres vivos. Para que este objetivo seja concretizado, são necessários catalisadores mais seletivos e robustos para serem aplicados na dessulfurização oxidativa (ODS) de modo a atingir as metas impostas pela Comunidade Europeia em termos de emissões. A hidrodessulfurização catalítica (HDS) de petróleo e de combustíveis derivados do mesmo, por norma realizada em condições agressivas (temperaturas de 400 °C e pressões de hidrogénio de 100 atm), converte compostos orgânicos de enxofre em sulfureto de hidrogénio (H₂S) e hidrocarbonetos. O catalisador utilizado atualmente nas refinarias é composto por Co ou Ni suportado em alumina e a reação é promovida por MoS₂, no entanto é um método que tem um custo associado bastante elevado devido a ser realizado a temperatura e pressão elevadas.¹ O elevado custo e a dependência energética têm encaminhado a procura de novos métodos catalíticos para remover ou converter os compostos de enxofre dos combustíveis. A dessulfurização oxidativa (ODS) tem revelado ser um método bastante promissor uma vez que recorre a oxidantes pouco poluentes (H₂O₂, TBHP, O₂, etc.) e utiliza valores de temperatura e pressão baixas, sendo por esses motivos um processo com impacto ambiental reduzido.^{1,2} As nanopartículas (NPs) de metais são usadas cada vez mais na indústria petroquímica devido às excelentes propriedades catalíticas que apresentam e, representam uma alternativa importante para serem testadas em catálise, pois possuem elevada área superficial, fácil dispersão em solventes comuns e podem ser usadas como catalisadores ou suportes (semi) heterogêneos de catalisadores. O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver uma abordagem inovadora e integrada na preparação de catalisadores sustentáveis, de baixo custo e eficientes baseados em nanopartículas magnéticas de ferro (Fe₃O₄) funcionalizadas com óxidos de molibdénio, Fe-MoO_x (x = 2 ou 3). Estes catalisadores foram posteriormente usados na remoção ou transformação de moléculas modelo contendo compostos de enxofre. Um outro objetivo foi verificar se era possível observar uma melhoria na performance quando comparado com os catalisadores atualmente usados. A primeira parte do trabalho é dedicada à síntese e caracterização dos catalisadores de Fe-MoO_x. A segunda parte é dedicada à sua aplicação na dessulfurização oxidativa de derivados do tiofeno tendo sido estudada a conversão e seletividade dos catalisadores. O(s) catalisadores mais promissores foram também estudados quanto à possibilidade de serem reciclados.

Capítulo 2. Procedimento Experimental

2.1 Equipamento e reagentes

Para caracterizar os materiais estudados, recorreu-se a diferentes técnicas, como já foi mencionado anteriormente. Como tal, foi necessária a utilização de um difratómetro de raios-X de pós X'Pert PRO, Malvern/Panalytical, 40 kV, 30 mA com tubo de radiação Cu K_{α} , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $2\theta = 28^{\circ} - 65^{\circ}$, step 0,017, 50 s/step). Um microscópio eletrónico de transmissão Hitachi, modelo H8100 usando um filamento de LaB6 com uma tensão de aceleração de 200 kV. Um microscópio eletrónico de varrimento JEOL, modelo JSM-7001F. Recorreu-se também ao uso de um espectrómetro de infravermelho com transformada de Fourier Thermo Electron Corporation Nicolet 6700 na gama de 400-4000 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

De forma a acompanhar as reações de catálise, foi utilizado um cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrómetro de massa GC-MS Shimadzu QP2010-Plus com uma coluna capilar MS5.

No que diz respeito aos reagentes, foram adquiridos na Sigma-Aldrich e utilizados sem qualquer tipo de purificação. Os solventes foram adquiridos na LaborSpirit e destilados sob azoto antes da sua utilização.

2.2 Síntese das nanopartículas

Os catalisadores do presente trabalho têm como suporte nanopartículas ferro, que foram posteriormente funcionalizadas com nanopartículas de molibdénio (MoO_x , $x = 2$ ou 3). As nanopartículas de ferro foram o suporte para ancoragem das nanopartículas de molibdénio e os novos materiais foram estudados como catalisadores.

Como tal, a preparação dos catalisadores teve início na síntese das nanopartículas de ferro (NPs-Fe). De referir que, apesar de neste trabalho terem sido estudados dois catalisadores diferentes, a preparação das nanopartículas de ferro seguiu o mesmo procedimento para ambos.

2.2.1 Síntese das nanopartículas de ferro (Fe_3O_4)

Sob agitação, adicionou-se cloreto de ferro (II) (FeCl_2 ; 0,25 g; 2,00 mmol) e cloreto de ferro (III) (FeCl_3 ; 0,50 g; 3,10 mmol) a uma solução de 2-propanol destilado (20 mL). Posteriormente, a mistura ficou sob agitação durante 15 minutos e, após esse período elevou-se a temperatura para 80 °C e adicionou-se lentamente, amónia (10 mL). Após a adição da amónia, a mistura ficou em agitação sob atmosfera inerte durante 2 horas. Em seguida, foi realizada a proteção das nanopartículas através do revestimento com ácido oleico, o qual foi adicionado (10 Mm) em metanol (30 mL). Estando o revestimento terminado, as nanopartículas foram lavadas com metanol, separadas por centrifugação e secas numa estufa durante várias horas. No fim foi obtido um sólido castanho-escuro.

2.2.1.1 Revestimento com sílica

Para o revestimento das nanopartículas de ferro (2,0 g) com sílica, as mesmas foram dispersas numa solução de água destilada (4 mL) e 2-propanol (20 mL) e foram levadas aos ultrassons durante 5 minutos. À mistura resultante foi adicionada lentamente, amónia (1 mL) e TEOS (1,07 mL; 4,80 mmol) que posteriormente ficou a reagir durante 4 horas à temperatura ambiente, sob agitação mecânica e atmosfera inerte. Terminado esse período, o sólido obtido foi lavado com 2-propanol e deixou-se a secar ao ar.

2.2.1.2 Funcionalização com NH₂

A incorporação de grupos funcionais amina às nanopartículas de ferro é de extrema importância, uma vez que são estes grupos que vão permitir a “ancoragem” das nanopartículas de molibdénio MoO₂ e MoO₃. Para esta funcionalização, teve de se recorrer à utilização de aminopropiltriétoxissilano (APTES) como fonte de NH₂.

Foram colocadas num balão sob atmosfera inerte 0,5 g de nanopartículas de ferro e posteriormente foram adicionados 40 mL de etanol destilado e 8,16 mL de APTES. A mistura ficou sob agitação em atmosfera inerte durante 12 horas. Ao fim de 12 horas, a mistura foi lavada com etanol, centrifugada e posta a secar numa estufa.

2.2.2 Síntese das nanopartículas de molibdénio

As nanopartículas de ferro por si só não apresentam atividade catalítica, servindo apenas para serem suporte e conferir carácter magnético ao catalisador, para permitir a fácil remoção do meio reacional e eventual reutilização. Assim foram preparadas as NPs de MoO₂ e MoO₃.

2.2.2.1 Síntese de NPs-MoO₂

A síntese de nanopartículas de MoO₂ foi realizada através de um método em que foi usada etilenodiamina e hidroquinona.

Neste método foram adicionadas 500 mg de MoO₃ (3,5 mmol) a 34 mg de hidroquinona (0,3 mmol). Em seguida foi adicionada uma solução de 0,5 mL de etilenodiamina (7,5 mmol) em 10 mL de água destilada. A suspensão resultante foi transferida para um autoclave de 50 mL e mantido a 200 °C num forno durante 5 dias. Após esse período, as nanopartículas foram recolhidas, centrifugadas e lavadas várias vezes com água destilada. Por fim, o produto foi seco numa estufa de vácuo a 60 °C durante a noite.

2.2.2.2 Síntese de NPs-MoO₃

A preparação das nanopartículas de MoO₃ teve início na dissolução de 0,33 g de MoCl₅ comercial numa mistura de 40 mL de água destilada e 10 mL de etanol. Após esta preparação, a mistura foi deixada a agitar durante 1 hora e no fim desse tempo foi transferida para um autoclave, que foi mantido a uma temperatura de 180 °C durante a noite e arrefecido ao ar à temperatura ambiente após esse período. O precipitado resultante foi centrifugado, lavado com água destilada e etanol diversas vezes e em seguida foi colocado a secar num forno a 80 °C. Após a secagem, o composto foi sujeito a um processo de calcinação, a uma temperatura de 450 °C durante 1 hora,

que conduziu à transformação do produto num precipitado que corresponde a nanopartículas α - MoO_3 .

2.2.3 Ancoragem do molibdénio nas nanopartículas de ferro

Sob atmosfera inerte e agitação foram adicionados 7,5 mL de tolueno destilado a 0,3 g de nanopartículas de ferro com sílica e NH_2 (NPs Fe-Si- NH_2). Após a mistura estar sob agitação rigorosa foram adicionadas 0,1 g de nanopartículas de MoO_3 e mais 2,5 mL de tolueno destilado. A reação foi colocada a 60 °C e reagiu durante uma noite. Após este tempo, a solução foi centrifugada e lavada várias vezes com tolueno destilado e por fim foi feita uma lavagem com diclorometano para secar o material obtido.

O processo de ancoragem das nanopartículas de MoO_2 foi semelhante. Foram adicionadas 0,5 g de nanopartículas de ferro com sílica e NH_2 (NPs-Fe-Si- NH_2) a 12,5 mL de tolueno destilado. A esta mistura foram adicionadas 0,17 g de nanopartículas de MoO_2 e 4,2 mL de tolueno destilado. A reação ficou sob agitação a reagir a 60 °C durante uma noite. Por fim a mistura foi centrifugada e lavada várias vezes com tolueno destilado e no fim foi feita uma lavagem com diclorometano para secar o material obtido.

2.3 Técnicas de caracterização

A caracterização do catalisador ao longo do processo de síntese foi realizada em cada passo. À medida que o catalisador vai sendo sintetizado é importante averiguar se o mesmo está a ser corretamente sintetizado. Como tal, no fim de cada fase de síntese, os dois catalisadores deste trabalho foram sujeitos a duas técnicas de caracterização: a espectroscopia de infravermelhos e a difusão de raios-X de pós.

Para além destas duas técnicas de caracterização, recorreu-se ainda à técnica de análise elementar, com o intuito de saber qual a quantidade de azoto, carbono e hidrogénio presente na amostra. Para determinar a quantidade de molibdénio recorreu-se à técnica de ICP-MS (espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo).

No último passo de síntese, para ambos os materiais (NPs-Fe-Si- NH_2 - MoO_3 e NPs-Fe-Si- NH_2 - MoO_2) recorreu-se também à microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM) com o objetivo de verificar a morfologia dos materiais.

2.4 Ensaios de oxidação catalítica

Após a caracterização dos catalisadores ter sido realizada e se ter verificado a correta síntese dos mesmos, os dois materiais foram testados na oxidação de vários tioéteres. As reações foram realizadas utilizando uma fonte de oxigénio (oxidante) o hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), um solvente, o acetonitrilo ou o tolueno, um padrão interno, dibutil éter (DBE) e os substratos sulfureto de metilo fenilo, sulfureto de difenilo, 1-benzotiofeno e dibenzotiofeno. A maior parte dos ensaios foram realizados à temperatura de 80 °C com exceção de alguns ensaios no qual se utilizou tolueno como solvente, e a temperatura utilizada foi de 110 °C.

Num ensaio típico, foram retiradas amostras da reação durante 6 horas (0, 2, 5, 10, 15, 30, 45 minutos, 1, 2, 3, 4 e 6h) e diluídas em 1,5 mL de diclorometano com uma proporção de MnO_2 com o objetivo de destruir o oxidante na amostra, impedindo desta forma a progressão da reação.

Aos 0 minutos de reação, ou seja, no início da mesma, as amostras não continham nenhuma quantidade de oxidante, servindo o ponto 0 como referência para o decorrer da reação. A progressão da mesma foi acompanhada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS), que permitiu, através das áreas dos picos, calcular a conversão e seletividade dos produtos finais (sulfonas correspondentes).

Na **Figura 2.1** é possível observar a estrutura de todos os compostos estudados neste trabalho.

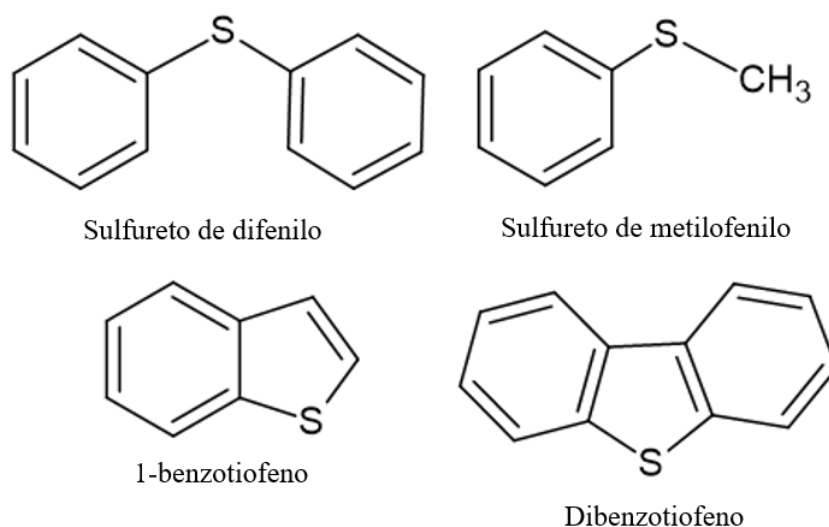


Figura 2.1 - Substratos utilizados no estudo da oxidação catalítica

2.5 Testes de reutilização do catalisador

Após o estudo dos dois catalisadores verificou-se que o catalisador que continha MoO₂ era o mais promissor e realizou-se um estudo de reutilização do catalisador, com o objetivo de avaliar quantos ciclos catalíticos é possível efetuar até que o mesmo só apresente um rendimento para o produto pretendido de 50% (altura em que se pode considerar que o mesmo está a perder atividade catalítica). Como tal, realizaram-se 10 ciclos catalíticos.

Os resultados e sua discussão serão apresentados no capítulo V.

Capítulo 3. Caracterização dos Materiais

3.1 Caracterização das nanopartículas

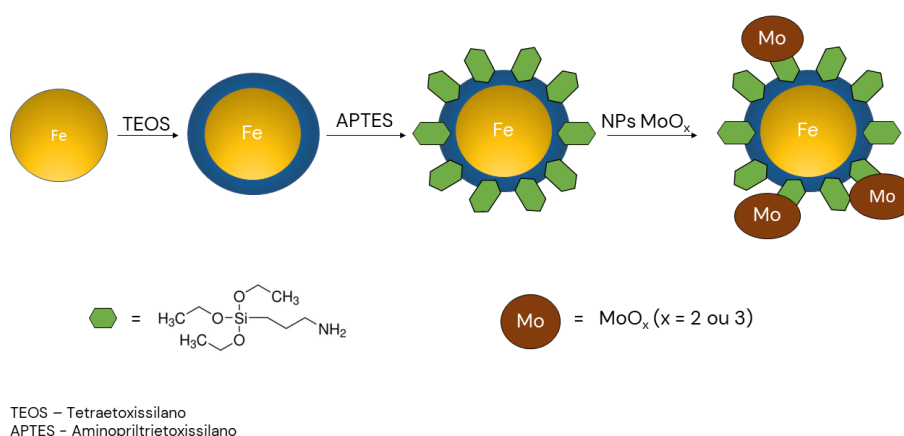
No presente trabalho foram sintetizadas, numa primeira fase, nanopartículas de ferro (NPs-Fe), tendo sido preparadas sob atmosfera de azoto, durante 3 horas a 80 °C. A sua síntese foi realizada através do método de co-precipitação utilizando cloreto de ferro (II) e cloreto de ferro (III) na presença de amónia. Em seguida as nanopartículas tiveram de ser estabilizadas com ácido oleico.

Após a estabilização, as nanopartículas foram revestidas com uma camada de sílica, utilizando tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica e amónia como agente hidrolisante, originando um novo material denominado NPs-Fe-Si. O revestimento com sílica teve como objetivo estabilizar o núcleo de óxido de ferro e permitir a obtenção de uma superfície que apresentasse ligações Si-OH necessárias para realizar a funcionalização com catalisadores pretendidos.

Em seguida, foi realizada a funcionalização das nanopartículas com aminopropiltriétoxissilano (APTES) para que posteriormente as espécies MoO_x pudessem ser ancoradas na superfície modificada das nanopartículas. Esta funcionalização foi realizada em tolueno destilado com APTES. A mistura foi colocada sob azoto e agitação a 323 K durante 10 horas. Após este tempo a mistura foi separada, removeu-se o solvente e o sólido obtido, denominado NPs-Fe-Si-NH₂, permitiu que a reação de ancoragem do molibdénio fosse possível. Foi também testado outro método de síntese para a funcionalização com NH₂, no qual se utilizou o método em que se adicionaram de seguida as NPs de Mo e prosseguiu-se com sonicação sem temperatura.

Por fim, foi efetuada a ancoragem do molibdénio no qual se utilizou o material NPs-Fe-Si-NH₂ suspenso em tolueno tendo reagido durante uma noite e por fim o sólido foi centrifugado e seco no forno, denominado NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃ tal como se encontra descrito na literatura.⁴⁷

O procedimento de síntese adotado para a obtenção dos dois catalisadores encontra-se representado no seguinte esquema:



Esquema 3.1 - Representação da preparação das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com MoO_x

Após a síntese os materiais foram devidamente caracterizados através de diferentes técnicas, nomeadamente espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios-X de pó (DRX). Para além destas duas técnicas foram ainda utilizadas as técnicas de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microscopia eletrónica de transmissão (TEM). Após os

materiais terem sido devidamente caracterizados procedeu-se à sua utilização como catalisadores na reação de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos e/ou sulfonas, no qual foram estudados diversos substratos. Foram estudadas ainda, a variação de algumas condições reacionais, o uso de diferentes oxidantes, relação oxidante/substrato adicionada à reação, temperatura e o solvente adicionado.

3.1.1 Caracterização do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃

Todos os materiais foram caracterizados por difração de raios-X de pós, espectroscopia de infravermelhos, microscopia eletrônica de varrimento, microscopia eletrônica de transmissão e análise elementar. Na **Figura 3.1** encontram-se os difratogramas obtidos para cada uma das diferentes fases de síntese do catalisador bem como das nanopartículas de MoO₃.

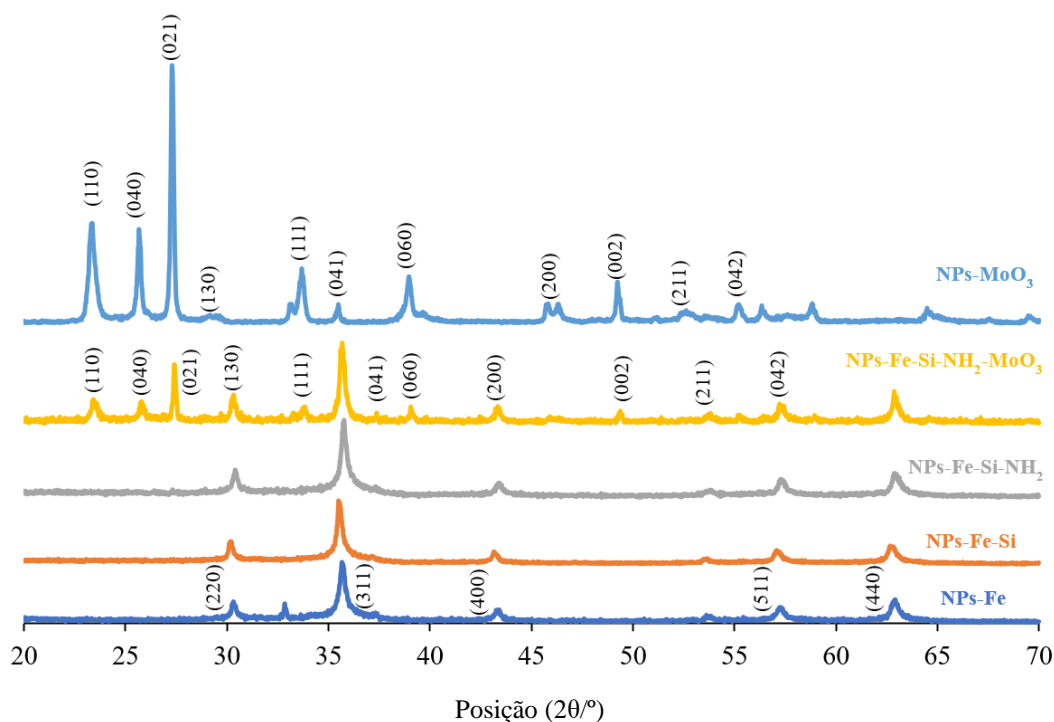


Figura 3.1 - Difratogramas das diferentes fases de síntese do catalisador contendo nanopartículas de MoO₃

Pela análise da **Figura 3.1** é possível observar que o difratograma correspondente às nanopartículas de ferro apresenta os picos de difração característicos da estrutura de uma magnetite típica, do tipo Fe₃O₄. Estes picos de difração foram indexados a uma estrutura cúbica de faces centradas de uma magnetite, de acordo com a ficha JCPDS-ICDD 75-1609. As 5 reflexões características apresentam valores de 2θ de 30,1 °, 36,2 °, 43,1 °, 57 ° e 62,8 ° e foram indexadas aos planos (220), (311), (400), (511) e (440) correspondendo às reflexões de Fe₃O₄.

