



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



LUIS CARLOS FERREIRA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM SÍLICA
MESOPOROSA E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS
FRENTE À REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO**

Maceió
2011

LUIS CARLOS FERREIRA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM SÍLICA
MESOPOROSA E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS
FRENTE À REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Química e Biotecnologia, da Universidade Federal de Alagoas para obtenção de Título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof^o. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Coorientadora: Prof^a. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti

**Maceió
2011**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- O48s Oliveira, Luís Carlos Ferreira de
Síntese de nanopartículas de ouro suportada em sílica mesoporosa e avaliação de suas propriedades catalíticas frente à reação de oxidação do álcool benzílico / Luís Carlos Ferreira de Oliveira. – 2011.
99 f. : il., grafs. e tabs.
- Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Co-Orientadora: Simoni M. Plantz Meneghetti.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2011.
- Bibliografia. f. 98-99.
1. Nanopartículas de ouro. 2. Silica. 3. Catalizador heterogêneo.
4. Oxidação de alcoóis. I. Título.

CDU: 544



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax: (82) 3214-1384
email: cpgqb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Luis Carlos Ferreira de Oliveira, intitulada: "Síntese de Nanopartículas de Ouro Suportadas em Sílica Mesoporosa e Avaliação de suas Propriedades Catalíticas Frente à reação de Oxidação do Álcool Benzílico", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 12 de dezembro de 2011, às 14h, na Sala de aula do PPGQB.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Orientador - PPGQB/IQB/UFAL

Prof.ª Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti
PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
IQ/UNB

Prof. Dr. José Ginaldo da Silva Júnior
IFAL/Maracá Deodoro

Prof.ª Dr.ª Fabiane Caxico de Abreu Galdino
PPGQB/IQB/UFAL



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Luis Carlos Ferreira de Oliveira** intitulada: “**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM SÍLICA MESOPOROSA E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS FRENTE À REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 12 de Dezembro de 2011 às 14:00 na Sala de Pós-Graduação.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Orientador – PPGQB/IQB/UFAL

Profª Drª. Simoni M. Plentz Meneghetti

Coorientadora – PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

IQ/UnB

Prof. Dr. José Ginaldo da Silva Junior

IFAL

Prof. Drª. Fabiane Caxico de Abreu Galdino

PPGQB/IQB/UFAL

Dedicatória,

Aos meus Pais
Luciete Ferreira e Cosme Alves,
Por tudo em minha vida!

AGRADECIMENTOS

Á Deus o motivo de minha vida sem ele não sou nada, pois só ele é digno de toda honra e toda glória.

A meus pais, Luciete Ferreira de Oliveira e Cosme Alves de Oliveira e minha namorada Cinthya Letícia Santos Albuquerque por me suportar ao longo de todos esses anos.

A todos de minha família por torcer por mim em todas as etapas da minha vida! Laelson, Joel, Marcos, Jerônimo. Em especial os meus tios Josefa, Cícero e Solange que de uma forma ou de outra me ajudaram a prosseguir em meus objetivos.

Aos Professores Mario Meneghetti e Simoni Meneghetti pela orientação, disponibilidade, confiança e paciência comigo por todos esses anos; um grande abraço por tudo que eles me proporcionaram nessa jornada.

Aos professores da banca por aceitarem participar da comissão julgadora, sem eles esse momento não seria possível de se realizar.

Ao Mikael por ser um amigo em todas as horas que precisei dele ele estava lá para me ajudar, sua amizade faz muita diferença;

Aos meus amigos eternos Eduardo, Cássia, Gilvan, Jesús, Andrea, Adilson, Mônica, Laelson, Leandro, Daniel, Lúcio, Zaira, Jonathan, Alan, Júnior, Josenildo, Davi Alexandro, Sara, Jéssica, Gabi, Tati, Nereu, Felipe, Camila e outros, pois são tantos que seria um livro para colocar todos nessa lista, o meu sincero obrigado.

Aos colegas de laboratório que me ajudaram de uma forma especial nesse trabalho Daniella Costa, Jailma, Eid Silva, Felipe Thiago, Davi Alexandro, Monique Angelo, Sol, Edgar, Janaina e Rusiene pelas várias reflexões sobre o trabalho e outros com palavras de força no momento certo e alegrias concedidas.

Em especial ao meu amigo Zé Maria companheiro de curso que não mais se encontra conosco, lembrarei dele sempre em minha vida um exemplo para todos de vida.