O difratograma de raios-X obtido para o nanomaterial NPs-Fe-Si exibe também os picos de difração característicos da estrutura de uma magnetite, permanecendo praticamente inalterado quando comparado com o difratograma de raios-X obtido para o material NPs-Fe. Em seguida realizaram-se a reação de ligação dos grupos funcionais NH₂ à superfície e a posterior coordenação de MoO₃ às nanopartículas de ferro que originaram os materiais NPs-Fe-Si-NH₂ e NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃, respetivamente e foram também devidamente caracterizados. Após a análise do difratograma correspondente ao material NPs-Fe-Si-NH₂, não se observaram alterações significativas relativamente aos difratogramas anteriormente obtidos. O mesmo não se pode dizer do difratograma correspondente ao material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃, no qual se verificou o

aparecimento de novas reflexões, que são concordantes com os picos característicos da fase ortorrômbica das nanopartículas α - MoO_3 , quando comparadas com o ficheiro 05-0508 disponível na base de dados da JCPDS.⁷⁰⁻⁷²

Assim pode-se então concluir que, à medida que se foram realizando os passos da síntese, as reflexões inicialmente observadas no material NPs-Fe mantiveram-se pelo que se pode dizer que a estrutura da magnetite se manteve preservada durante todo o processo de síntese.

Ainda na **Figura 3.1** encontra-se o difratograma das nanopartículas de MoO_3 , para que possa ser feita a comparação entre as mesmas e o material NPs-Fe-Si- NH_2 - MoO_3 .

Pela análise da **Figura 3.1** é possível observar que os picos característicos das nanopartículas de MoO_3 se encontram no difratograma do material NPs-Fe-Si- NH_2 - MoO_3 e que os valores de 2θ são praticamente os mesmos permitindo assim concluir que a estrutura do molibdénio se manteve após a ancoragem às nanopartículas de ferro.

Com o objetivo de analisar a morfologia das nanopartículas magnéticas, recorreu-se à microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e à microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Na **Figura 3.2** encontram-se as imagens de SEM do material NPs-Fe-Si- NH_2 - MoO_3 .

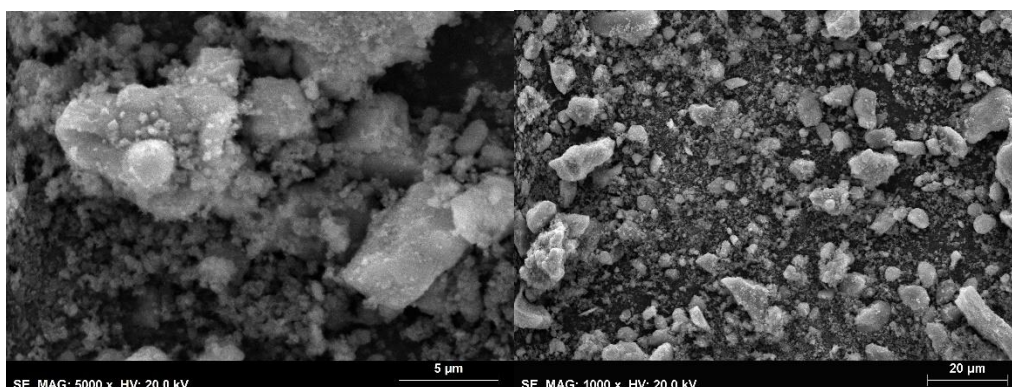


Figura 3.2 - Imagens de SEM do catalisador contendo MoO_3

Pela análise das imagens de SEM apresentadas na **Figura 3.2** verifica-se que as nanopartículas de MoO_3 se encontram agregadas com forma hexagonal/circular e apresentam também algumas faces suaves.

Na imagem da esquerda é também possível verificar que as nanopartículas de MoO_3 se encontram a rodear as nanopartículas de ferro, uma vez que se observam círculos/hexágonos sob a estrutura maior, que são as nanopartículas de ferro com sílica e os grupos NH_2 .

Na **Figura 3.3** encontram-se as imagens de TEM obtidas para o material NPs-Fe-Si- NH_2 - MoO_3 .

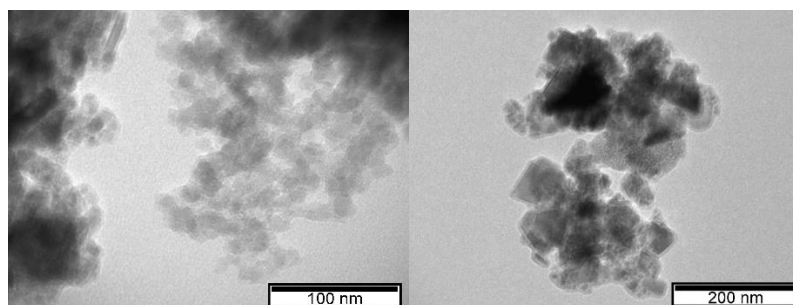


Figura 3.3 - Imagens de TEM do catalisador contendo MoO_3

Na imagem de TEM do material NPs-Fe-Si- NH_2 - MoO_3 , **Figura 3.3** (lado esquerdo) é possível observar que as partículas apresentam uma variedade de tamanhos, mas é inferior a 100 nm. Pelas

imagens de TEM é também possível confirmar que as partículas se encontram agregadas, tal como descrito anteriormente.

Recorreu-se à técnica de espectroscopia de infravermelho com o intuito de avaliar se os materiais estavam corretamente sintetizados e para identificar os grupos funcionais que se encontram nos diversos materiais sintetizados. Na **Figura 3.4** encontram-se os espectros de DRIFT dos materiais NPs-Fe e NPs-Fe-Si.

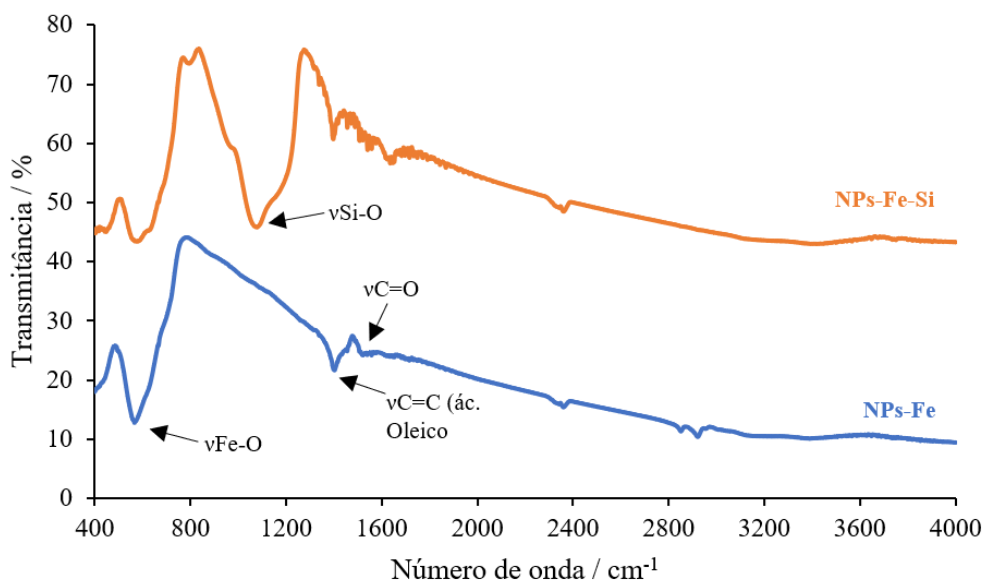


Figura 3.4 - Espectros de DRIFT das NPs-Fe e das NPs-Fe-Si

No espectro de DRIFT das nanopartículas de ferro, apresentado na **Figura 3.4**, é possível observar uma banda intensa a 580 cm^{-1} que é característica do estiramento da ligação Fe-O das respectivas nanopartículas. É também possível observar as bandas características do ácido oleico, que foi adicionado para realizar a função de estabilizador, a 1400 e a 1588 cm^{-1} , que correspondem aos modos $\nu\text{C}=\text{C}$ e $\nu\text{C}=\text{O}$, respetivamente.

Para o material NPs-Fe-Si, presente na **Figura 3.4** é possível confirmar a presença da sílica uma vez que se observa a banda característica do modo $\nu\text{Si-O}$ a 1093 cm^{-1} no espectro.

Na **Figura 3.5** é possível observar os espectros de DRIFT dos materiais NPs-Fe-Si-NH₂ e NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃.

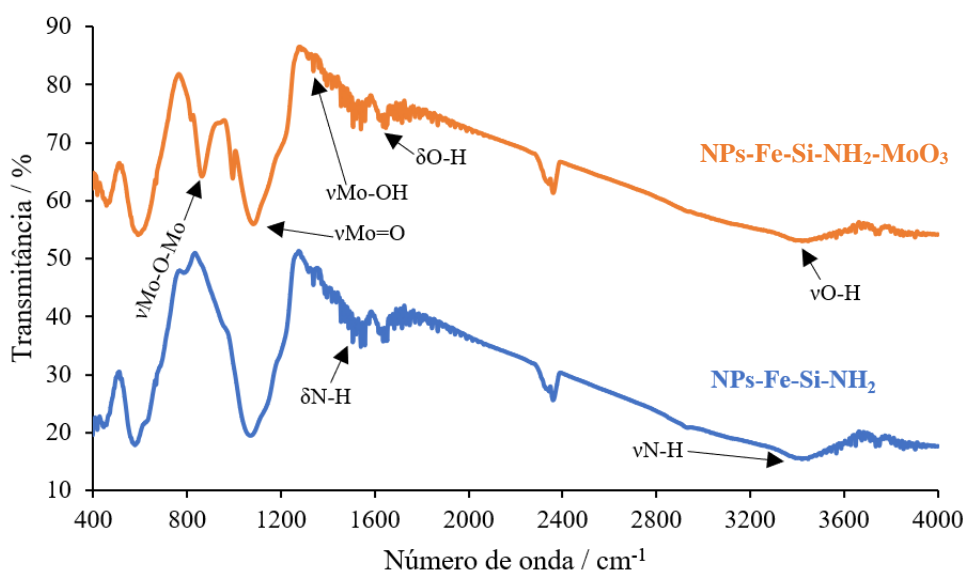


Figura 3.5 - Espectros de DRIFT das NPs-Fe-Si-NH₂ e das NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃

No espectro de DRIFT do material NPs-Fe-Si-NH₂ apresentado na **Figura 3.5** observa-se uma banda a 3454 cm⁻¹ que é característica do estiramento da ligação N-H dos grupos amina e é também observada a banda de deformação do mesmo grupo a 1300 cm⁻¹, indicando que o grupo se encontra ligado às nanopartículas.

Para o material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃, **Figura 3.5**, observa-se a presença das bandas características do molibdénio pois são visíveis as bandas de estiramento da vibração Mo-O-Mo a 875 cm⁻¹ e a 1097 cm⁻¹ a banda correspondente ao estiramento da vibração Mo=O, ambas características do Mo (VI). Para além destas bandas ainda se observam as bandas correspondentes à interação do molibdénio com as moléculas de água (estiramento da vibração Mo-OH) a 1359 cm⁻¹. As vibrações características da água absorvida à superfície do material são observadas a 1624 e a 3508 cm⁻¹, que corresponde à deformação da vibração O-H e ao estiramento da vibração O-H, respetivamente.

A análise elementar do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃ foi realizada no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico no qual foi feita a quantificação do molibdénio, bem como a quantidade de azoto, carbono e oxigénio. Os resultados revelaram uma quantidade de 15,05% de molibdénio, 1,2% de azoto, 3,6% de carbono e uma quantidade inferior a 2,0% de hidrogénio.

A presença de azoto, ainda que em baixa quantidade, revela que os grupos NH₂ estão presentes no catalisador.

3.1.2 Caracterização do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂

À semelhança do que foi feito para o material com MoO₃, o novo material com MoO₂ também foi caracterizado recorrendo às mesmas técnicas espectroscópicas. A caracterização foi iniciada pela difração de raios-X de pós. Na **Figura 3.6** encontram-se os difratogramas das 4 etapas de síntese do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂ bem como o difratograma das NPs-MoO₂.

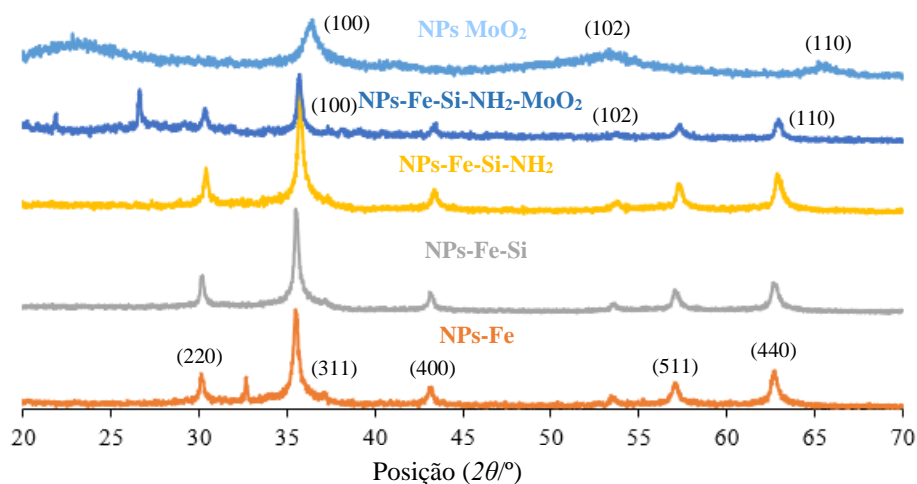


Figura 3.6 - Difratogramas das diferentes fases de síntese do catalisador contendo nanopartículas de MoO₂

Pela análise da **Figura 3.6** é possível observar que, neste caso também, no difratograma correspondente às nanopartículas de ferro (NPs-Fe) se verificam as reflexões características da estrutura de uma magnetite típica, do tipo Fe₃O₄. Estes picos de difração foram indexados a uma estrutura cúbica de faces centradas da magnetite, de acordo com a ficha JCPDS-ICDD 75-1609. As 5 reflexões características apresentam valores de 2θ de 30,1 °, 36,2 °, 43,1 °, 57 ° e 62,8 ° e foram indexados aos planos (220), (311), (400), (511) e (440) das nanopartículas de Fe₃O₄.

Na mesma figura, também se encontra o difratograma de raios-X obtido para o nanomaterial NPs-Fe-Si, que, neste caso exibe os picos de difração típicos da estrutura de uma magnetite, permanecendo praticamente inalterado quando comparado com o difratograma de raios-X obtido para o material NPs-Fe. A reação de ligação dos grupos funcionais NH₂ à superfície e a posterior coordenação das nanopartículas de MoO₂ às nanopartículas de ferro originaram os materiais NPs-Fe-Si-NH₂ e NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂, respetivamente. Após a análise do difratograma correspondente ao material NPs-Fe-Si-NH₂, não se observaram quaisquer alterações significativas relativamente ao difratograma anteriormente obtido. No difratograma correspondente ao material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂ observa-se o aparecimento de novas reflexões correspondentes aos planos (100) (102) (110) característicos de uma fase típica de rutilo pseudo-tetragonal de MoO₂.⁷³

Pode-se concluir que, à medida que se iam realizando os diferentes passos da síntese, as reflexões características do material NPs-Fe mantiveram-se pelo que se pode dizer que a estrutura da magnetite se manteve preservada durante todo o processo de síntese.

Na **Figura 3.6** encontra-se também o difratograma das nanopartículas de MoO₂ de modo a ser possível fazer a comparação entre as nanopartículas e o novo material após as NPs-MoO₂ estarem ligadas às nanopartículas de ferro através dos grupos amina.

Os perfis dos picos do difratograma apresentam uma elevada largura devido ao tamanho das nanopartículas ser pequeno.

Após a caracterização por difração de raios-X estar concluída, é possível ver na **Figura 3.7** o espectro de DRIFT do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂.

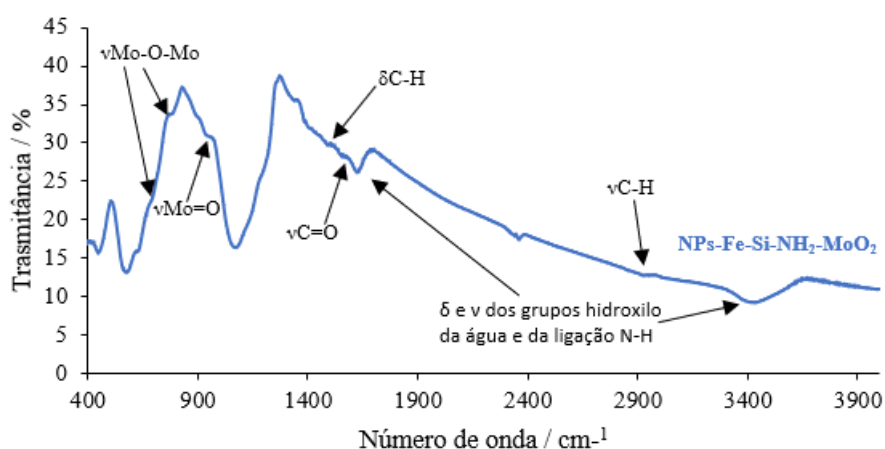


Figura 3.7 -Espectro de DRIFT do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂

Pela observação da **Figura 3.7** é possível confirmar que estão presentes as bandas de estiramento da ligação Mo=O a 929 cm⁻¹ e a 692 e 759 cm⁻¹ as da ligação Mo-O-Mo. É possível também observarem-se as bandas de estiramento e deformação dos grupos hidroxilo da água adsorvida à superfície das nanopartículas e as bandas do grupo amina a 1641 e 3446 cm⁻¹. Na zona dos 2953 cm⁻¹ é possível ainda observar a presença de uma banda que corresponde ao estiramento da ligação C-H proveniente das porções orgânicas da hidroquinona e da etilenodiamina, usadas na síntese das nanopartículas de MoO₂. Observa-se ainda um pequeno ombro a 1559 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento da ligação C=O das moléculas de quinona adsorvidas à superfície das nanopartículas.

Capítulo 4. Oxidação de sulfuretos a sulfóxidos e/ou sulfonas

Após a caracterização do material ter sido devidamente efetuada e de ser ter verificado que o nanomaterial NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃ tinha sido obtido como era pretendido, o mesmo foi utilizado como catalisador na oxidação de tioéteres. As reações foram realizadas utilizando como fonte de oxigénio (oxidante) hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) e peróxido de hidrogénio (H₂O₂). Como solventes foram usados acetonitrilo, acetonitrilo com *n*-decano, *n*-decano e tolueno. Foi usado dibutil éter (DBE) como padrão interno e testados vários substratos, sulfureto de difenilo (DFS), sulfureto de metilo fenilo (MFS), 1-benzotiofeno (1-BT) e dibenzotiofeno (DBT). Todos os testes de oxidação catalítica foram realizados à temperatura de 80 °C, com a exceção de dois testes no qual se utilizou uma temperatura de 110 °C.

Os testes catalíticos foram realizados de acordo com procedimentos já descritos na literatura, no qual, utilizando um reator com agitação coloca-se num tubo de reação a quantidade de catalisador, solvente, oxidante, padrão interno (necessário para a análise posterior por GC-MS) e o substrato a estudar, à temperatura pretendida. Foram retiradas amostras durante 6 horas de reação (0, 2, 5, 10, 15, 30, 45 minutos e 1, 2, 3, 4 e 6 horas) e diluídas em 1,5 mL de diclorometano com uma porção de MnO₂ com o objetivo de destruir o oxidante na amostra, evitando que a reação prosseguisse. As amostras correspondentes aos 0 minutos não continham agente oxidante; desta forma a reação teve início apenas quando se adicionou o oxidante. O decorrer das reações foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa (GC-MS) tendo possibilitado o cálculo da conversão e seletividade do produto final. Na **Figura 4.1** é possível observar os substratos utilizados neste trabalho.

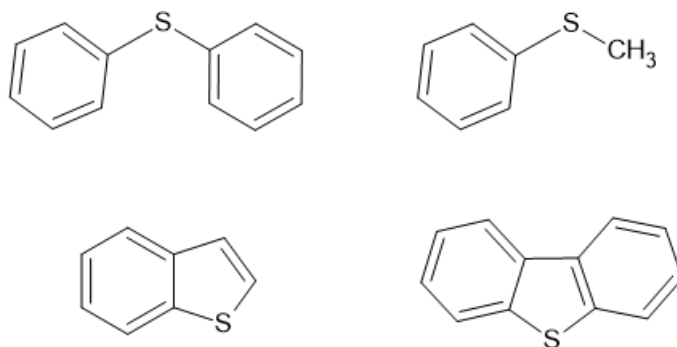


Figura 4.1 - Substratos utilizados neste trabalho

As reações de oxidação foram realizadas variando alguns parâmetros experimentais, com o intuito de estudar o efeito do catalisador, temperatura, solvente, oxidante e quantidade de oxidante.

4.1 Oxidação com o material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃

Após a síntese e caracterização foi testado o material NP-Fe-Si-NH₂-MoO₃ na oxidação dos substratos apresentados anteriormente. A utilização de diferentes condições experimentais permitiu realizar um estudo comparativo entre os diferentes tipos de materiais testados.

4.1.1 Estudo do substrato de sulfureto de difenilo

A reação de oxidação do sulfureto de difenilo pode conduzir a dois compostos diferentes, o sulfóxido ou a respetiva sulfona, que é obtida após uma segunda oxidação do sulfóxido, como se pode observar no seguinte esquema, da **Figura 4.2**.

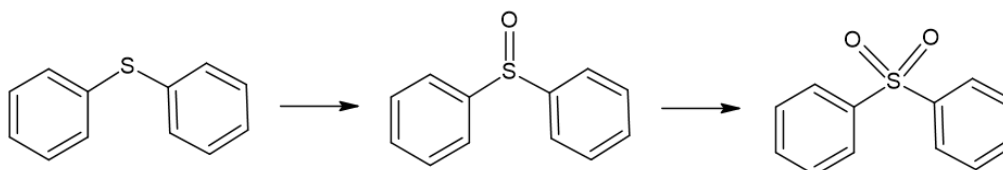


Figura 4.2 - Esquemática da reação e dos produtos possíveis de obter após a oxidação catalítica do sulfureto de difenilo

Na **Tabela 4.1** encontram-se os resultados obtidos, na oxidação do substrato sulfureto de difenilo, de rendimento, conversão e seletividade para cada um dos ensaios catalíticos realizados.

Tabela 4.1 - Rendimento e seletividade obtidos nos estudos de oxidação do sulfureto de difenilo com o catalisador utilizando diferentes temperaturas, oxidantes e proporção de oxidante

Ensaio	Oxidante	mmol	Temperatura (°C)	Solvente	Conversão (%)	Rend.* (%)	Selet.* (%)
1	TBHP	2	80	CH ₃ CN	100	42	42
2	H ₂ O ₂	2	80	CH ₃ CN	80	9	11
3	TBHP	1	80	CH ₃ CN	100	36	36
4	H ₂ O ₂	1	80	CH ₃ CN	80	9	11
5	TBHP	2	110	Tolueno	100	100	100

*calculado ao fim de 6 horas de reação

Pela análise da **Tabela 4.1** é possível concluir que com o oxidante TBHP foram obtidos resultados mais promissores, no entanto os resultados do rendimento e seletividade não são muito elevados para a obtenção da sulfona.

Foi feito um estudo no qual se utilizou tolueno como solvente a 110 °C tendo-se obtido 100% de conversão e 100% de rendimento e seletividade para a sulfona, mostrando que a temperatura ou o solvente têm um papel importante nesta reação. No entanto, apesar deste resultado, a utilização de uma temperatura tão elevada não é desejável. Pela observação da **Tabela 4.1** é possível concluir também que a utilização de H₂O₂ como oxidante conduziu a resultados menos promissores, nos dois ensaios realizados obteve-se 80% de conversão, 9% de rendimento e 11% de seletividade para a sulfona, respetivamente.

Na **Figura 4.3** encontram-se apresentadas as curvas cinéticas de reação com o catalisador NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃, para o substrato DFS realizada a 80 °C em acetonitrilo.

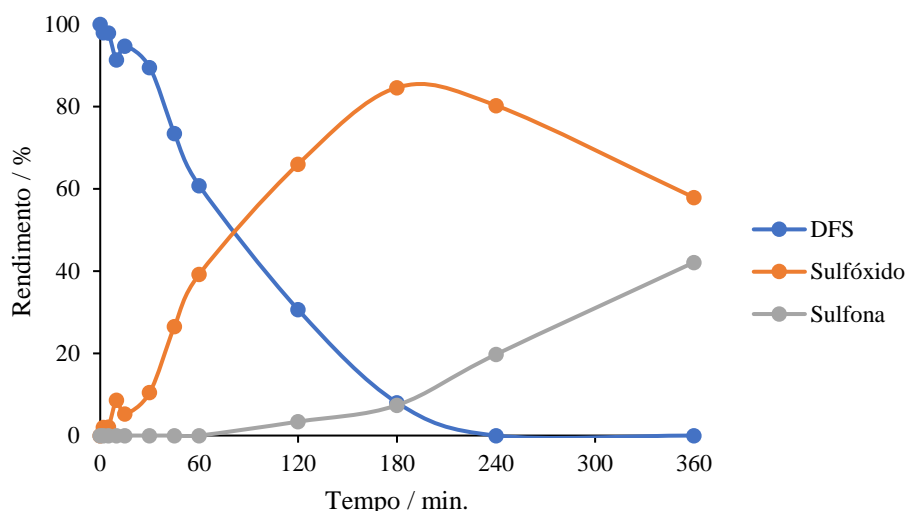


Figura 4.3 – Curvas cinéticas de reação do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtidas na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 4.3** é possível observar que ao fim de 4 horas houve conversão total do substrato. Este resultado é muito promissor porque apresenta uma conversão elevada em apenas 4h de reação. A conversão ao fim de 6 horas foi total tendo sido obtido um rendimento de 58% de sulfóxido e 42% de sulfona. Assim, verifica-se que nesta reação são obtidos resultados muito promissores quando é usado TBHP como oxidante. Na **Figura 4.4** encontram-se apresentadas as curvas cinéticas obtidas na oxidação do sulfureto de difenilo com 1 mmol de TBHP a 80 °C.

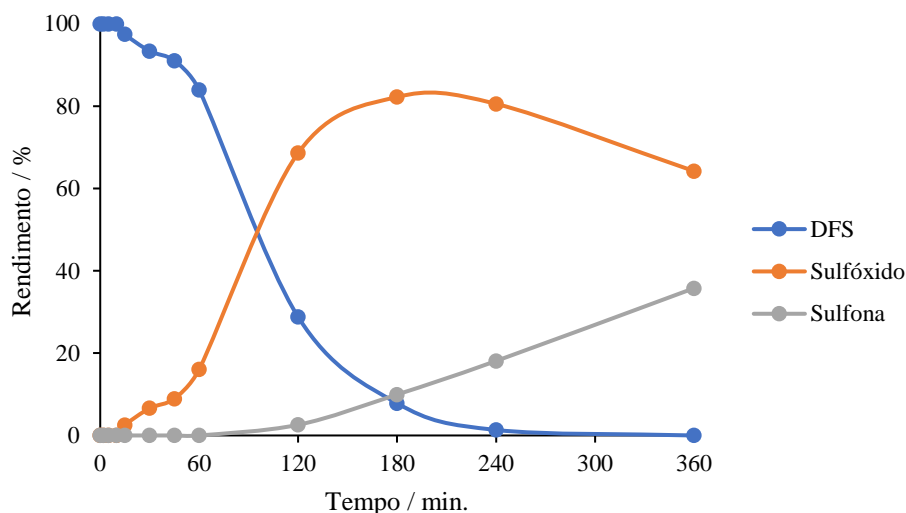


Figura 4.4 – Curvas cinéticas de reação do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (1 mmol) a 80 °C

À semelhança do ensaio em que foi usado 2 mmol de TBHP, o substrato foi convertido por completo ao fim de 4 horas. Nesta reação foi obtido um rendimento de 64% de sulfóxido e 36% de sulfona, valores muito semelhantes aos obtidos anteriormente quando foi usado 2 mmol de TBHP. Apesar dos resultados serem semelhantes, no estudo com 2 mmol, foi obtido um rendimento para a sulfona ligeiramente mais elevado. Assim, dada a semelhança destes resultados, poderá indicar-nos que uma maior quantidade de oxidante não é necessária para realizar a reação.

Uma vez que as reações estudadas apresentavam um elevado tempo de indução, no qual o substrato só começava a ser convertido após 30 minutos realizou-se um estudo no qual se utilizou tolueno como solvente, e uma temperatura superior, 110 °C com 2 mmol de TBHP.

Na **Figura 4.5** encontram-se as curvas cinéticas obtidas para esta reação no qual se utilizou o sulfureto de difenilo como substrato, tolueno como solvente, 2 mmol de TBHP e a temperatura de 110 °C.

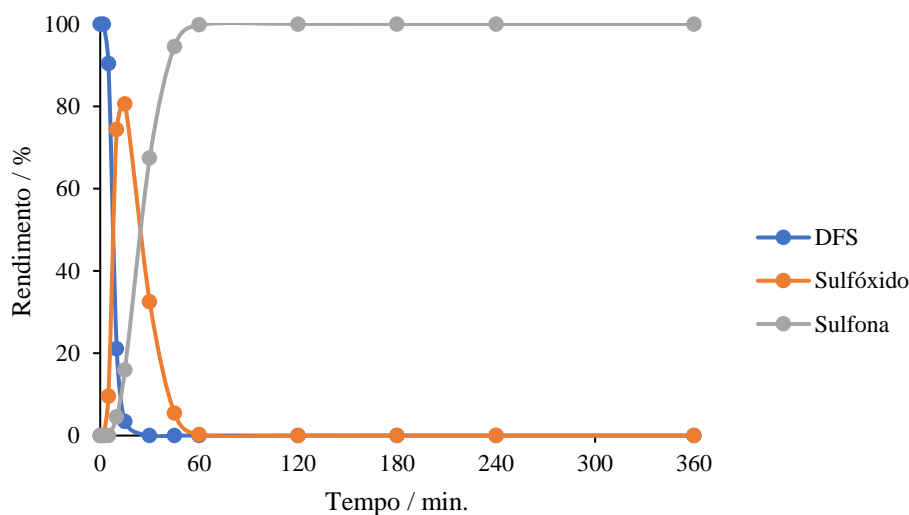


Figura 4.5 – Curvas cinéticas de reação do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em tolueno com TBHP (2 mmol) a 110 °C

Pode-se concluir que o uso do tolueno e a temperatura mais elevada conduziu a resultados muito superiores de conversão, rendimento e seletividade para a sulfona. Verificou-se que o substrato foi convertido por completo ao fim de 30 minutos e que a reação terminou por completo ao fim de 1 hora uma vez que ao fim desse tempo foi obtido 100% de rendimento em sulfona.

Nos subcapítulos que se encontram a seguir são abordados os estudos do efeito dos oxidantes, efeito da temperatura e do solvente, em maior detalhe.

4.1.1.1 Estudo do efeito do oxidante

De forma a avaliar qual o oxidante mais adequado para este substrato, isto é, qual o que iria conduzir à obtenção de resultados mais promissores, é apresentada na **Figura 4.6** a comparação dos resultados obtidos com os dois oxidantes, TBHP e H₂O₂.

Na **Figura 4.6** podemos observar as curvas cinéticas obtidas para a sulfona nas reações catalíticas no qual se utilizou o substrato sulfureto de difenilo com ambos os oxidantes e diferentes quantidades dos mesmos.

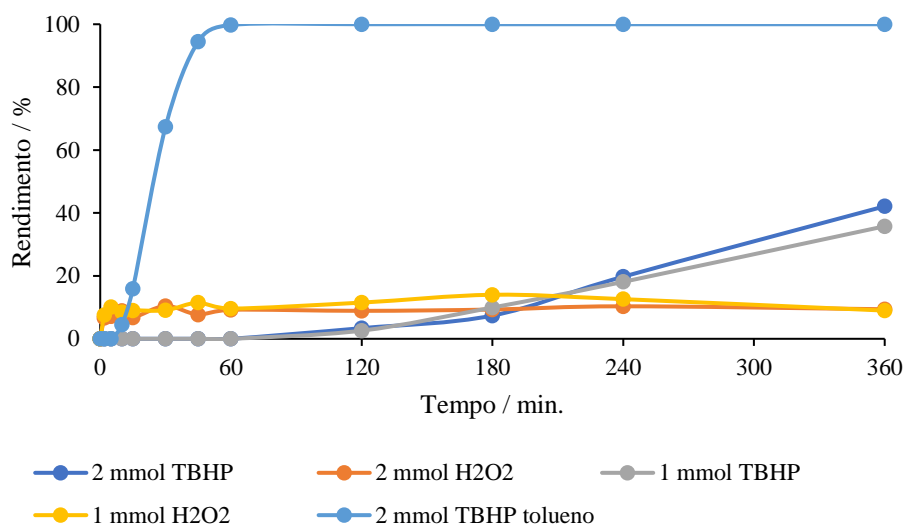


Figura 4.6 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato sulfureto de difenilo

Pela observação da **Figura 4.6** pode-se concluir que, nos estudos realizados com o oxidante TBHP foram obtidos valores de rendimento para a sulfona que variam entre 36 e os 100%. Estes resultados são muito promissores e mais elevados quando comparados com os obtidos para os estudos com o H₂O₂ como oxidante nos quais se obteve apenas 9% de rendimento para a sulfona em ambos os ensaios realizados.

Conclui-se então que, para este substrato, o oxidante mais promissor foi o TBHP, onde os valores de rendimento obtidos tanto para o sulfóxido como para a sulfona foram mais elevados aos obtidos nos ensaios realizados com H₂O₂.

4.1.2 Estudo do substrato de sulfureto de metilo fenilo

Após o estudo do substrato sulfureto de difenilo, foi testado um substrato com os dois substituintes diferentes, de forma a averiguar se o catalisador NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃ teria o mesmo desempenho.

A reação de oxidação do sulfureto de metilo fenilo pode também conduzir a dois compostos diferentes, o sulfóxido e a sulfona, no qual a sulfona é obtida após uma segunda oxidação do sulfóxido, como se pode observar no seguinte esquema, da **Figura 4.7**.

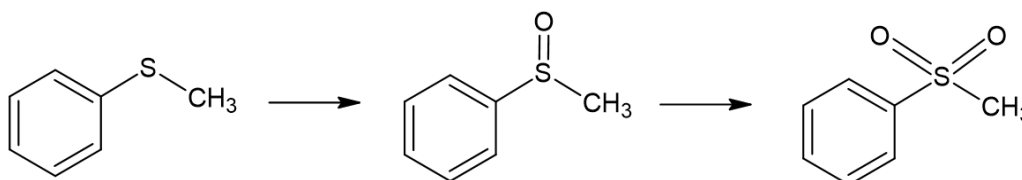


Figura 4.7 - Esquemática da reação e dos produtos possíveis de obter após a oxidação catalítica do sulfureto de metilo fenilo

Na **Tabela 4.2** encontram-se os resultados obtidos na oxidação do substrato sulfureto de metilo fenilo de rendimento, conversão e seletividade para cada um dos ensaios catalíticos realizados.

Tabela 4.2 - Rendimento e seletividade obtidos nos estudos de oxidação do sulfureto de metilo fenilo, utilizando diferentes temperaturas, oxidantes e proporção de oxidante

Ensaio	Oxidante	mmol	Conversão (%)	Rend.* (%)	Selet.* (%)
1	TBHP	2	100	21	21
2	H ₂ O ₂	2	91	9	10
3	H ₂ O ₂	1	81	9	11
4	TBHP	1	100	66	66

*calculado ao fim de 6 horas de reação

Pela análise da **Tabela 4.2** conclui-se que, com o oxidante TBHP foram obtidos resultados mais promissores, tendo-se obtido 100% de conversão nos dois ensaios realizados. No entanto, os valores de rendimento e seletividade para a obtenção da sulfona não são tão elevados. Pela observação da **Tabela 4.2** é também possível concluir que a utilização de H₂O₂ como oxidante conduziu a valores de conversão e rendimento mais baixos, tendo-se obtido 81 e 91%, respetivamente, apenas 9% de rendimento e 10 e 11% de seletividade para a sulfona.

Na **Figura 4.8** encontra-se apresentada a cinética de reação para o catalisador NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃.

Este ensaio catalítico foi realizado com o substrato sulfureto de metilo fenilo à temperatura de 80 °C utilizando acetonitrilo como solvente e 2 mmol de TBHP, tendo sido obtidas as curvas cinéticas que se encontram na **Figura 4.8**.

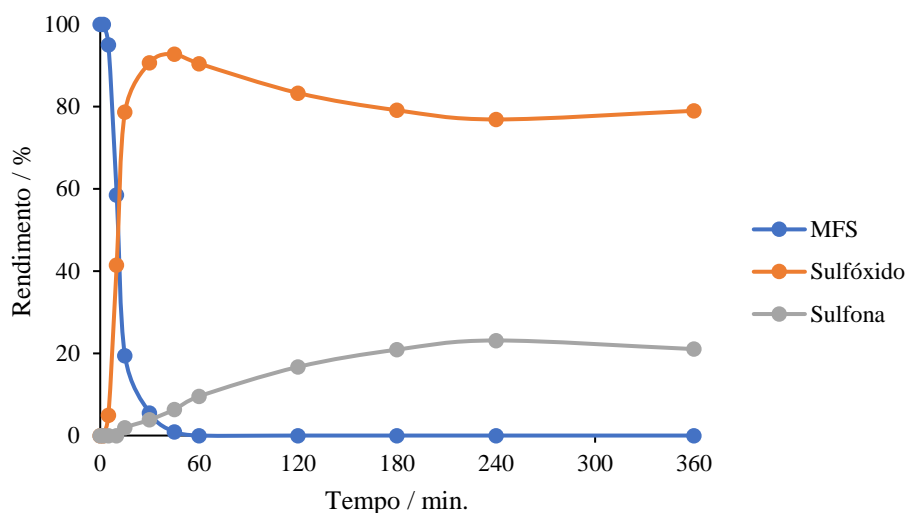


Figura 4.8 - Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 4.8** observa-se que, ao fim de 1 hora houve conversão total do substrato sendo um tempo de reação muito promissor, e foi obtido um rendimento de 79% para o sulfóxido e 21% para a sulfona. Tendo como base estudos anteriores, que indicam que a utilização de uma quantidade de oxidante mais elevada pode “envenenar” a reação catalítica, impedindo a formação e obtenção de uma maior quantidade de sulfona procedeu-se ao estudo da oxidação com apenas 1 mmol de TBHP. Na **Figura 4.9** encontram-se apresentadas as curvas cinéticas obtidas na oxidação do sulfureto de metilo fenilo com 1 mmol de TBHP a 80 °C.

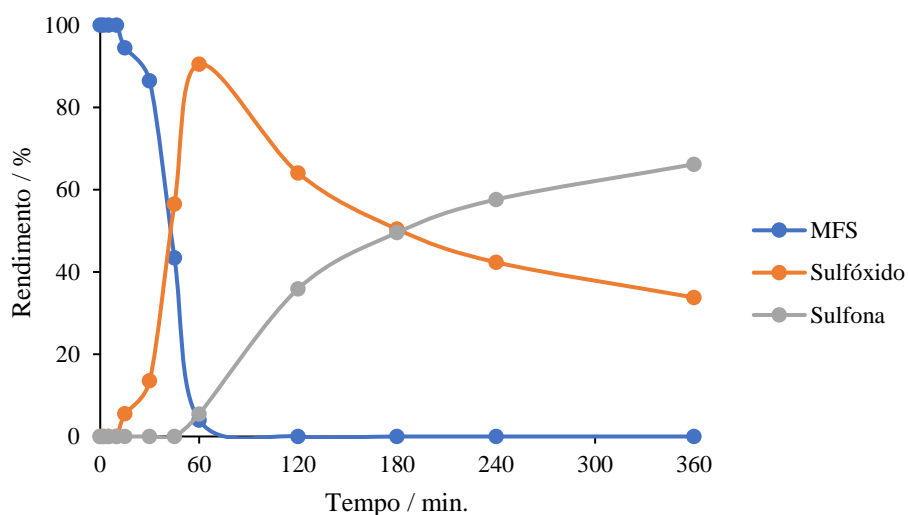


Figura 4.9 - Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (1 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 4.9** é possível concluir que novamente houve conversão total do substrato, ainda que apresente um tempo de reação superior a uma hora. No entanto, foi obtido um rendimento para a sulfona superior (66 %) e conseqüentemente um rendimento para o sulfóxido menor (34%). Uma vez que nesta reação se obteve um rendimento superior para a sulfona, é possível concluir que não é necessário utilizar uma maior quantidade de oxidante para realizar a mesma.

No subcapítulo que se encontra a seguir é abordado o estudo do efeito do oxidante em maior detalhe.

4.1.2.1 Estudo do efeito do oxidante

De forma a avaliar qual o oxidante mais adequado para este substrato, isto é, qual o que iria conduzir à obtenção de resultados mais promissores, é apresentada na **Figura 4.10** a comparação dos resultados obtidos com os dois oxidantes, TBHP e H_2O_2 com diferentes proporções.

Na **Figura 4.10** podemos observar as curvas cinéticas obtidas para a sulfona nas reações catalíticas no qual se utilizou o substrato sulfureto de metilo fenilo com ambos os oxidantes e diferentes quantidades dos mesmos.

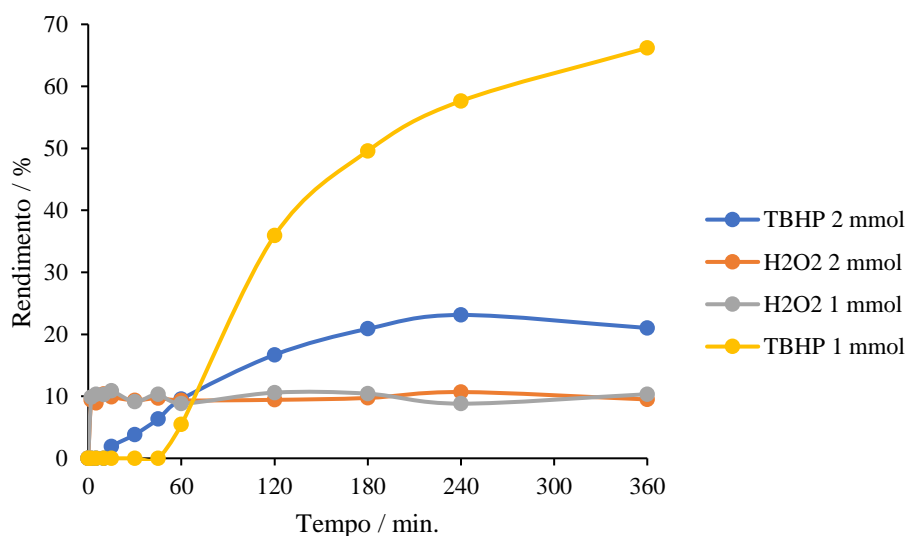


Figura 4.10 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato sulfureto de metilo fenilo

Pela observação da **Figura 4.10** pode-se concluir que, nos estudos realizados com o oxidante TBHP foram obtidos valores de rendimento para a sulfona que variam entre 21 e os 66%. Estes resultados são mais elevados quando comparados com os obtidos nos estudos realizados com o H_2O_2 como oxidante no qual se obtiveram valores próximos de 10% de rendimento para a sulfona em ambos os ensaios.

Conclui-se então que, à semelhança do que aconteceu para o substrato anterior, para este substrato, o oxidante mais promissor foi o TBHP, onde os valores de rendimento obtidos tanto para o sulfóxido como para a sulfona foram mais elevados quando comparados com os obtidos nos ensaios realizados com H_2O_2 .