A todos o meu infinito obrigado!

RESUMO

No presente trabalho desenvolvemos um sistema catalítico a base de nanopartículas de ouro ancoradas em sílica mesoporosa do tipo (MCM-41) em meio alcalino, através do método sol-gel e usando tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) como template, e ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como fonte de ouro. O material é sintetizado a partir da hidrólise de TEOS e da redução da espécie $[\text{AuCl}_4^-]$ após 2 horas foi obtido um sólido vermelho por filtração, sendo colocado em estufa por um dia e calcinado a $550^\circ\text{C}/4\text{horas}$ com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Sua caracterização realizada através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e Ultravioleta (UV-vis), Termogravimetria (TGA/DTG), Isotermas de adsorção (fisissorção), Temperatura programada de dessorção de NH_3 (TPD de NH_3), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para verificação dos produtos da reação foram realizadas as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e cromatografia gasosa. Os espectros na região do infravermelho confirmam a formação do esqueleto de sílica, após sua calcinação temos desaparecimento de bandas que confirmam que foi removida a matéria orgânica. Para a reação de oxidação houve o aparecimento da banda de absorção em 1740 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) indicando a formação da carbonila de aldeído. Os catalisadores apresentam diâmetro médio de poros na faixa de 32 \AA , característicos de materiais mesoporosos que apresentam elevada área superficial. As imagens de MET confirmam claramente que as nanopartículas estão na superfície do material apresentando tamanho médio de grãos da ordem de 11 e 13 nm e que mesmo depois da reação de oxidação continuam suportadas na superfície da sílica. A análise de TPD- NH_3 nos revela que a acidez do catalisador com ouro suportado na região de baixa temperatura $T < 400^\circ\text{C}$ é aumentada em relação à sílica sem ouro isso provavelmente se deve a interação com o metal de transição.

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro, Sílica, Catalisador heterogêneo, Oxidação de álcoois.

ABSTRACT

In this work we developed a catalytic system based on the gold nanoparticles anchored on mesoporous silica type (MCM-41) in alkaline medium, through the sol-gel method and using Tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica source, hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template, and Tetrachloroauric acid (HAuCl_4) as a source of gold. The material is synthesized by the hydrolysis of TEOS and reducing species $[\text{AuCl}_4^-]$ after 2 hours was obtained a red solid by filtration and placed in an oven for one day and calcined at $550^\circ\text{C}/4$ hours with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. His characterization performed using the techniques of absorption spectroscopy in the infrared (IR) and Ultraviolet (UV-vis), Thermogravimetry (TGA/DTG), adsorption isotherms (fisissorção), temperature programmed desorption of NH_3 (NH_3 TPD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM). For verification of the reaction products were carried out absorption spectroscopy in the infrared and gas chromatography. The infrared spectra confirm the formation of the skeleton of silica after calcination disappearance of bands that have confirmed that the organic matter was removed. For the oxidation reaction was the appearance of absorption band at 1740 cm^{-1} ($\nu\text{ C}=\text{O}$) indicating the formation of the aldehyde carbonyl. The catalysts have average pore diameter in the range of 32 \AA , characteristic of mesoporous materials that exhibit high surface area. TEM images clearly confirm that the nanoparticles are present on the surface of the material average grain size of the order of 11 and 13 nm and even after the oxidation reaction still supported on the silica surface. The NH_3 -TPD analysis reveals that the acidity of the supported gold catalyst with the low temperature region $T < 400^\circ\text{C}$ is increased in relation to silica without gold this is probably due to interaction with the transition metal.