4.1.4 Estudo do substrato dibenzotiofeno

Após o estudo do substrato sulfureto de metilo fenilo, o estudo foi alargado a outro substrato que se encontra também presente nos combustíveis, o dibenzotiofeno. Este substrato pode sofrer oxidação, dando origem a dois possíveis compostos, o sulfóxido e a sulfona, no qual a sulfona é obtida após uma segunda oxidação do sulfóxido, à semelhança dos outros substratos, como se pode observar no seguinte esquema, da **Figura 4.11**.

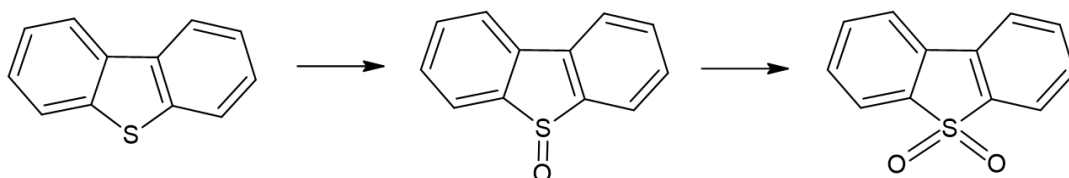


Figura 4.11 - Esquemática da reação e dos produtos possíveis de obter após a oxidação catalítica do dibenzotiofeno

Na **Tabela 4.3** encontram-se os resultados obtidos na oxidação do substrato dibenzotiofeno de rendimento, conversão e seletividade para os ensaios catalíticos realizados.

Tabela 4.3 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do dibenzotiofeno, utilizando diferentes oxidantes

Ensaio	Oxidante	mmol	Conversão (%)	Rend.* (%)	Selet.* (%)
1	TBHP	2	94	85	91
2	H ₂ O ₂	2	71	36	50

Pela análise da **Tabela 4.3** é possível concluir que com o oxidante TBHP foram obtidos resultados mais promissores e valores de rendimento e seletividade mais elevados que conduziram à obtenção da sulfona. Pela observação da **Tabela 4.3** é possível verificar também que quando foi usado H₂O₂ como oxidante obtiveram-se resultados menos promissores, tendo-se obtido 71% de conversão, apenas 36% de rendimento e 50% de seletividade para a sulfona.

Na **Figura 4.12** encontra-se apresentada a cinética de reação para o catalisador NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃, em que o ensaio catalítico foi realizado com o substrato dibenzotiofeno à temperatura de 80 °C utilizando acetonitrilo como solvente e 2 mmol de TBHP.

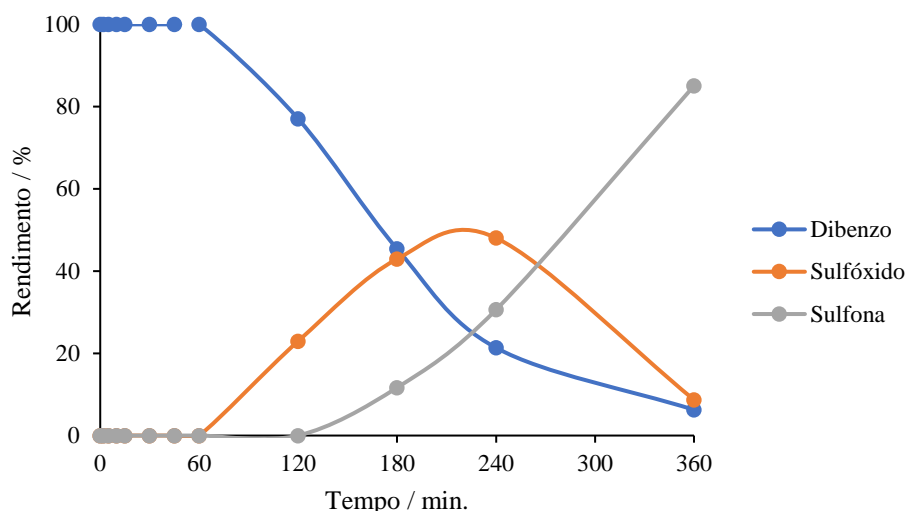


Figura 4.12 - Curvas cinéticas de rendimento do dibenzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 4.12** é possível observar que a oxidação do substrato apenas se iniciou após 1 hora de reação e que, ao fim de 6 horas de reação não houve conversão total do substrato, apenas se obteve 94%, mas foi obtido um rendimento de 9% para o sulfóxido e 85% para a sulfona, um resultado muito promissor.

Na **Figura 4.13** encontram-se representadas as curvas cinéticas obtidas na oxidação do dibenzotiofeno com 2 mmol de H₂O₂ a 80 °C.

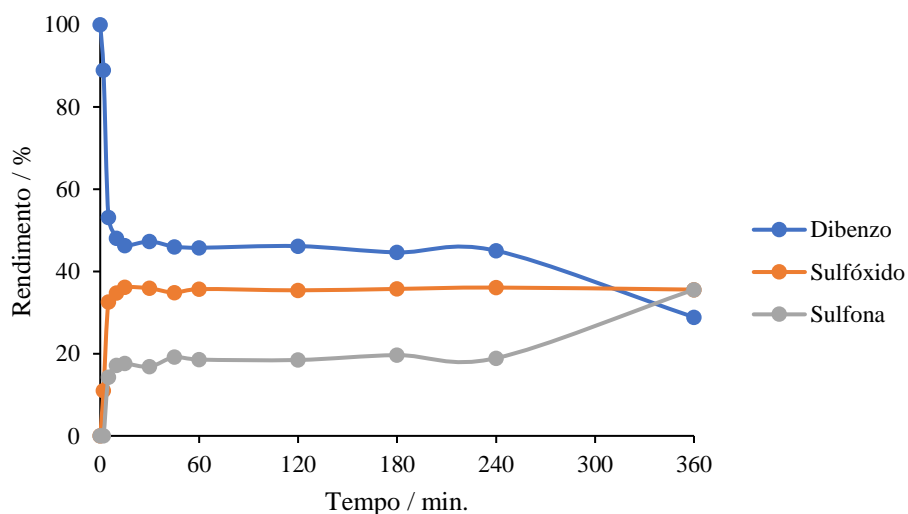


Figura 4.13 - Curvas cinéticas de rendimento do dibenzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H₂O₂ (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 4.13** é possível concluir que não houve conversão total do substrato. Foi obtido um rendimento para a sulfona inferior ao obtido no ensaio anterior (36 %) e um rendimento para o sulfóxido igual. Uma vez que nesta reação se verificou um rendimento inferior para a sulfona, é possível concluir que a utilização de uma maior quantidade de H₂O₂ não é necessária para realizar a mesma, sendo possível utilizar apenas 1 mmol de H₂O₂ para obter resultados semelhantes.

No subcapítulo que se encontra a seguir é abordado o estudo do efeito do oxidante em maior detalhe.

4.1.4.1 Estudo do efeito do oxidante

De forma a avaliar qual o oxidante mais adequado para este substrato, isto é, qual o que iria conduzir à obtenção de resultados mais promissores, é apresentada na **Figura 4.14** a comparação dos resultados obtidos com os dois oxidantes, TBHP e H₂O₂.

Na **Figura 4.14** podemos observar as curvas cinéticas obtidas para a sulfona nas reações catalíticas no qual se utilizou o substrato dibenzotiofeno com ambos os oxidantes e iguais proporções dos mesmos.

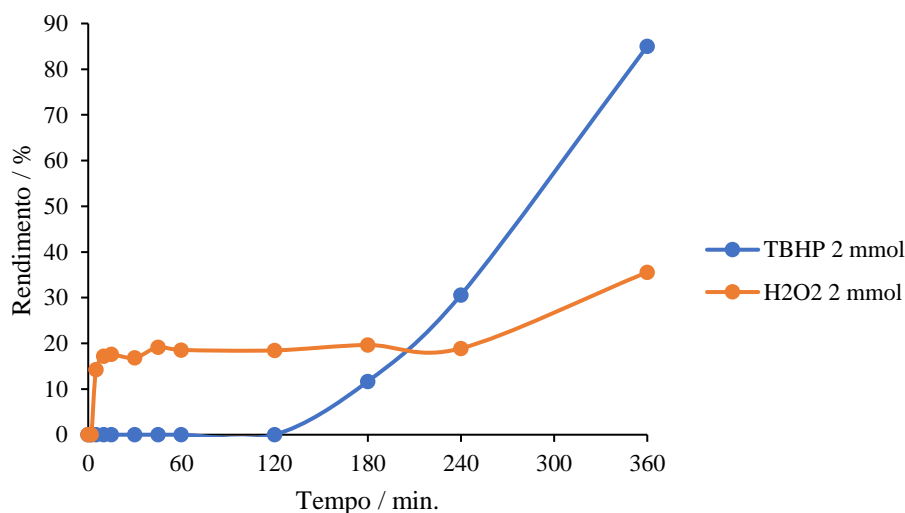


Figura 4.14 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato dibenzotiofeno

Pela observação da **Figura 4.14** pode-se concluir que, no estudo realizado com o oxidante TBHP foi obtido um valor de rendimento para a sulfona de 85%. Este resultado é muito promissor e mais elevado quando comparado com o obtido para o estudo realizado com o H₂O₂ como oxidante no qual se obteve o valor de 36% de rendimento para a sulfona.

Conclui-se então que, para este substrato, o oxidante mais promissor foi o TBHP, onde os valores de rendimento obtidos tanto para o sulfóxido como para a sulfona foram mais elevados aos obtidos nos ensaios realizados com H₂O₂.

Para finalizar os estudos deste catalisador, procedeu-se ao estudo do último substrato, o 1-benzotiofeno.

4.1.5 Estudo do substrato 1-benzotiofeno

Após o estudo do substrato dibenzotiofeno, foi testado outro substrato que também se encontra presente nos combustíveis, o 1-benzotiofeno. Este substrato pode sofrer oxidação, dando origem ao sulfóxido e à respetiva sulfona, sendo a sulfona obtida também após uma segunda oxidação do sulfóxido, à semelhança de todos os outros substratos, como se pode observar no seguinte esquema, da **Figura 4.15**.

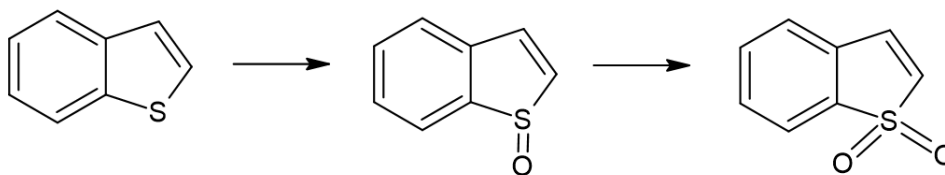


Figura 4.15 - Esquemática da reação e dos produtos possíveis de obter após a oxidação catalítica do 1-benzotiofeno

Na **Tabela 4.4** encontram-se os resultados obtidos, nos ensaios catalíticos de oxidação do substrato 1-benzotiofeno, de rendimento, conversão e seletividade.

Tabela 4.4 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do 1-benzotiofeno, utilizando diferentes oxidantes

Ensaio	Oxidante	mmol	Temperatura (° C)	Solvente	Conversão (%)	Rend.* (%)	Selet.* (%)
1	TBHP	2	80	CH ₃ CN (1,5 mL) + <i>N</i> -decano (0,5 mL)	40	37	92
2	H ₂ O ₂	2	80	CH ₃ CN (1,5 mL) + <i>N</i> -decano (0,5 mL)	23	22	92
3	TBHP	2	80	CH ₃ CN (2 mL)	35	34	97
4	H ₂ O ₂	2	80	CH ₃ CN (2 mL)	21	18	85
5	TBHP	2	80	<i>N</i> -decano (2 mL)	16	0	0
6	H ₂ O ₂	2	80	<i>N</i> -decano (2 mL)	0	0	0
7	TBHP	2	80	Tolueno (2 mL)	17	0	0
8	TBHP	2	110	Tolueno (2 mL)	3	0	0

Pela análise da **Tabela 4.4** é possível concluir que, com o oxidante TBHP foram obtidos valores de rendimento e seletividade mais elevados para a obtenção da sulfona quando comparados com os obtidos com H₂O₂ como oxidante. Pela observação da **Tabela 4.4** também é possível concluir que a utilização de H₂O₂ como oxidante conduziu a resultados inferiores.

A utilização de diferentes solventes e mistura dos mesmos no estudo deste substrato foi motivada pelo facto de que a utilização do acetonitrilo não ter conduzido a resultados promissores o que levou a terem sido testadas misturas de solventes para avaliar se os resultados seriam influenciados pelo solvente utilizado.

Na **Figura 4.16** encontra-se apresentada a cinética de reação para o catalisador NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃ que foi realizado com o substrato 1-benzotiofeno à temperatura de 80 °C utilizando acetonitrilo (1,5 mL) e *n*-decano (0,5 mL) como solvente e 2 mmol de TBHP.

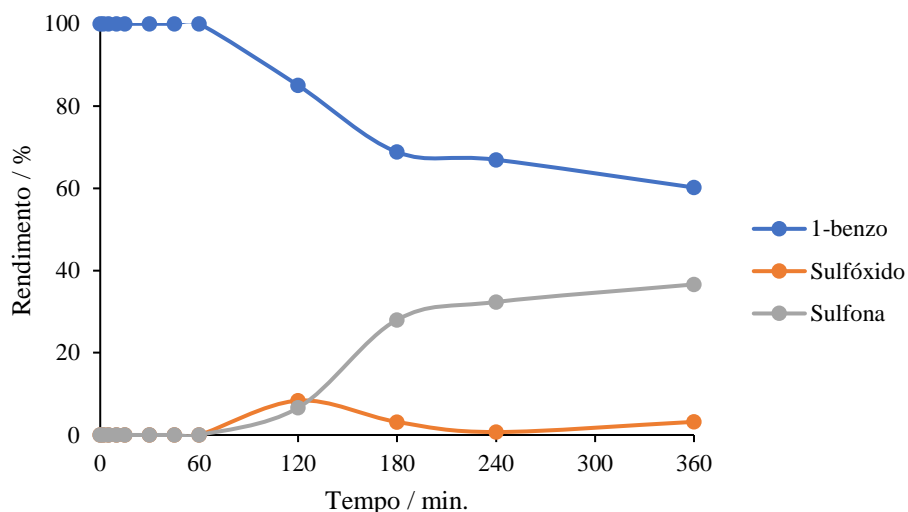


Figura 4.16 - Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo (1,5 mL) e *N*-decano (0,5 mL) com TBHP (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 4.16** é possível observar que não houve conversão total do substrato tendo sido obtida uma conversão ao fim de 6 horas de apenas 40% e um rendimento de 3% para o sulfóxido e 37% para a sulfona. Estes resultados não são muito promissores uma vez que se obtiveram valores de conversão mais baixos. Devido a estes resultados procedeu-se ao estudo do mesmo com outras condições de reação. Na **Figura 4.17** encontram-se apresentadas as curvas cinéticas obtidas na oxidação do 1-benzotiofeno com 2 mmol de H₂O₂ a 80 °C.

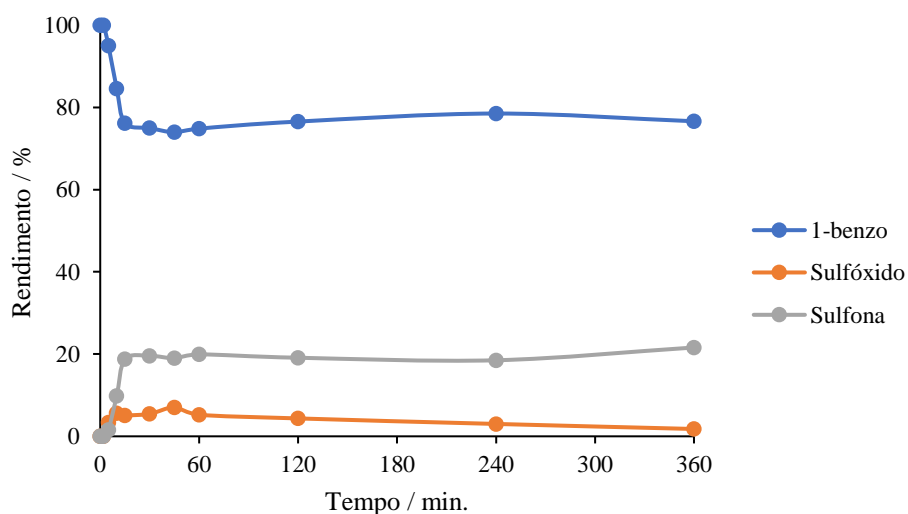


Figura 4.17 - Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo (1,5 mL) e *n*-decano (0,5 mL) com H₂O₂ (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 4.17** é possível concluir que, novamente, não houve conversão total do substrato, tendo sido obtido um rendimento para a sulfona inferior ao do ensaio anterior (22 %) e um rendimento para o sulfóxido de 2%.

Nos subcapítulos que se encontram a seguir são abordados o estudo do efeito do oxidante, temperatura e solvente em maior detalhe.

4.1.5.1 Estudo do efeito do oxidante

De forma a avaliar qual o oxidante mais adequado para este substrato, isto é, qual o que iria conduzir à obtenção de resultados mais promissores, é apresentada na **Figura 4.18** a comparação dos resultados obtidos com os dois oxidantes, TBHP e H₂O₂.

Na **Figura 4.18** podemos observar as curvas cinéticas obtidas para a sulfona nas reações catalíticas no qual se utilizou o substrato 1-benzotiofeno com os dois oxidantes e diferentes proporções de solvente.

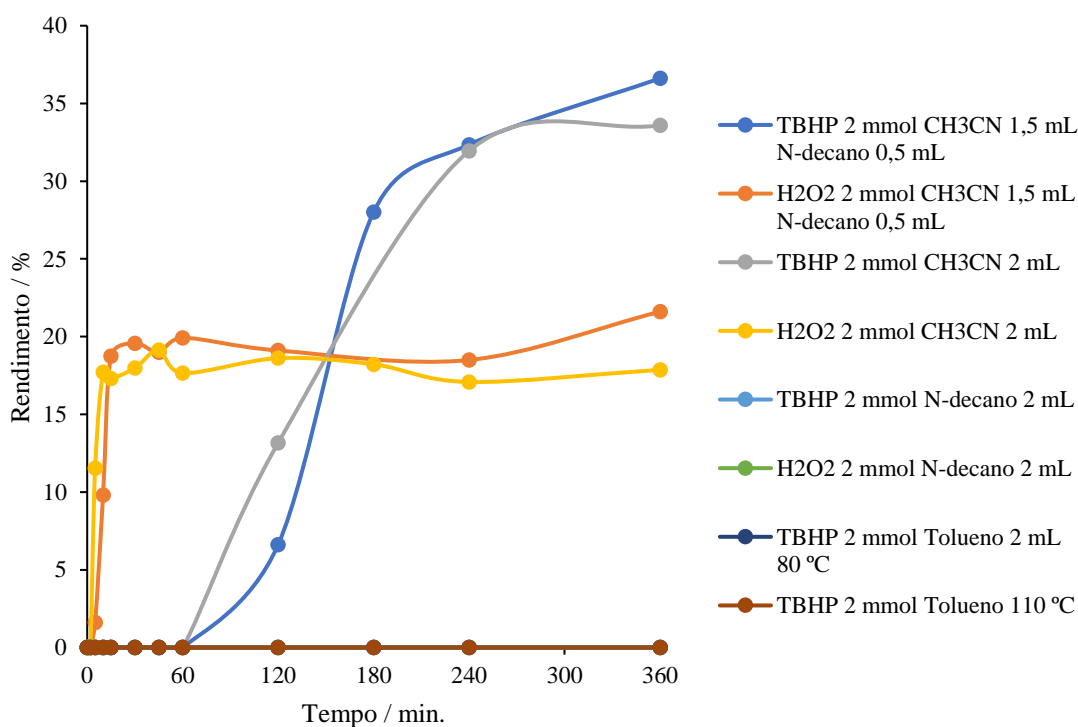


Figura 4.18 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato 1-benzotiofeno

Pela observação da **Figura 4.18** pode-se concluir que, nos estudos realizados com o oxidante TBHP (2 mmol) em que foi usado acetonitrilo e *n*-decano como solvente foram obtidos valores de rendimento para a sulfona que variam entre 34 e os 37%. Estes resultados são mais elevados quando comparados com os obtidos para os ensaios realizados com o H₂O₂ como oxidante no qual se obtiveram valores que variam entre os 18 e 22% de rendimento para a sulfona. Tendo em conta os resultados obtidos pode-se concluir que será necessário estudar mais algumas alterações aos diversos parâmetros da reação de modo a ser possível melhorar os resultados obtidos.

Conclui-se então que, à semelhança do que aconteceu para o substrato anterior, para este substrato, o oxidante mais promissor foi o TBHP, onde os valores de rendimento obtidos tanto para o sulfóxido como para a sulfona foram mais elevados aos obtidos nos ensaios realizados com H₂O₂.

4.1.5.2 Estudo do efeito do solvente e da temperatura

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura e do solvente, foi realizado também um ensaio em que a temperatura foi de 110 °C e utilizou-se como solvente tolueno para que fosse possível verificar qual a influência da temperatura e do solvente.

Na **Figura 4.19** podemos observar as curvas cinéticas obtidas para a sulfona nos ensaios realizados com os diferentes solventes, oxidantes e temperaturas.

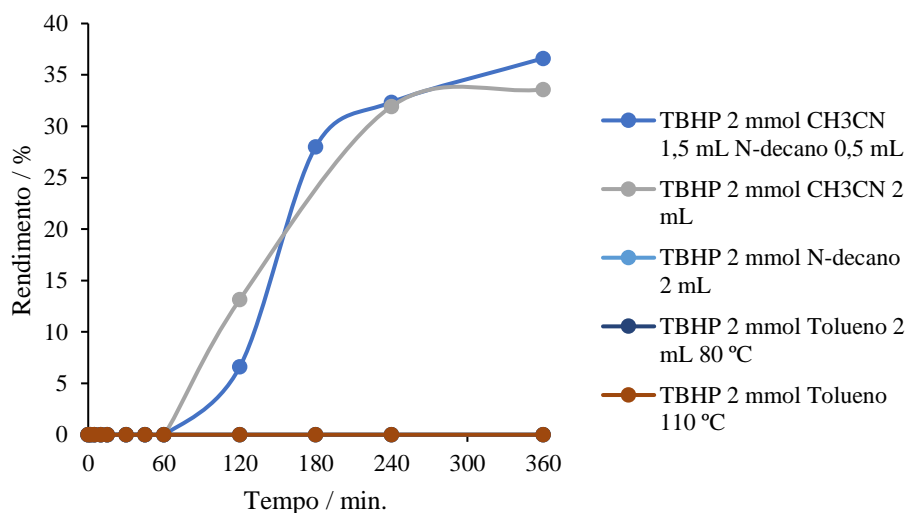


Figura 4.19 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato 1-benzotiofeno com 2 mmol de TBHP

Pela análise da **Figura 4.19** é possível concluir que a utilização de uma temperatura superior não conduziu a resultados mais favoráveis, antes pelo contrário, não se obteve qualquer conversão para ambos os produtos possíveis. Pode-se concluir que a reação deve ser realizada a uma temperatura inferior com uma mistura de 1,5 mL de acetonitrilo com 0,5 mL de *n*-decano como solvente. Conclui-se que, contrariamente ao verificado para o estudo do sulfureto de difenilo, o uso de uma temperatura inferior conduz a melhores resultados, aliado ao uso de acetonitrilo ou de uma mistura de acetonitrilo e *n*-decano como solvente. Uma vez que um dos objetivos deste trabalho é realizar reações catalíticas em condições intermédias e, portanto, pouco agressivas o uso de uma temperatura inferior é o mais desejável.

Após terem sido obtidos estes resultados, procedeu-se ao estudo dos mesmos substratos, utilizando agora um catalisador contendo MoO₂.

Capítulo 5. Oxidação com o nanomaterial NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂

5.1 Oxidação com o material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂

Após a síntese e devida caracterização foi testado o material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂ na oxidação dos substratos já apresentados. A utilização de diferentes condições experimentais permitiu realizar um estudo comparativo entre os diferentes tipos de materiais testados.

5.1.1 Estudo do substrato sulfureto de difenilo

Tal como já foi referido anteriormente, este substrato pode ser oxidado duas vezes, podendo originar o sulfóxido e a sulfona correspondente. Foi então realizado o mesmo teste agora para o catalisador contendo MoO₂.

Na **Tabela 5.1** encontram-se os resultados obtidos na oxidação do substrato sulfureto de difenilo de rendimento, conversão e seletividade para cada um dos ensaios catalíticos realizados.

Tabela 5.1 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do sulfureto de difenilo utilizando diferentes oxidantes e proporção dos mesmos

Ensaio	Oxidante	mmol	Conversão (%)	Rend.* (%)	Selet.* (%)
1	TBHP	2	100	25	25
2	H ₂ O ₂	2	100	100	100
3	H ₂ O ₂	1	78	15	20

Pela análise da **Tabela 5.1** é possível concluir que, com o oxidante H₂O₂ foram obtidos resultados mais promissores, contrariamente ao que se verificou nos estudos com o material que contém MoO₃, e foram obtidos valores de rendimento e seletividade mais elevados para a obtenção da sulfona, quando se utilizou 2 mmol de H₂O₂. Pela observação da **Tabela 5.1** é possível concluir também que a utilização de TBHP como oxidante conduziu a resultados menos promissores, onde se obteve no único estudo realizado 78, 15 e 20% de conversão, rendimento e seletividade para a sulfona, respetivamente.

Na **Figura 5.1** encontra-se apresentadas as cinéticas de reação para o catalisador NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂, tendo sido realizado o ensaio catalítico com o substrato sulfureto de difenilo à temperatura de 80 °C utilizando acetonitrilo como solvente e 2 mmol de TBHP.

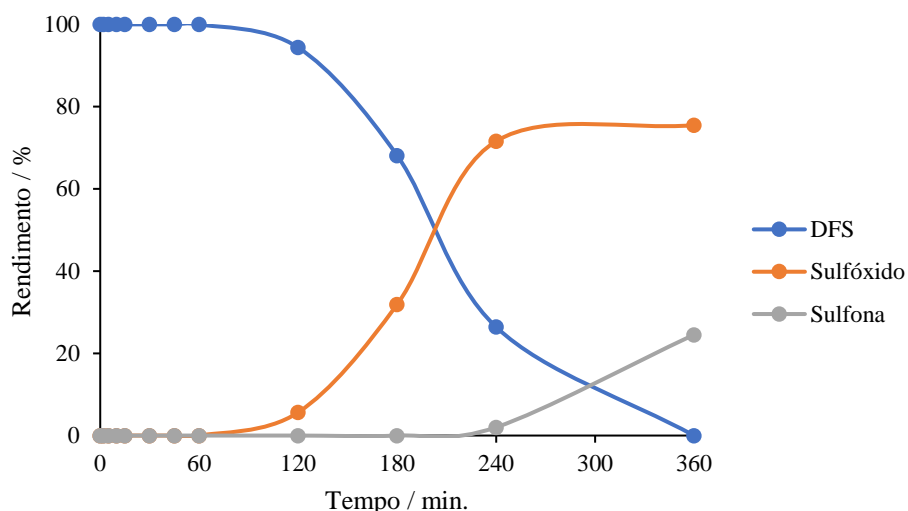


Figura 5.1 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 5.1** é possível observar que, ao fim de 6 horas houve conversão total do substrato. Apesar do tempo de reação ser mais longo, 6h, a conversão foi total e foi obtido um rendimento de 75% de sulfóxido e 25% de sulfona. No entanto, de acordo com estudos anteriores já descritos, sabe-se que a utilização de uma quantidade de oxidante muito elevada pode conduzir a resultados mais baixos impedindo a formação e obtenção de uma maior quantidade de sulfona.

Na **Figura 5.2** encontram-se apresentadas as curvas cinéticas obtidas na oxidação do sulfureto de difenilo com 2 mmol de H₂O₂ a 80 °C.

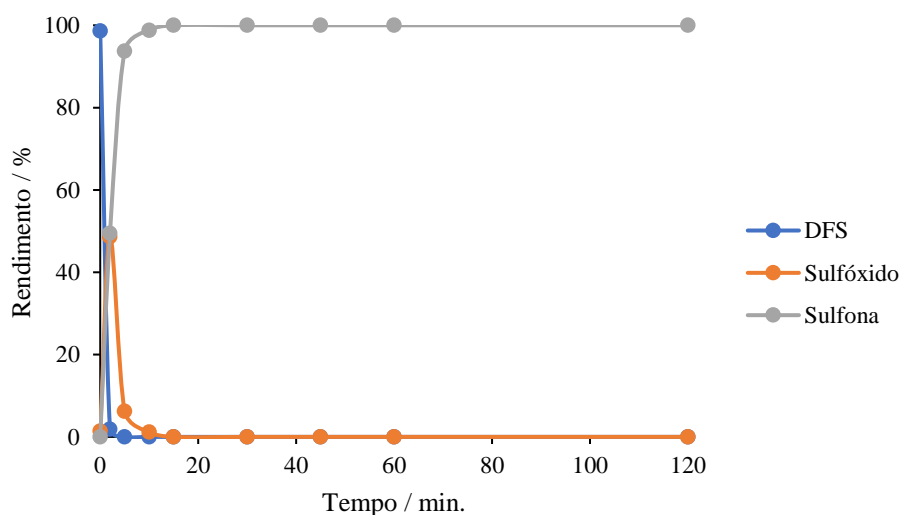


Figura 5.2 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H₂O₂ (2 mmol) a 80 °C

À semelhança do ensaio em que foi usado 2 mmol de TBHP, o substrato foi convertido por completo ao fim de 15 minutos podendo dizer-se que foi o tempo de reação mais promissor de todos os ensaios realizados neste trabalho. Nesta reação foi obtido um rendimento de 100% de sulfona. Assim, este resultado foi o mais elevado num intervalo de tempo muito curto, ao contrário do que se observou anteriormente.

No subcapítulo que se encontra a seguir é abordado o efeito do oxidante em maior detalhe.

5.1.1.1 Estudo do efeito do oxidante

De forma a avaliar qual o oxidante mais adequado para este substrato, isto é, qual o que iria conduzir à obtenção de resultados mais elevados, é apresentada na **Figura 5.3** a comparação dos resultados obtidos com os dois oxidantes, TBHP e H_2O_2 .

Na **Figura 5.3** podemos observar as curvas cinéticas obtidas para a sulfona nas reações catalíticas no qual se utilizou o substrato sulfureto de difenilo com ambos os oxidantes e diferentes quantidades dos mesmos.

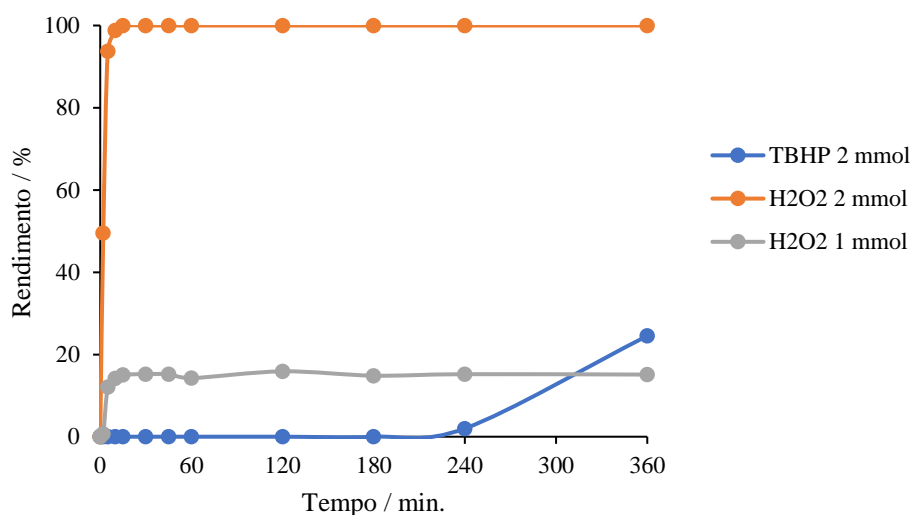


Figura 5.3 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato sulfureto de difenilo

Assim, da **Figura 5.3** pode-se concluir que, nos estudos realizados com 2 mmol de H_2O_2 foi obtido um valor de rendimento para a sulfona de 100%, sendo o mais elevado quando comparado com os obtidos com 1 mmol de H_2O_2 como oxidante no qual foi obtido 15% de rendimento para a sulfona e no caso do TBHP (1 mmol) foi obtido um rendimento de 25% de sulfona.

Conclui-se então que, para este substrato, o oxidante mais promissor foi o H_2O_2 com 2 mmol tendo-se obtido um valor de rendimento para a sulfona superior ao obtido no ensaio realizado TBHP.

5.1.2 Estudo do substrato sulfureto de metilo fenilo

Após o estudo do substrato sulfureto de difenilo, foi testado um substrato com os dois substituintes diferentes, de forma a averiguar se o catalisador teria o mesmo desempenho.

Na **Tabela 5.2** encontram-se os resultados obtidos na oxidação do substrato sulfureto de metilo fenilo para cada um dos ensaios catalíticos efetuados.

Tabela 5.2 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do sulfureto de metilo fenilo utilizando diferentes oxidantes e proporção dos mesmos

Ensaio	Oxidante	mmol	Conversão (%)	Rend.* (%)	Selet.* (%)
1	TBHP	2	100	28	28
2	H ₂ O ₂	2	100	100	100
3	H ₂ O ₂	1	86	14	16

Pela análise da **Tabela 5.2** é possível concluir que, com o oxidante H₂O₂ os resultados são mais elevados, contrariamente ao que se verificou nos estudos com o material de MoO₃, estudado anteriormente. Verifica-se que foram também obtidos valores de rendimento e seletividade mais elevados para a obtenção da sulfona, quando se utilizou 2 mmol de H₂O₂. Assim conclui-se que a utilização de TBHP como oxidante conduziu a resultados inferiores, tendo sido obtido 100% de conversão e apenas 28% de rendimento e seletividade para a sulfona.

Na **Figura 5.4** encontram-se as curvas cinéticas obtidas para a reação onde foi estudado o substrato sulfureto de metilo fenilo, com acetonitrilo como solvente, 2 mmol de TBHP e a temperatura de 80 °C com 2 mmol de TBHP.

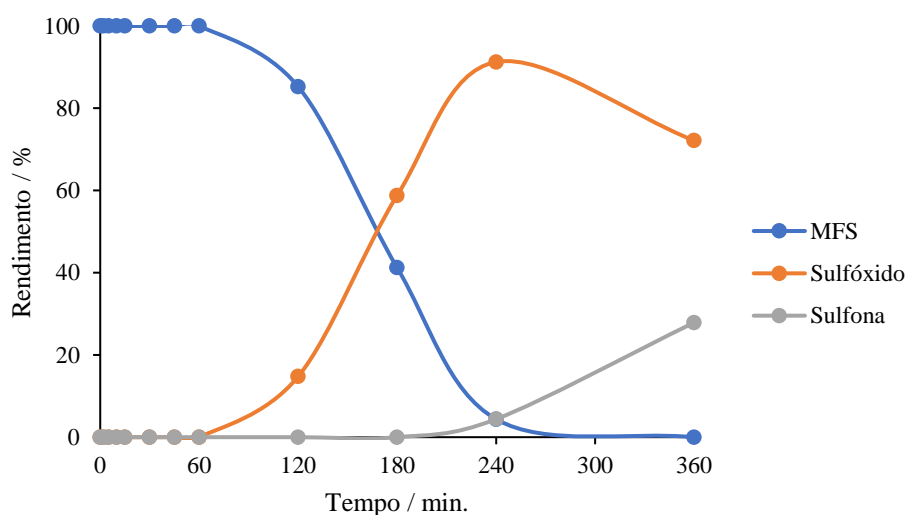


Figura 5.4 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C

Na **Figura 5.4** encontram-se os resultados obtidos e é possível observar que somente ao fim de aproximadamente 5 horas houve conversão total do substrato e que ao fim de 6 horas obteve-se um rendimento de 72% de sulfóxido e 28% de sulfona. Este resultado é contrário ao obtido em estudos anteriores, em que tinham sido obtidos resultado mais elevados com TBHP.

Na **Figura 5.5** encontram-se apresentadas as curvas cinéticas obtidas na oxidação do sulfureto de metilo fenilo com 2 mmol de H₂O₂ a 80 °C.

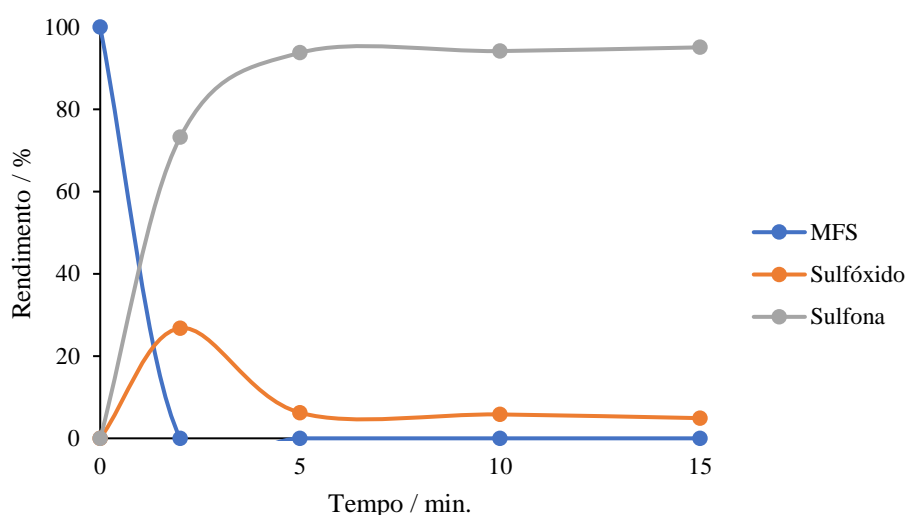


Figura 5.5 – Curvas cinéticas de Rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (2 mmol) a 80°C

Neste ensaio o substrato foi convertido por completo em menos de 5 minutos podendo dizer-se que este é o melhor tempo de reação obtido neste trabalho, tendo sido obtido um rendimento de 5% de sulfóxido e 95% de sulfona, valores muito superiores aos obtidos quando se usou 1 mmol de H_2O_2 . A diferença de resultados poderá indicar que uma maior quantidade de oxidante é necessária para realizar a reação, contrariamente ao que se observou para os estudos do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₃.

No subcapítulo que se encontra a seguir é abordado o estudo do efeito do oxidante, em maior detalhe.

5.1.2.1 Estudo do efeito do oxidante

Na **Figura 5.6** podemos observar as curvas cinéticas obtidas para a sulfona nas reações catalíticas no qual se utilizou o substrato sulfureto de metilo fenilo com ambos os oxidantes e diferentes quantidades dos mesmos de modo a ser feita uma comparação dos resultados obtidos com os dois oxidantes, TBHP e H_2O_2 .

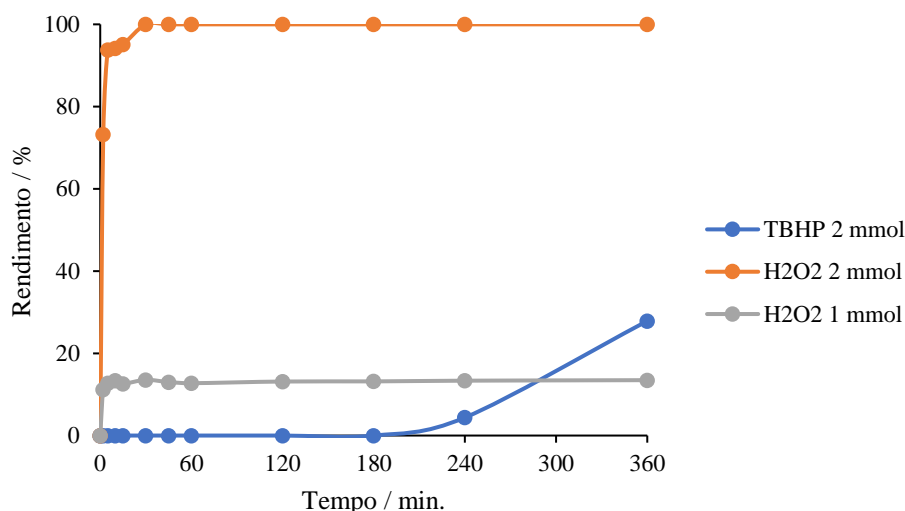


Figura 5.6 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato sulfureto de metilo fenilo

Pela observação da **Figura 5.6** pode-se concluir que, com o oxidante H_2O_2 (2 mmol) foi obtido um valor de rendimento para a sulfona de 100%. Este resultado é bastante elevado e muito bom quando comparado com os resultados obtidos nos estudos realizados nos quais foi obtido 13 e 28% de rendimento para a sulfona com H_2O_2 (1 mmol) e TBHP (2 mmol), respectivamente.

Conclui-se então que, para este substrato, o melhor oxidante foi o H_2O_2 (2 mmol), tendo-se obtido o valor de rendimento mais elevado para a sulfona quando comparado com os outros ensaios realizados.

5.1.3 Estudo do substrato 1-benzotiofeno

Após o estudo do substrato sulfureto de metilo fenilo, foi testado o substrato 1-benzotiofeno.

Na **Tabela 5.3** encontram-se os resultados obtidos, na oxidação do substrato 1-benzotiofeno, de rendimento, conversão e seletividade para cada um dos ensaios catalíticos realizados.

Tabela 5.3 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do 1-benzotiofeno utilizando diferentes oxidantes e proporção dos mesmos

Ensaio	Oxidante	mmol	Conversão (%)	Rend.* (%)	Selet.* (%)
1	TBHP	2	56	50	90
2	H_2O_2	2	55	52	94

Pela análise da **Tabela 5.3** é possível observar que, nestes estudos com os dois oxidantes foram obtidos resultados muito semelhantes, sendo diferente do que se verificou em estudos anteriores. Pela observação da **Tabela 5.3** conclui-se também que a utilização de um oxidante ou outro é indiferente uma vez que foram obtidos resultados semelhantes. No ensaio realizado com 2 mmol de TBHP foi obtido 56% de conversão, tendo-se obtido um rendimento e seletividade para a sulfona de 50 e 90% respectivamente ao passo que para o estudo com 2 mmol de H_2O_2 foi obtida uma conversão de 55%, sendo 52 e 94% de rendimento e seletividade para a sulfona, respectivamente.

Na **Figura 5.7** encontram-se as curvas cinéticas obtidas para a reação no qual se utilizou o 1-benzotiofeno como substrato, acetonitrilo como solvente, 2 mmol de TBHP a 80 °C.

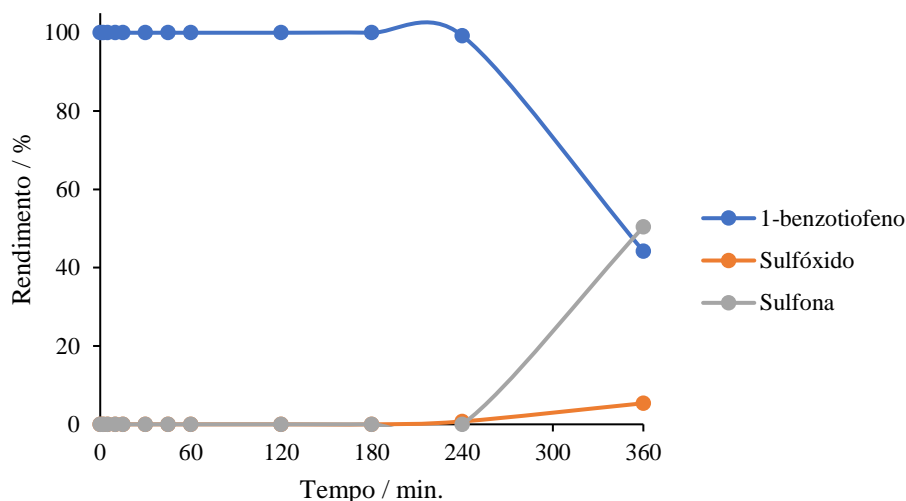


Figura 5.7 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 5.7** é possível observar que apenas cerca de 50% do substrato se converte, valor que ficou um pouco aquém das expectativas. Ao fim de 6 horas foi obtido um rendimento de 5% de sulfóxido e 50% de sulfona.