Keywords: Nanoparticles of gold. Silica. Heterogeneous catalysis. Oxidation of alcohols.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 –	Reação de oxidação de álcoois passando por aldeídos chegando a ácido carboxílico	22
Figura 3.2 –	Reação do PCC dissolvido em CH_2Cl_2 formando aldeído	23
Figura 3.3 –	Oxidação de ligações $\text{C}=\text{C}$	24
Figura 3.4 –	Reação geral de oxidação de álcoois secundários a cetona	25
Figura 3.5 –	Oxidação do Cicloctanol	26
Figura 3.6 –	1ª Etapa da Oxidação por Cromato: Formação do Éster Cromato	27
Figura 3.7 –	Etapa 2 da Oxidação por Cromato: A etapa de Oxidação	27
Figura 3.8 –	Oxidação por Cromato de um aldeído	28
Figura 3.9 –	Reação de formação do éster cromato	28
Figura 3.10 –	Oxidação de álcool primário.	31
Figura 3.11 –	Oxidação de álcool primário	31
Figura 3.12 –	Mecanismo de oxidação de álcoois, utilizando sais de rutênio como catalisador	33
Figura 3.13 –	Formação de cetona e metal hidreto	33
Figura 3.14 –	Regeneração do Ce(IV)	34
Figura 3.15 –	Oxidação do álcool benzílico	36
Figura 3.16 –	Conversão e seletividade do álcool e função da pressão de reação empregando-se o catalisador a base de Au.	37
Figura 3.17 –	Conversão do álcool benzílico e seletividade em função do tempo para catalisadores de Au, Pd e AuPd	38
Figura 3.18 –	Seletividade em função do tempo	39
Figura 3.19 –	Representação esquemática de um mesoporo	41
Figura 3.20 –	Obtenção dos nanocristais	41
Figura 3.21 –	Ancoragem das nanopartículas nas paredes da sílica	42
Figura 3.22 –	Ciclo catalítico do ouro	43

Figura 4.1-	Sistema para reação de oxidação	52
Figura 5.1 -	Aspecto geral do sólido obtido após isolamento e calcinação a diferentes temperaturas e tempos de reação (550 °C por 4h, 400 °C por 6h e 250 °C por 8 horas)	60
Figura 5.2 -	Superfície típica da sílica com capacidade de ancorar AuNPs	61
Figura 5.3 -	Espectro de UV-vis característico das AuNP/SiO ₂	62
Figura 5.4 -	Foto do material AuNP/SiO ₂ antes da calcinação (lado esquerdo) e depois da calcinação a 550 °C (lado direito)	63
Figura 5.5 -	Foto do material AuNP/SiO ₂ calcinada a 250°C (lado esquerdo) e calcinação a 400 °C (lado direito)	63
Figura 5.6 -	Micrografia das AuNP/SiO ₂ sem calcinar (lado esquerdo) e calcinada a 550 °C (lado direito)	64
Figura 5.7 -	Histograma com a distribuição de tamanho das AuNPs ajustadas com gaussiana para o material AuNP/SiO ₂ sem calcinar (lado esquerdo) e calcinada a 550 °C (lado direito).	64
Figura 5.8 -	Espectro de infravermelho da Sílica calcinada a 550 °C e não calcinado	65
Figura 5.9 -	Espectro de infravermelho do material AuNP/SiO ₂ calcinado a 550°C e não calcinada	66
Figura 5.10 -	Espectro de infravermelho do material AuNP/SiO ₂ Calcinado a 250 e 400 °C entre 8 e 6 horas, respectivamente	66
Figura 5.11-	Análise termogravimétrica das amostras de AuNP/SiO ₂ não calcinada (A), calcinada a 250 (B), 400 (C) e 550 °C (D), respectivamente	67
Figura 5.12 -	Isoterma de adsorção e dessorção dos materiais nanoestruturados obtidos	69
Figura 5.13 -	Análises de TPD-NH ₃ de Sílica (MCM-41) e AuNP/SiO ₂ calcinada a 550°C	70

- Figura 5.14** – Espectro no Infravermelho de desorção de piridina a 71
diferentes temperaturas a partir do sólido AuNP/SiO₂,
calcinado a 550 °C por 4 h. As linhas verticais indicam
as possíveis regiões de adsorção de piridina adsorvidas
em sítios ácidos.
- Figura 5.15** – Espectro de difração de raios-x do sólido 72
AuNP/SiO₂, calcinado a 550 °C por 4 h
- Figura 5.16** – Espectros de infravermelhos do reagente e produtos 73
- Figura 5.17** – Imagem de MEV do catalisador AuNP/SiO₂ calcinado a 76
550 °C antes da reação (lado esquerdo) e após a
reação de oxidação (reação conduzida com 10 mL de
álcool, 5 bar de pressão O₂ na temperatura de 160 °C,
por 24 horas, lado direito)
- Figura 5.18** – Imagem de MET do catalisador AuNP/SiO₂ calcinado a 77
550 °C antes da reação (lado esquerdo) e após a
reação de oxidação (reação conduzida com 10 mL de
álcool, 5 bar de pressão O₂ na temperatura de 160 °C,
por 24 horas, lado direito).
- Figura 5.19** – Histograma da distribuição de tamanho das AuNPs 77
ajustadas com gaussiana do catalisador após a reação
de oxidação. (reação conduzida com 10 mL de álcool, 5
bar de pressão O₂ na temperatura de 160°C)