Na **Figura 5.8** encontram-se apresentadas as curvas cinéticas obtidas na oxidação do 1-benzotiofeno com 2 mmol de H_2O_2 a 80 °C.

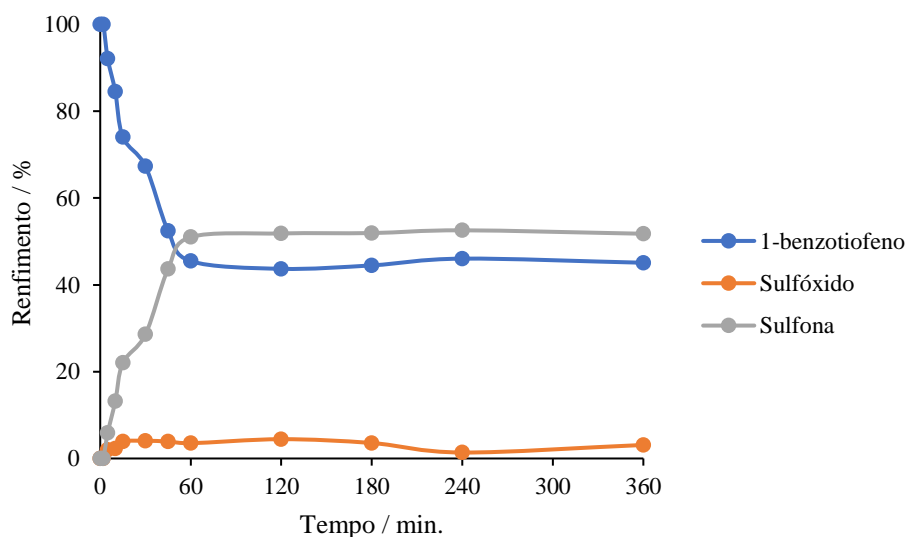


Figura 5.8 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (2 mmol) a 80 °C

Pela observação da **Figura 5.8** e à semelhança do ensaio em que foi usado 2 mmol de TBHP, mais uma vez verifica-se que não houve conversão total do substrato, tendo sido obtido um rendimento de 3% de sulfóxido e 52% de sulfona, valores muito semelhantes aos obtidos quando se usou 2 mmol de TBHP. Apesar de os resultados serem semelhantes, neste caso o rendimento para a sulfona foi superior. A partir destes resultados poder-se-á dizer que será indiferente utilizar

um oxidante ou outro na oxidação deste substrato, no entanto é sempre melhor usar H_2O_2 uma vez que o subproduto da reação é H_2O .

No subcapítulo que se encontra a seguir é abordado o estudo do efeito do oxidante, em maior detalhe.

5.1.3.1 Estudo do efeito do oxidante

Na **Figura 5.9** podemos observar a comparação das curvas cinéticas obtidas para a sulfona nas reações catalíticas no qual se utilizou o substrato 1-benzotiofeno com ambos os oxidantes e iguais quantidades dos mesmos.

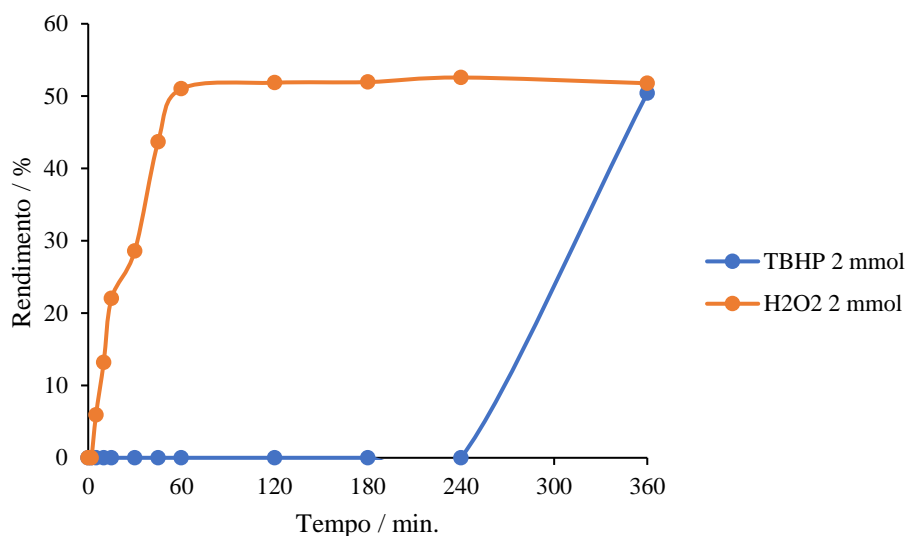


Figura 5.9 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato 1-benzotiofeno

Pela observação da **Figura 5.9** pode-se dizer que, no ensaio realizado com o oxidante TBHP foi obtido um valor de rendimento para a sulfona de 50%, ao passo que, no caso do H_2O_2 foi obtido 52%, sendo valores muito próximos. Estes resultados não são muito elevados e em particular no estudo com TBHP onde apenas se obteve sulfona após 4 horas de reação, tendo sido obtida sulfona muito mais rapidamente na reação realizada com H_2O_2 .

Conclui-se então que, para este substrato, há um oxidante mais apropriado, o H_2O_2 , uma vez que os valores de rendimento são obtidos num menor tempo de reação.

5.1.4 Estudo do substrato dibenzotiofeno

O estudo deste material foi finalizado com o último substrato, o dibenzotiofeno. Na **Tabela 5.4** encontram-se os resultados obtidos, na oxidação do substrato dibenzotiofeno, de rendimento, conversão e seletividade para cada um dos ensaios catalíticos realizados.

Tabela 5.4 - Rendimento e seletividade obtidos no estudo da oxidação do dibenzotiofeno utilizando diferentes oxidantes e proporção dos mesmos

Ensaio	Oxidante	mmol	Conversão (%)	Rend.* (%)	Selet.* (%)
1	TBHP	2	90	42	46
2	H ₂ O ₂	2	87	72	82

Pela análise da **Tabela 5.4** observa-se que, nos estudos realizados com os dois oxidantes foram obtidos resultados semelhantes no que diz respeito à conversão do substrato, seguindo um pouco a tendência verificada para o substrato anteriormente estudado, o 1-benzotiofeno. Conclui-se também que cada um dos oxidantes conduz a resultados diferentes e apresenta comportamento diferente, no que diz respeito ao rendimento e seletividade para a sulfona. No ensaio realizado com 2 mmol de TBHP foi obtido 90, 42 e 46% de conversão, rendimento e seletividade para a sulfona ao passo que, no ensaio com 2 mmol de H₂O₂ foi obtida 87, 72 e 82% de conversão, rendimento e seletividade para a sulfona, respetivamente.

Na **Figura 5.10** encontram-se as curvas cinéticas obtidas para a reação no qual se utilizou o dibenzotiofeno como substrato, acetonitrilo como solvente, 2 mmol de TBHP e uma temperatura de 80 °C.

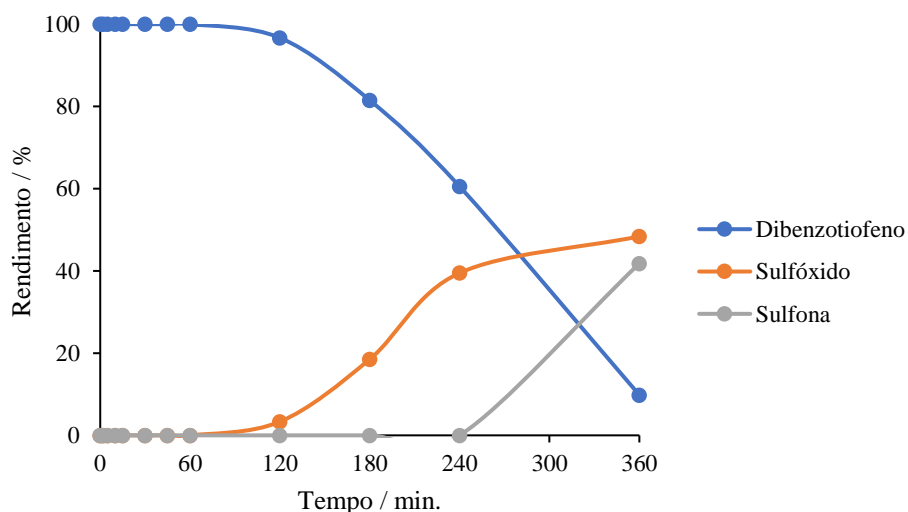


Figura 5.10 – Curvas cinéticas de rendimento do dibenzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C

Pela análise da **Figura 5.10** é possível observar que foi obtida cerca de 90% de conversão do substrato ao fim de 6 horas, e que foi obtido um rendimento de 48 e 42% de sulfóxido e sulfona, respetivamente.

Na **Figura 5.11** encontram-se apresentadas as curvas cinéticas obtidas na oxidação do dibenzotiofeno com 2 mmol de H_2O_2 a 80 °C.

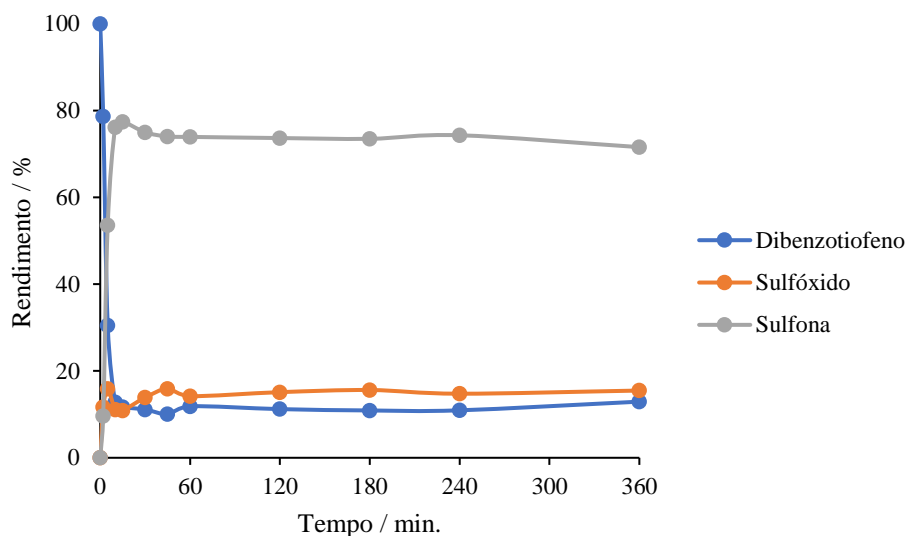


Figura 5.11 – Curvas cinéticas de rendimento do dibenzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (2 mmol) a 80 °C

Pela observação da **Figura 5.11**, é possível concluir que não existiu conversão total do substrato, tal como se observou no ensaio anterior, com TBHP como oxidante. Nesta reação foi obtido um rendimento de 15% de sulfóxido e 72% de sulfona, valores mais elevados quando comparados com os descritos anteriormente. Para além disso, o tempo de reação de oxidação do substrato foi mais curto do que o do estudo anterior. Aos 15 minutos de reação já tinha sido obtida uma conversão de 87%, não se tendo verificado nenhuma alteração ao longo do resto do tempo de reação, o que poderá indicar que o oxidante foi todo consumido. Apesar da conversão ser ligeiramente inferior face à conversão obtida para o ensaio com TBHP, foi obtido não só um rendimento mais elevado, como também uma maior seletividade para a sulfona.

No subcapítulo que se encontra a seguir é abordado o estudo do efeito do oxidante, em maior detalhe.

5.1.4.1 Estudo do efeito do oxidante

Na **Figura 5.12** podemos observar a comparação dos resultados obtidos na forma de curvas cinéticas obtidas para a sulfona nas reações catalíticas no qual se utilizou o substrato dibenzotiofeno com ambos os oxidantes e iguais quantidades dos mesmos.

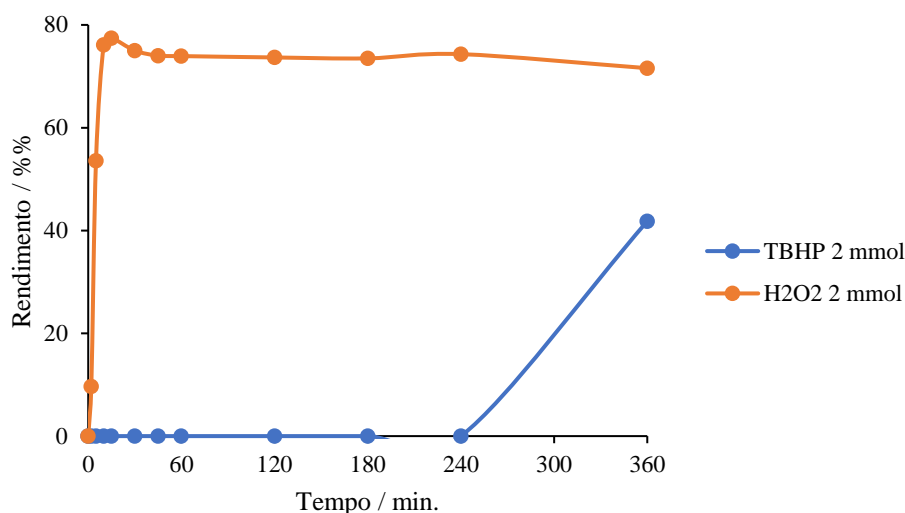


Figura 5.12 - Curvas cinéticas de rendimento obtidas para a sulfona nas reações de oxidação realizadas com o substrato dibenzotiofeno

Pela observação da **Figura 5.12** pode-se concluir que, neste estudo o oxidante TBHP foi o que apresentou um valor de rendimento para a sulfona de 42%, mais baixo, ao passo que, no ensaio realizado com H₂O₂ foi obtido um rendimento para a sulfona de 72%. O resultado para o ensaio com H₂O₂ é bastante promissor uma vez que se utiliza um oxidante que tem como subproduto água e permite obter um rendimento cerca de 30% maior em relação ao obtido com TBHP onde apenas se começou a obter sulfona a partir das 4 horas de reação tendo sido obtido um baixo rendimento e seletividade para a sulfona.

Conclui-se então que, para este substrato, o oxidante mais adequado será o H₂O₂ uma vez que os valores obtidos são bastante mais elevados do que os obtidos nos estudos com TBHP como oxidante. Para além desse aspeto, é possível obter sulfona num menor tempo de reação uma vez que o substrato em estudo começa a converter-se nos produtos mais cedo.

Estando concluído o estudo do efeito do oxidante, e sabendo agora qual o melhor material e oxidante para os quatro substratos selecionados, procedeu-se ao estudo dos testes de reciclagem do mesmo, no qual se utilizou o substrato com o qual se obtiveram resultados mais elevados. Estes testes foram realizados durante vários ciclos catalíticos para avaliar a atividade do catalisador ao longo dos ciclos e a reutilização do mesmo.

5.2 Testes de reciclagem do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂

O catalisador usado foi o NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂ e o substrato o sulfureto de difenilo e foi também definido que as reações teriam apenas uma hora (amostras retiradas aos 0, 2, 5, 10, 15, 30 e 45 minutos e 1 hora de reação) uma vez que, quando se realizou o estudo deste substrato a reação terminou ao fim de uma hora, com 100% de conversão e 100% de rendimento para a sulfona, não sendo necessário prolongar o tempo da reação.

Foram então realizados 10 ciclos (primeira reação mais 9 ciclos de reutilização) no qual se obtiveram os valores de rendimento em sulfona que podem ser observados na **Tabela 5.5** que se encontra a seguir.

Tabela 5.5 - Testes de reciclagem e respectivos rendimentos em sulfona para o catalisador contendo MoO₂

Teste de Reciclagem	Rend.* (%)
1	93
2	86
3	78
4	74
5	63
6	56
7	50
8	45
9	38
10	34

Pela análise da **Tabela 5.5**, é possível verificar que, ao longo dos ciclos, o rendimento para a sulfona vai diminuindo progressivamente. Do primeiro para o segundo teste registou-se uma diminuição de 4 - 7% de rendimento em sulfona, valor que foi mais ou menos consistente ao longo dos testes. A partir do 8º teste o rendimento em sulfona revelou ser inferior a 50%. Ainda assim, pode-se considerar muito positivo, uma vez que ao fim de 7 testes, o rendimento ainda era superior a 50%, revelando que o catalisador tem potencial para ser reutilizado ao longo de diversos ciclos.

Na **Figura 5.13** encontram-se apresentadas as cinéticas dos resultados dos 10 testes realizados na reciclagem do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂.

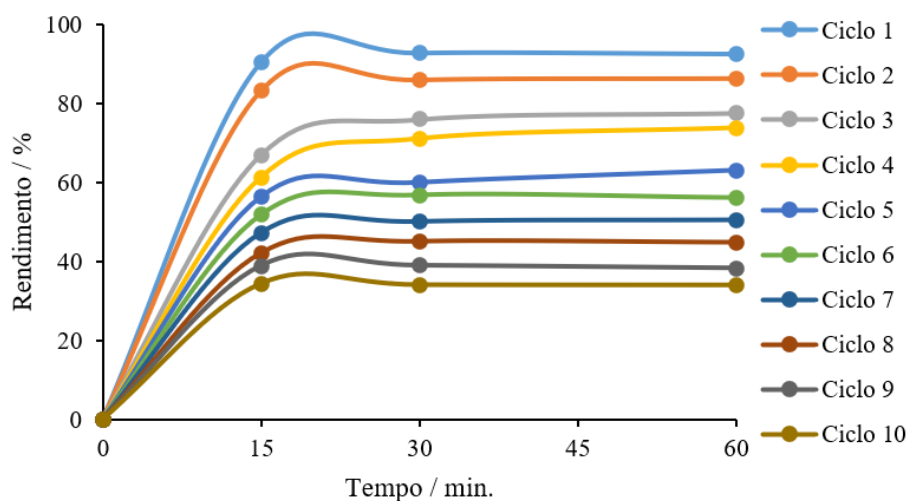


Figura 5.13 - Curvas cinéticas de todos os testes de reciclagem e respetivos rendimentos em sulfona para o catalisador contendo MoO_2

Pela análise da **Figura 5.13** e, à semelhança do que já tinha sido referido anteriormente, à medida que os testes de reciclagem foram realizados o rendimento em sulfona foi diminuindo gradualmente, em cerca de 6 a 7%, com alguns casos pontuais no qual houve uma redução de apenas 4% de um teste para o outro.

Conclui-se então que, este catalisador tem um excelente potencial, não só para utilizar na dessulfurização oxidativa de diversos substratos, como também poderá ser reutilizado ao longo de diversos ciclos catalíticos sem perda significativa de atividade.

Capítulo 6. Caracterização do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂ após ensaios catalíticos

Estando concluídos os estudos do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂ e, uma vez que se determinou que este seria o catalisador mais promissor, procedeu-se à caracterização do mesmo após os testes de reciclagem, com o objetivo de averiguar se a estrutura do mesmo teria ficado alterada ou se algum tipo de composto se associou ao catalisador com os testes realizados. Como tal realizaram-se as técnicas de difração de raios-X de pós e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Na **Figura 6.1** é possível observar o difratograma do material NPs-Fe-Si-NH₂-MoO₂ após os 10 ciclos realizados para testar a reutilização do mesmo.

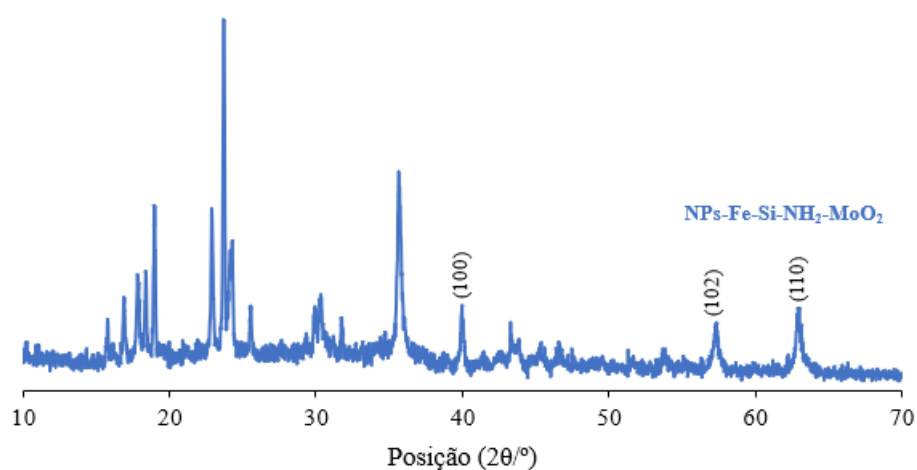


Figura 6.1 - Difratograma do catalisador após 10 ciclos de reutilização

Pela observação da **Figura 6.1** é possível concluir que a estrutura das nanopartículas de MoO₂ se manteve mesmo após os ciclos de reutilização do catalisador, uma vez que se observam os três picos característicos das nanopartículas.

Para completar a caracterização procedeu-se à realização do espectro de DRIFT do catalisador que pode ser observado na **Figura 6.2**.

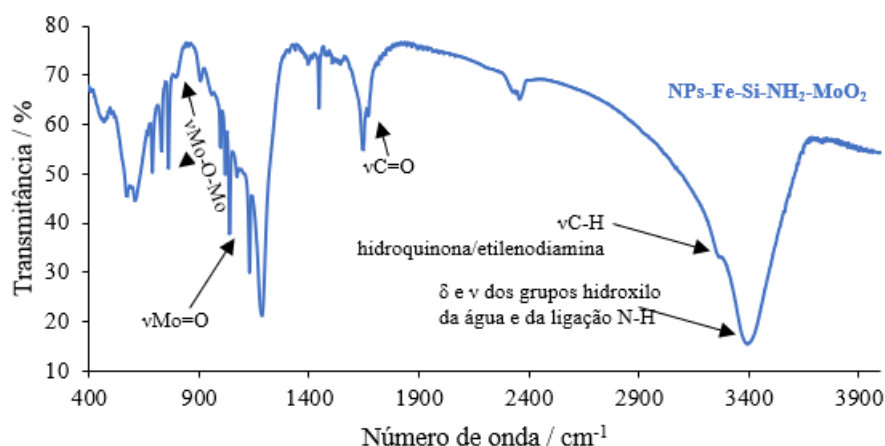


Figura 6.2 - Espectro de infravermelho do catalisador após 10 ciclos de reutilização

Pela observação da **Figura 6.2** é possível também observar que a estrutura do catalisador se preservou mesmo após dez ciclos de testes de oxidação. Verificou-se a presença de duas bandas de estiramento correspondentes ao modo Mo-O-Mo (880 e 720 cm^{-1}), uma banda por volta dos 950 cm^{-1} correspondente ao estiramento do modo $\nu\text{Mo}=\text{O}$. É também possível observar a presença de um pequeno ombro a 1668 cm^{-1} que corresponde ao estiramento do modo de vibração $\nu\text{C}=\text{O}$ das moléculas de quinona adsorvidas à superfície das nanopartículas. Na zona dos 1618 e 3400 cm^{-1} encontram-se os estiramentos e deformações dos grupos hidroxilos da água absorvida à superfície das nanopartículas e dos grupos amins e ainda os mesmos modos correspondentes ao modo de vibração da ligação N-H. Por fim ainda se verifica um pequeno ombro na zona dos 3000 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação C-H ($\nu\text{C-H}$) que confirma a presença de porções orgânicas provenientes da hidroquinona e da etilenodiamina utilizadas na síntese das nanopartículas de MoO_2 .

Capítulo 7. Conclusão e Perspetivas Futuras

Os principais objetivos desta dissertação foram alcançados, uma vez que os dois catalisadores foram corretamente sintetizados, caracterizados e aplicados na oxidação a sulfóxidos e sulfonas de alguns sulfuretos presentes no crude do petróleo.

A caracterização das nanopartículas consistiu na análise por espectroscopia de infravermelho (DRIFT) e difração de raios-X de pós (DRX), bem como análise por SEM e TEM. Desta análise verificou-se que ambos os catalisadores foram sintetizados corretamente, uma vez que apresentavam as bandas características e expectáveis não só por DRIFT, mas também através da técnica de raios-X de pós.

Numa fase inicial verificou-se que o catalisador que continha MoO_3 não revelou os resultados mais promissores, o que nos conduziu para o estudo do catalisador com MoO_2 . No que diz respeito ao estudo deste catalisador, os ensaios realizados com H_2O_2 revelaram, na sua generalidade, os melhores resultados face aos ensaios no qual se utilizou TBHP como oxidante. No entanto, este resultado é muito promissor pois o mais desejável é a utilização de oxidantes e condições menos agressivas e a utilização do peróxido de hidrogénio é a mais aconselhada uma vez que tem como subproduto da oxidação água.

Houve formação de sulfona em todos os ensaios e com bom rendimento e seletividade para a sulfona. De destacar as reações no qual se utilizou 2 mmol de peróxido de hidrogénio com os substratos sulfureto de difenilo e sulfureto de metilo fenilo, no qual se obtiveram conversões, rendimentos e seletividades de 100% para a sulfona correspondente.

Apesar de ter havido resultados bastante favoráveis também houve o oposto, resultados que ficaram um pouco aquém das expectativas. Os estudos realizados com o substrato 1-benzotiofeno conduziram a resultados mais modestos bem como o estudo com 1 mmol de peróxido de hidrogénio no substrato sulfureto de difenilo. Nestes ensaios a seletividade em sulfona foi inferior, algo que poderá ser abordado no futuro com o intuito de se obter uma conversão e rendimento para a sulfona mais elevado.

Para além dos estudos com o catalisador que revelou os melhores resultados, os estudos com o catalisador de MoO_3 para além de terem sido direcionados com o objetivo de avaliar se seria o melhor catalisador, serviram como estudos de otimização, no qual se realizaram mais testes e se testaram diferentes condições para averiguar quais seriam as mais adequadas.

Obter sulfona nos estudos de oxidação era o principal objetivo deste trabalho, no entanto, também foi obtida uma quantidade considerável de sulfóxido em alguns casos. Estes sulfóxidos também têm aplicações, sendo uma das aplicações a criopreservação.

Foram estudadas várias condições de reação, tais como o efeito do oxidante, do substrato, da temperatura e do solvente. Quanto ao efeito do oxidante é possível afirmar que, de um modo geral, quando foi utilizado TBHP como oxidante os resultados foram os mais promissores, no entanto, para dois substratos (sulfureto de metilo fenilo e sulfureto de difenilo) verificou-se que, quando se utilizou o catalisador com MoO_2 os melhores resultados foram com o peróxido de hidrogénio como oxidante. Também se concluiu, neste caso que, quanto maior a quantidade de oxidante utilizado melhores são os resultados em rendimento e seletividade em sulfona.

Conclui-se também que estes catalisadores são altamente seletivos nas reações de oxidação de sulfuretos.

No que diz respeito à reutilização do catalisador, é possível concluir que o mesmo pode ser utilizado ao longo de diversos ciclos perdendo atividade, mas que pode ser reutilizado algumas vezes. Uma vez que o catalisador é constituído por nanopartículas magnéticas é possível recuperar o mesmo do meio reacional através da utilização de ímanes, separando-o assim do meio reacional.

Como trabalho futuro, será importante quantificar a quantidade de molibdénio presente no catalisador que apresentou os resultados mais promissores após uma reação catalítica, de modo a avaliar a funcionalização das nanopartículas.

Terão de ser estudados em pormenor os substratos tiofeno e sulfureto de metoximetilo fenilo uma vez que os estudos realizados para os mesmos não tiveram nenhum sucesso. Deve se proceder ao estudo de como é possível obter os sulfóxidos e sulfonas dos mesmos e como é possível determinar os valores de conversões, rendimentos e seletividades das reações de oxidação desses substratos.

Uma vez que já houve reações nas quais o melhor agente oxidante foi o peróxido de hidrogénio, “agente verde” deverão ser feitos mais estudos utilizando o mesmo em vez do TBHP.

Como os estudos foram realizados com substratos isolados, será conveniente aplicar os estudos a amostras complexas e reais, como resíduos de petrolíferas, constituídos por diversos compostos sulfurados, com o intuito de avaliar a prestação do catalisador perante amostras complexas.

Capítulo 8. Referências Bibliográficas

- (1) Hossain, M.; Park, H.; Choi, H. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catalysts*. 2019, 9 (3), 229.
- (2) Rajendran, A.; Cui, T.; Fan, H.; Yang, Z.; Feng, J.; Li, W. A Comprehensive Review on Oxidative Desulfurization Catalysts Targeting Clean Energy and Environment. *J. Mater. Chem. A. Mater.* 2020, 8 (5), 2246–2285.
- (3) Komintarachat, C.; Trakarnpruk, W. Oxidative Desulfurization Using Polyoxometalates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45 (6), 1853–1856.
- (4) Ahmed, B. S.; Hamasalih, L. O.; Aziz, K. H. H.; Salih, Y. M.; Mustafa, F. S.; Omer, K. M. Efficient Oxidative Desulfurization of High-Sulfur Diesel via Peroxide Oxidation Using Citric, Pimelic, and α -Ketoglutaric Acids. *Separations*. 2023, 10 (3), 206.
- (5) Jiang, Z.; Lü, H.; Zhang, Y.; Li, C. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils. *Chinese Journal of Catalysis*. 2011, 32 (5), 707–715.
- (6) Nogueira, H.; Paz, F.; de Amorim, M.; André, Sá. Universidade de Aveiro. Polyoxometalates: from discrete clusters to networks and materials. 2008
- (7) Dooley, K. M.; Liu, D.; Madrid, A. M.; Knopf, F. C. Oxidative Desulfurization of Diesel with Oxygen: Reaction Pathways on Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Appl Catal. A. Gen.* 2013, 468, 143–149.
- (8) Zhang, H.; Gao, J.; Meng, H.; Li, C.-X. Removal of Thiophenic Sulfurs Using an Extractive Oxidative Desulfurization Process with Three New Phosphotungstate Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51 (19), 6658–6665.
- (9) Hanefeldm, U.; Lefferts, L. *Introduction, Catalysis: An Integrated Textbook for Students*, 1st ed.; Hanefeldm, U., Lefferts, L., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2018.
- (10) J. L. Figueiredo; M. M. Pereira; J. Faria. Catalysis from Theory to Application- An Integrated Course; *Imprensa da Universidade de Coimbra*: Coimbra, 2008.
- (11) G. Ertl; H. Knözinger; F. Schüth; J. Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley: Weinheim, 2008; Vol. 1.
- (12) Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*; Wiley & Sons, J., Ed.; 2017.
- (13) Hagen, J. *Industrial Catalysis, A Practical Approach*, 3rd ed.; Weinheim, 2015.
- (14) S. Silvestre. *Introdução Geral*; Coimbra, 2007.
- (15) Jim Clark. *Types of Catalysis*.
<https://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html>.
- (16) Diaz-Couce, M.; Marreiros, J.; Ferreira, M. J.; Vaz, P. D.; Nunes, C. D.; Calhorda, M. J. New Heterogeneous Catalysts with Mo(II) Intercalated in Layered Double Hydroxides. *Inorganica Chim Acta* 2017, 455, 483–488.
- (17) Fernandes, C. I.; Stenning, G. B. G.; Taylor, J. D.; Nunes, C. D.; D. Vaz, P. Helical Channel Mesoporous Materials with Embedded Magnetic Iron Nanoparticles: Chiral Recognition and Implications in Asymmetric Olefin Epoxidation. *Adv. Synth. Catal.* 2015, 357 (14–15), 3127–3140.

- (18) Nunes, C. D.; Calhorda, M. J. Molybdenum(II) Catalyst Precursors in Olefin Oxidation Reactions. *Inorganica Chim Acta* 2015, 431, 122–131.
- (19) Du, Z.; Shao, Z. Combining Transition Metal Catalysis and Organocatalysis – an Update. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (3), 1337–1378.
- (20) Pereira, M. M.; Figueiredo, J. L. Catalysis from Theory to Application: An Integrated Course; *Imprensa da Universidade de Coimbra*, 2008.
- (21) Shimizu, K. Heterogeneous Catalysis for the Direct Synthesis of Chemicals by Borrowing Hydrogen Methodology. *Catal. Sci. Technol.* 2015, 5 (3), 1412–1427.
- (22) Sousa, A.; Ramalho, A.; Fernandes, E.; Freitas, M. Nanopartículas de Prata. *Revista de Ciência Elementar*. 2022, 10 (3).
- (23) nanoLab. O que são nanopartículas? <http://nanolab.web.ua.pt/index.php/kb/o-que-sao-nanoparticulas/> (accessed 2023-05-16).
- (24) Gubin, S. P.; Koksharov, Y. A.; Khomutov, G. B.; Yurkov, G. Y. Magnetic Nanoparticles: Preparation, Structure and Properties. *Russian Chemical Reviews* 2005, 74 (6), 489–520.
- (25) Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 46 (8), 1222–1244.
- (26) Wang, D.; Astruc, D. Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. *Chem. Rev.* 2014, 114 (14), 6949–6985.
- (27) Gawande, M. B.; Monga, Y.; Zboril, R.; Sharma, R. K. Silica-Decorated Magnetic Nanocomposites for Catalytic Applications. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 288, 118–143.
- (28) Kandpal, N.; Sah, N.; Loshali, R.; Joshi, R.; Prasad, J. Co-Precipitation Method of Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles. *J. Sci. Ind. Res.* 2014, 73, 87–90.
- (29) Wang, S.; Zhang, Z.; Liu, B.; Li, J. Silica Coated Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles Supported Phosphotungstic Acid: A Novel Environmentally Friendly Catalyst for the Synthesis of 5-Ethoxymethylfurfural from 5-Hydroxymethylfurfural and Fructose. *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3 (8), 2104.
- (30) Fernandes, C. I.; Carvalho, M. D.; Ferreira, L. P.; Nunes, C. D.; Vaz, P. D. Organometallic Mo Complex Anchored to Magnetic Iron Oxide Nanoparticles as Highly Recyclable Epoxidation Catalyst. *J. Organomet. Chem.* 2014, 760, 2–10.
- (31) Sharma, R. K.; Dutta, S.; Sharma, S.; Zboril, R.; Varma, R. S.; Gawande, M. B. Fe₃O₄ (Iron Oxide)-Supported Nanocatalysts: Synthesis, Characterization and Applications in Coupling Reactions. *Green Chemistry* 2016, 18 (11), 3184–3209.
- (32) Plumeré, N.; Ruff, A.; Speiser, B.; Feldmann, V.; Mayer, H. A. Stöber Silica Particles as Basis for Redox Modifications: Particle Shape, Size, Polydispersity, and Porosity. *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 368 (1), 208–219.
- (33) Gawande, M. B.; Branco, P. S.; Varma, R. S. Nano-Magnetite (Fe₃O₄) as a Support for Recyclable Catalysts in the Development of Sustainable Methodologies. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (8), 3371.

- (34) Sodipo, B. K.; Aziz, A. A. Recent Advances in Synthesis and Surface Modification of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Silica. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2016, *416*, 275–291.
- (35) Morel, A.-L.; Nikitenko, S. I.; Gionnet, K.; Wattiaux, A.; Lai-Kee-Him, J.; Labrugere, C.; Chevalier, B.; Deleris, G.; Petibois, C.; Brisson, A.; Simonoff, M. Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄ @SiO₂ Core–Shell Nanoparticles with Tunable Properties. *ACS Nano* 2008, *2* (5), 847–856.
- (36) Enomoto, N. Ultrasonic Synthesis of Ceramic Materials: Fundamental View. In *Handbook of Ultrasonics and Sonochem.*; Springer Singapore: Singapore, 2016; 395–421.
- (37) Digigow, R. G.; Dechézelles, J.-F.; Dietsch, H.; Geissbühler, I.; Vanhecke, D.; Geers, C.; Hirt, A. M.; Rothen-Rutishauser, B.; Petri-Fink, A. Preparation and Characterization of Functional Silica Hybrid Magnetic Nanoparticles. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2014, *362*, 72–79.
- (38) Hu, Z.; Lu, S.; Huang, X.; Li, J.; Duan, Y.; Yan, L.; Yao, Y.; Liao, X. Molybdenum Anchored on NH₂-modified Spherical SiO₂: A Highly Efficient and Stable Catalyst for Oxidative Desulfurization of Fuel Oil. *Appl. Organomet. Chem.* 2018, *32* (11), 1-10
- (39) Jeyakumar, K.; Chand, D. K. Application of Molybdenum (VI) Dichloride Dioxide (MoO₂Cl₂) in Organic Transformations. *J. of Chemical Sciences* 2009, *121* (2). 111–123.
- (40) Mai, L.; Yang, F.; Zhao, Y.; Xu, X.; Xu, L.; Hu, B.; Luo, Y.; Liu, H. Molybdenum Oxide Nanowires: Synthesis & Properties. *Materials Today* 2011, *14* (7–8), 346–353.
- (41) Moreno, J.; Iglesias, J.; Melero, J. Mo (VI) Complexes Immobilized on SBA-15 as an Efficient Catalyst for 1-Octene Epoxidation. *Catalysts* 2017, *7* (7), 215. 1-15
- (42) Jeyakumar, K.; Chand, D. K. Application of Molybdenum (VI) Dichloride Dioxide (MoO₂Cl₂) in Organic Transformations. *J. of Chemical Sciences* 2009, *121* (2), 111-123.
- (43) Maurya, M. R.; Dhaka, S.; Avecilla, F. Oxidation of Secondary Alcohols by Conventional and Microwave-Assisted Methods Using Molybdenum Complexes of ONO Donor Ligands. *New J. of Chemistry* 2015, *39* (3), 2130–2139.
- (44) Kisker, C.; Schindelin, H.; Rees, D. C. Molybdenum-cofactor-containing enzymes: Structure and Mechanism. *Annu. Rev. Biochem.* 1997, *66* (1), 233–267.
- (45) Shen, Y.; Jiang, P.; Wai, P.; Gu, Q.; Zhang, W. Recent Progress in Application of Molybdenum-Based Catalysts for Epoxidation of Alkenes. *Catalysts* 2019, *9* (1), 31. 1-27
- (46) Bento, A.; Sanches, A.; Vaz, P. D.; Nunes, C. D. Catalytic Application of Fe-Doped MoO₂ Tremella-Like Nanosheets. *Top. Catal.* 2016, *59* (13–14), 1123–1131.
- (47) Bento, A.; Sanches, A.; Medina, E.; Nunes, C. D.; Vaz, P. D. MoO₂ Nanoparticles as Highly Efficient Olefin Epoxidation Catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2015, *504*, 399–407.
- (48) de Castro, I. A.; Datta, R. S.; Ou, J. Z.; Castellanos-Gomez, A.; Sriram, S.; Daeneke, T.; Kalantar-zadeh, K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Adv. Mat.* 2017, *29* (40). 1-31

- (49) Fernandes, C. I.; Capelli, S. C.; Vaz, P. D.; Nunes, C. D. Highly Selective and Recyclable MoO₃ Nanoparticles in Epoxidation Catalysis. *Appl. Catal. A: Gen.* 2015, *504*, 344–350.
- (50) Sales, R. N.; Nunes, C. D. Oxidative Desulfurization Using MoO₃ as Recyclable and Efficient Nanocatalyst. *ChemCatChem* 2022, *14* (23). 1-9
- (51) Jamil, S.; Zahra, G.; Janjua, M. R. S. A. Morphologically Controlled Synthesis, Characterization, and Applications of Molybdenum Oxide (MoO₃) Nanoparticles. *J. Phys. Org. Chem.* 2023, *36* (4). 50-55
- (52) Song, L. X.; Wang, M.; Pan, S. Z.; Yang, J.; Chen, J.; Yang, J. Molybdenum Oxide Nanoparticles: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *J. Mater. Chem.* 2011, *21* (22), 7982-7989
- (53) Munasinghe Arachchige, H. M. M.; Zappa, D.; Poli, N.; Gunawardhana, N.; Comini, E. Gold Functionalized MoO₃ Nano Flakes for Gas Sensing Applications. *Sens. Actuators B: Chem.* 2018, *269*, 331–339.
- (54) Cao, D.; Gu, H.; Xie, C.; Li, B.; Wang, H.; Niu, C. Binding SnO₂ Nanoparticles onto Carbon Nanotubes with Assistance of Amorphous MoO₃ towards Enhanced Lithium Storage Performance. *J. Colloid Interface Sci.* 2017, *504*, 230–237.
- (55) Mendonça, M. H. Técnicas de Caracterização. *Materiais*. Lisboa, DQB, FCUL 2015.
- (56) Técnico ULisboa. *Átomos e raios-X: observando o interior de um cristal*. <https://saberciencia.tecnico.ulisboa.pt/artigos/adn-04.php> (accessed 2023-10-17).
- (57) Jorge, M. E. Espectroscopia de Infravermelho. *Slides da unidade curricular Técnicas de Caracterização*. FCUL, DQB: Lisboa 2019.
- (58) Borges, C. *Espectroscopia de Infravermelho*. DQB, FCUL: Lisboa 2016.
- (59) Gable, K. *FTIR Spectroscopy*. <http://sites.science.oregonstate.edu/chemistry/courses/ch361-464/ch362/irinstrs.htm> (accessed 2023-10-17).
- (60) Birkner, N. & W. Q. *How an FTIR Spectrometer Operates*. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates) (accessed 2023-10-17).
- (61) Oliveira, A. A.; Siqueira, P. H.; Nisgoski, S.; Bolzon de Muniz, G. I.; Ferreira, J. H. Identificação de Madeiras Utilizando a Espectrometria No Infravermelho Próximo e Redes Neurais Artificiais. *TEMA (São Carlos)* 2015, *16* (2), 81.
- (62) Mohammed, A.; Abdullah, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. In *Proceedings of International Conference on Hydraulics, Pneumatics, Sealing Elements, Tools, Precision Mechanics, Specific Electronic Equipment & Mechatronics*; 2019.
- (63) Havancsák, K. *High-Resolution Scanning Electron Microscopy*. <https://www.technoorg.hu/news-and-events/articles/high-resolution-scanning-electron-microscopy-1/#> (accessed 2023-10-17).
- (64) Winey, M.; Meehl, J. B.; O’Toole, E. T.; Giddings, T. H. Conventional Transmission Electron Microscopy. *Mol. Biol. Cell.* 2014, *25* (3), 319–323.