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 –	Oxidação do álcool benzílico empregando catalisador a base de Au	37
Tabela 3.2 –	Conversão de álcool benzílico após 0,5 horas de reação	39
Tabela 4.1 –	Reagentes e solventes empregados nesse trabalho	48
Tabela 4.2 –	Matérias utilizadas para síntese do catalisador e oxidação do álcool	49
Tabela 4.3 –	Equipamentos, análises e locais de origem empregados para as caracterizações dos catalisadores e reações com álcool	49
Tabela 5.1 –	Perdas de massas observadas para as amostras calcinadas e não calcinada	68
Tabela 5.2 –	Área superficial, volume e diâmetro médio dos poros	69
Tabela 5.3 –	Tabela de reações de oxidação	74

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET – Brunauer, Emmett, Teller

BJH – Barrett, Joyner, Halenda

BDDT - Brunauer, Deming, Deming e Teller

DFT – Teoria de densidade funcional

DTA – Análise térmica diferencial

TG – Termogravimetria

H₀ – Constante de Hammett e Dyrup

TPD – Temperatura programada de dessorção

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria Diferencial

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

EGD – Detecção de gases envolvidos

EGA – Análise de gases envolvidos

UV – Ultravioleta Visível

IV – Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

DRX – Difração de Raio-X

TPD – Temperatura Programada de Amônia

CTAB – Brometo de hexadecil trimetilamônio

TEOS – tetraetilortosilicato

PTFE – Politetrafluoretileno

CG – Cromatografia Gasosa

THF – Tetraidrofurano

PEG – Polietilenoglicol

AuNP – Nanopartículas de ouro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
	REFERÊNCIAS	17
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	20
3.1	Introdução	21
3.2	Oxidação de alcoóis	22
3.2.1	Oxidações de Álcoois Primários em Aldeídos	22
3.2.2	Oxidações de Álcoois Primários em Ácidos Carboxílicos	24
3.3	Oxidação de Álcoois Secundários em Cetonas	25
3.3.1	Mecanismo das Oxidações por Cromato	26
3.4	Oxidação de Álcoois Catalisada por Metais de Transição	30
3.5	Oxidação do Álcool Benzílico	34
3.6	Nanopartículas de Ouro Suportadas em Sílica como Sistema Catalítico	40
	REFERÊNCIAS	44
4	PARTE EXPERIMENTAL	47
4.1	Considerações iniciais	48

4.2	Materiais, reagentes e equipamentos utilizados	48
4.2.1	Preparo das Soluções Reagentes	50
4.3	Síntese dos Catalisadores	50
4.4	Oxidação do Álcool Benzílico	52
4.5	Técnicas de caracterização do catalisador e dos produtos da reação de oxidação	53
4.5.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho	53
4.5.2	Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)	53
4.6	Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	53
4.6.1	Método de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (TPD-NH ₃)	53
4.7	Espectroscopia no infravermelho de piridina adsorvida	54
4.8	Difração de Raios-X	54
4.9	Microscopia Eletrônica	54
4.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
4.11	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	55
4.12	Cromatografia gasosa	55
	REFERÊNCIAS	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1	Introdução	59
5.2	Síntese do Sistema Catalítico	59

5.3	Caracterização do catalisador	62
5.3.1	Espectroscopia na Região do UV-Vis	62
5.3.2	Microscopia Eletrônica	63
5.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho	65
5.3.4	Análises Termogravimétricas	67
5.3.5	Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	68
5.3.6	Análise de Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD - NH ₃)	70
5.3.7	Espectroscopia no Infravermelho – Adsorção de piridina	71
5.3.8	Difração de Raios-X	72
5.4	Testes Catalíticos de Oxidação do Álcool Benzílico	72
5.5	Estudos Relacionados à Robustez do Catalisador	76
	REFERÊNCIAS	78
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
	ANEXOS	82

1 Introdução

1 Introdução

Muitos sistemas nanoestruturados a base de nanopartículas de ouro (AuNP) têm demonstrado apresentar atividade catalítica para um grande número de reações químicas.^{1, 2, 3} Para tanto, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos para o alcance do controle tamanho/forma das nanopartículas e nível de dispersão em materiais mesoporosos.⁴