- (65) Bradbury, S.; J. Ford, B.; C. Joy, D. *Transmission Electron Microscope*. Encyclopædia Britannica. <https://www.britannica.com/technology/electron-microscope> (accessed 2023-10-17).
- (66) Maštovská, K.; Lehotay, S. J. Practical Approaches to Fast Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2003, *1000* (1–2), 153–180.
- (67) A. Hites, R. Gas Chromatography Mass Spectrometry. In *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; Indiana, 1992.
- (68) Niessen, W. M. A. Current Practice of Gas Chromatography - Mass Spectrometry. In *Chromatographic Science Series*; Vol. 86.
- (69) Emwas, A.-H. M.; Al-Talla, Z. A.; Yang, Y.; Kharbatia, N. M. Gas Chromatography–Mass Spectrometry of Biofluids and Extracts; *Metabolomics* 2015; 91–112.
- (70) Rivoira, L.; Martínez, M. L.; Anunziata, O.; Beltramone, A. Vanadium Oxide Supported on Mesoporous SBA-15 Modified with Al and Ga as a Highly Active Catalyst in the ODS of DBT. *Microporous and Mesoporous Mats.* 2017, *254*, 96–113.
- (71) Muñoz, M.; Gallo, M. A.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Gazzoli, D.; Cabello, C. I. Molybdenum-Containing Systems Based on Natural Kaolinite as Catalysts for Selective Oxidation of Aromatic Sulfides. *Appl. Catal. B* 2017, *219*, 683–692.
- (72) Mokhtar, W. N. A. W.; Bakar, W. A. W. A.; Ali, R.; Kadir, A. A. A. Development of Bimetallic and Trimetallic Oxides Doped on Molybdenum Oxide Based Material on Oxidative Desulfurization of Diesel. *Arabian J. of Chem.* 2018, *11* (8), 1201–1208.
- (73) Yang, L. C.; Gao, Q. S.; Zhang, Y. H.; Tang, Y.; Wu, Y. P. Tremella-like Molybdenum Dioxide Consisting of Nanosheets as an Anode Material for Lithium Ion Battery. *Electrochem. Commun.* 2008, *10* (1), 118–122.

Capítulo 9. Anexo

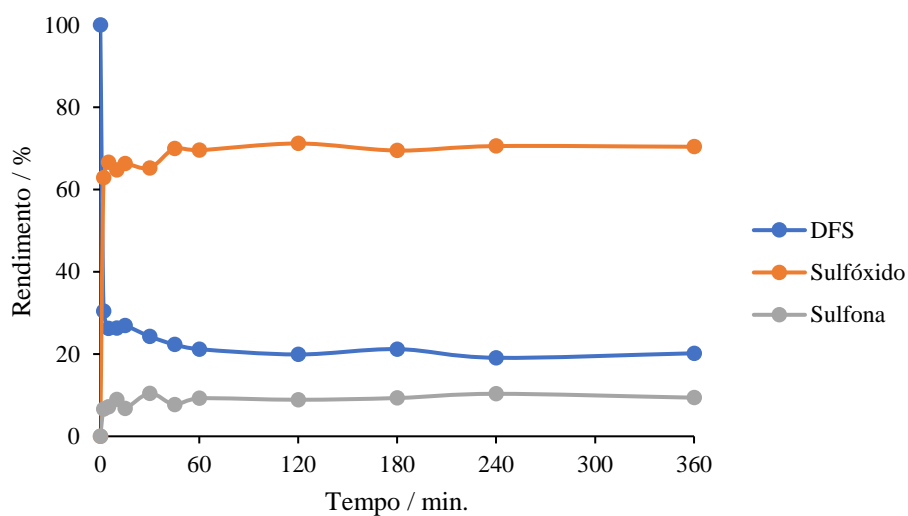


Figura 9.1 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de difenilo realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO_3

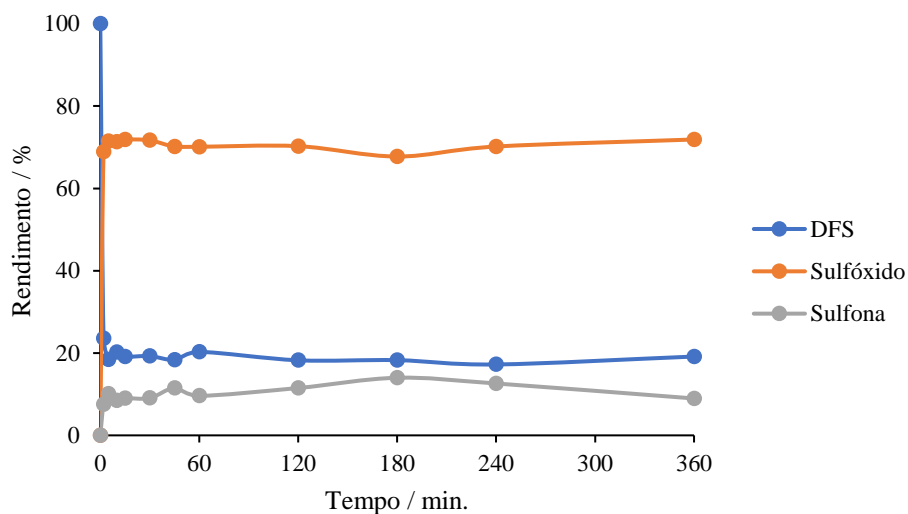


Figura 9.2 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de difenilo realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (1 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO_3

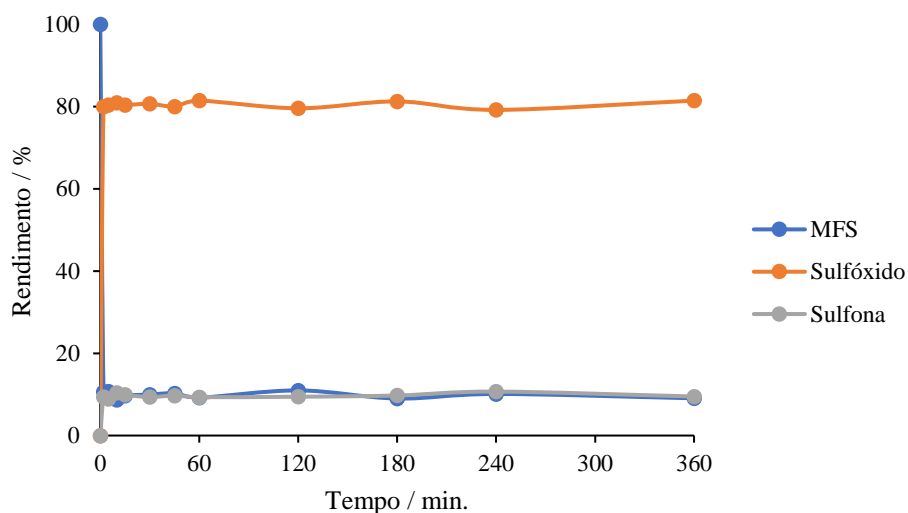


Figura 9.3 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de metilo fenilo realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (2 mmol) a 80°C com o catalisador de MoO_3

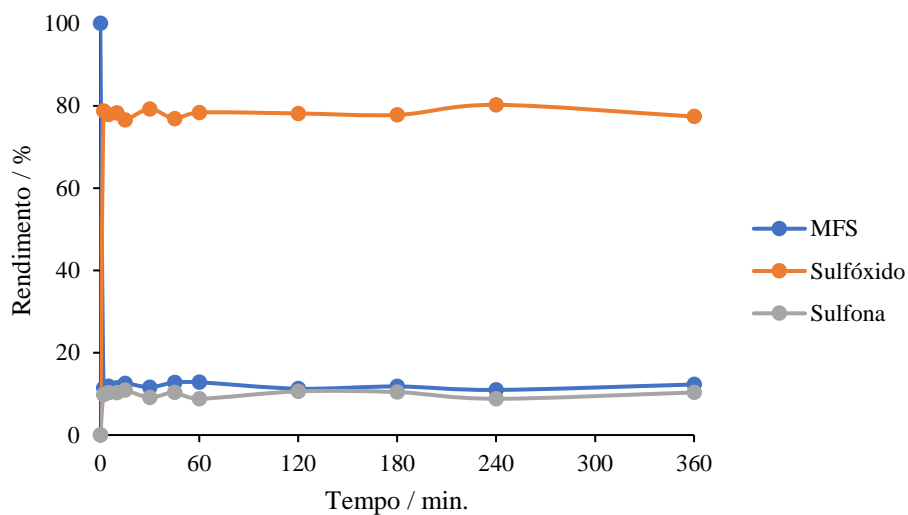


Figura 9.4 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metilo fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de metilo fenilo realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (1 mmol) a 80°C com o catalisador de MoO_3

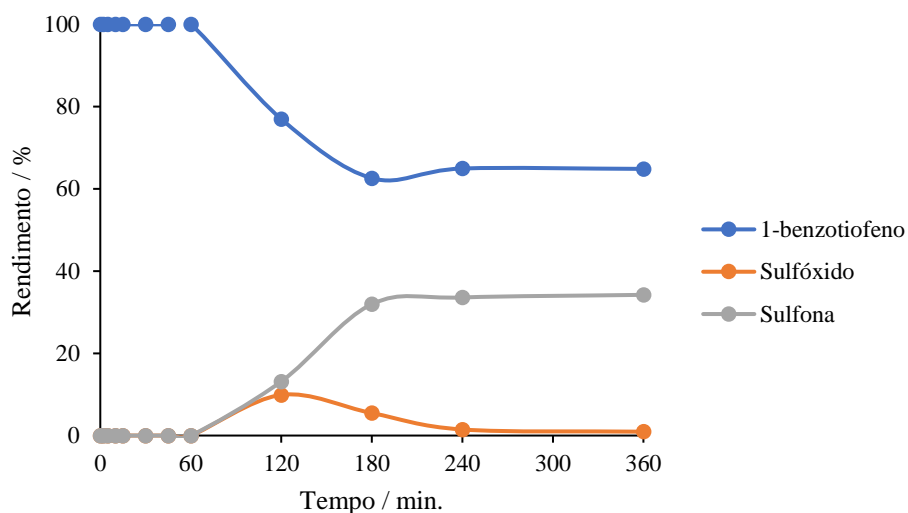


Figura 9.5 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em acetonitrilo com TBHP (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO₃

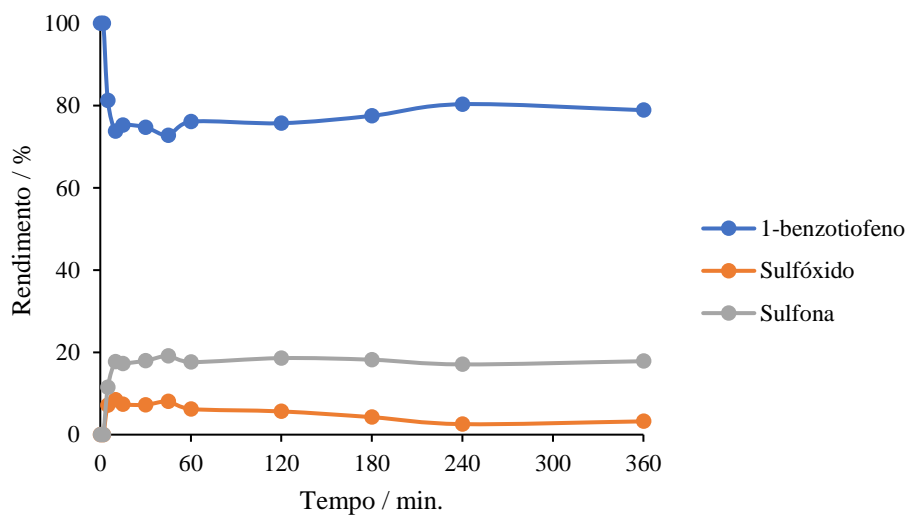


Figura 9.6 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em acetonitrilo com H₂O₂ (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO₃

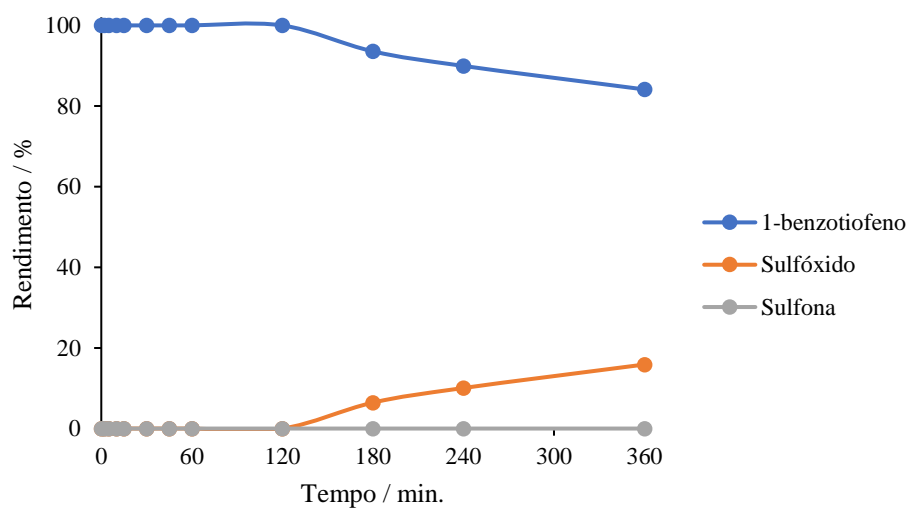


Figura 9.7 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em N-decano com TBHP (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO₃

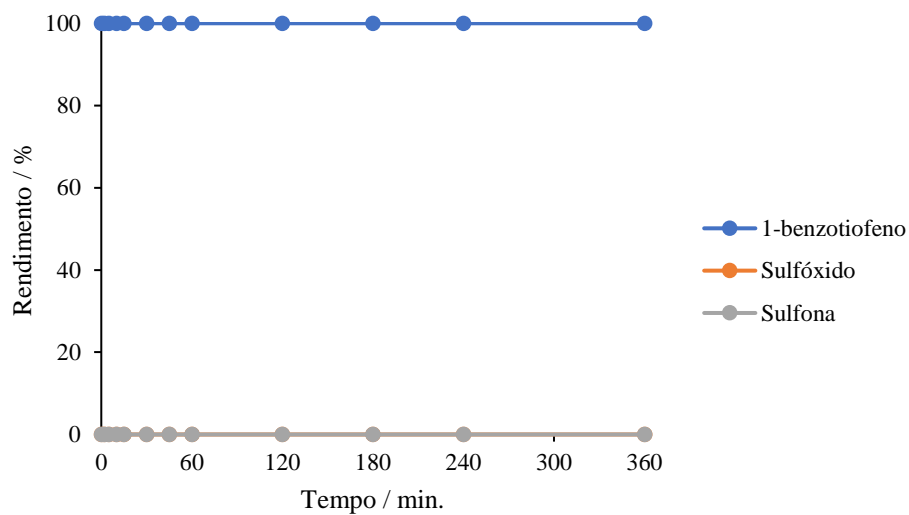


Figura 9.8 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em N-decano com H₂O₂ (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO₃

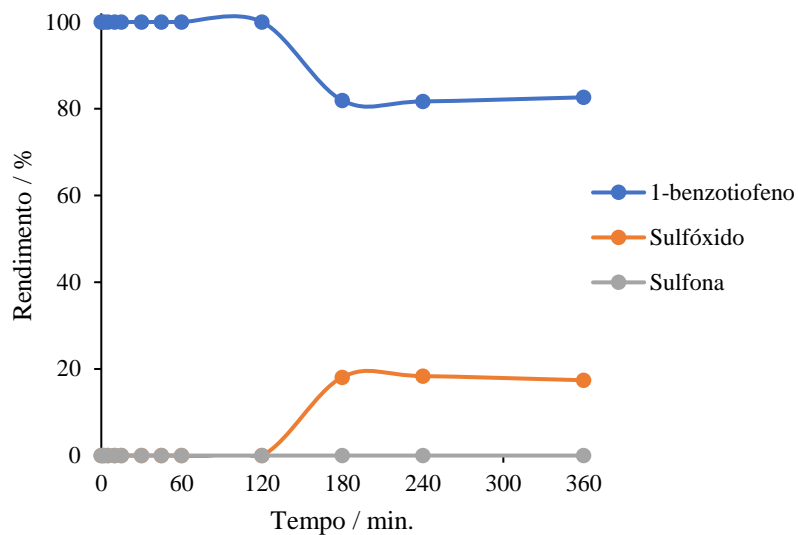


Figura 9.9 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em tolueno com TBHP (2 mmol) a 80 °C com o catalisador de MoO₃

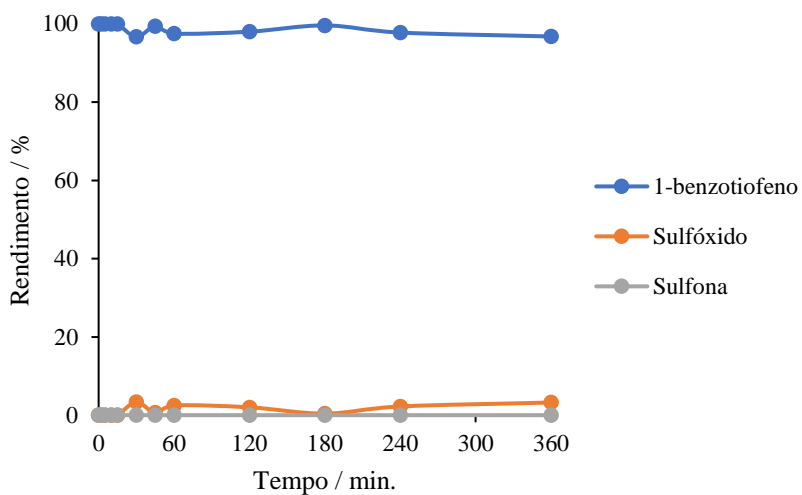


Figura 9.10 – Curvas cinéticas de rendimento do 1-benzotiofeno, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do 1-benzotiofeno realizada em tolueno com TBHP (2 mmol) a 110 °C com o catalisador de MoO₃

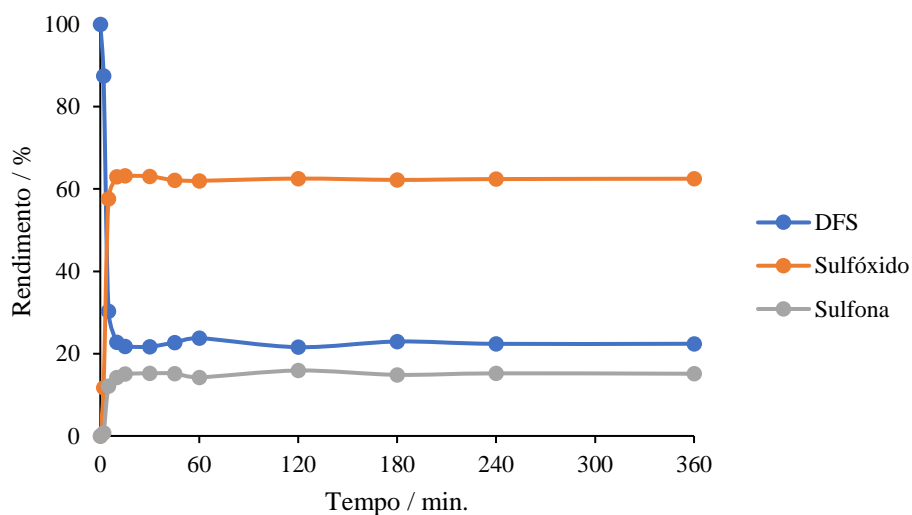


Figura 9.11 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de difenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de difenilo realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (1 mmol) a $80^\circ C$ com o catalisador de MoO_2

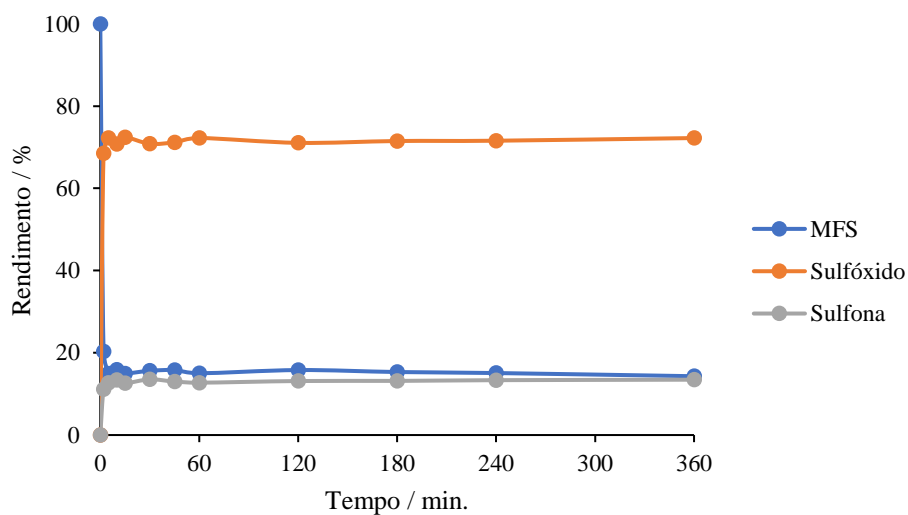


Figura 9.12 – Curvas cinéticas de rendimento do sulfureto de metil fenilo, do sulfóxido e sulfona correspondentes, obtido na reação de oxidação do sulfureto de metil fenilo realizada em acetonitrilo com H_2O_2 (1 mmol) a $80^\circ C$ com o catalisador de MoO_2

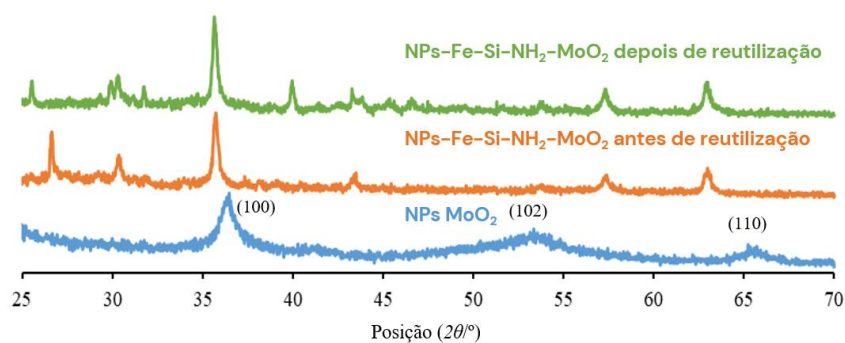


Figura 9.13 - Difratogramas do catalisador contendo MoO_2 antes e após testes de reutilização e difratograma das nanopartículas de MoO_2