De fato, catalisadores heterogêneos têm chamado bastante atenção no que diz respeito à oxidação de álcoois aos correspondentes aldeídos e cetonas usando O₂ molecular como agente oxidante. Dentre esses, os sistemas a base de AuNPs suportadas em sílica mesoporosas têm atraído muito os pesquisadores pela sua singular atividade catalítica e sua seletividade nos produtos desejados.⁵ A atividade catalítica está diretamente ligada a forma e tamanho das nanopartículas, ao grau de insaturação da coordenação dos átomos de ouro e das interações que ocorrem junto ao suporte.⁵

A síntese desses materiais mesoporosos, denominado MCM-41, a base de sílica ganharam grande importância a partir dos anos 90 com a sua descoberta por cientistas da Mobil Corporation. Materiais mesoporosos atraíram a atenção de diversos pesquisadores devido à sua alta área de superfície (~ 1000 m² /g) e distribuição de tamanho de poros uniforme. Estas características fizeram estes materiais candidatos para várias aplicações industriais, como o desenvolvimento de catalisadores.^{6,7}

No presente trabalho, propusemos a preparar AuNPs altamente dispersas em sílica mesoporosa, empregando-se o método de síntese sol-gel, o surfactante Brometo de hexadecil trimetil amônio (CTAB) como template e Tetraetil ortossilicato (TEOS) como fonte de sílica, todos na presença de íons [AuCl₄⁻] como fonte de ouro. Essa mistura em meio básico induz a redução de espécies de Au(III) para Au(0), bem como a formação da matriz de sílica. Após o isolamento do material, este foi testado como catalisador em reações de oxidação do álcool benzílico na presença de oxigênio molecular.

REFERÊNCIAS

- [1] Byunghwan, L.; Zhen, M; Zongtao, Z; Chulhwan, P; Chulhawan, P; Sheng, D. Influences of synthesis conditions and mesoporous structures on the gold nanoparticles supported on mesoporous silica hosts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, p. 160-167, 2009.
- [2] Yangying C, Jieshan Q; Xinkui W; Jinghai X. Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 227-230, 2006.
- [3] Sinha, A, K; Seelan, S; Haruta M; Tsubota, S. Preparation of gold titanosilicate catalysts for vapor-phase propylene epoxidation using H₂ and O₂. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v.143, p. 167-175, 2002.
- [4] Zhu, H.; Lee, B.; Dai, S.; Overbury, S. H. ; *Langmuir*, Coassembly Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Materials Containing Au Nanoparticles. **American Chemical Society**. v.19. p. 3974–3980, 2003.
- [5] Hutchings G. J. Nanocrystalline Gold and Gold Palladium Alloy Catalysts for Chemical Synthesis. **Chem Commun** v. 39. p. 1148-1164. 2008.
- [6] Min, B, K; Friend, C, M. Heterogeneous Gold-Based Catalysis for Green Chemistry: Low-Temperature CO Oxidation and Propene Oxidation. **American Chemical Society**. v. 107. p. 2709-2724, 2007.
- [7] Naik, B; Ghosh, N, N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v.3, p. 213-224, 2009.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como proposta sintetizar e caracterizar materiais nanoestruturados a base de nanopartículas de ouro (AuNP) suportadas em sílica mesoporosa (MCM-41) e avaliar a capacidade catalítica destes em reações de oxidação de álcoois.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar materiais nanoestruturados a base de nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa;
- ❖ Caracterizar os materiais obtidos através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e Ultravioleta (UV-vis), Termogravimetria (TGA/DTG), Isotermas de adsorção (fisissorção), Temperatura programada de dessorção de NH_3 (TPD- NH_3), Espectroscopia no Infravermelho – Adsorção de piridina, Difração de Raios-X, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- ❖ Avaliar a capacidade catalítica dos materiais obtidos frente à reação de oxidação de álcool benzílico em presença de oxigênio molecular e avaliar o rendimento reacional por cromatografia gasosa.

3 Oxidação de Álcoois

3.1 Introdução

Os álcoois são compostos cujas moléculas têm um grupo hidroxila ligados a um átomo de carbono saturado, que pode estar ligado a um grupo alquila, alquenila, alquinila ou a um anel aromático.¹

Os álcoois alifáticos que contém até cinco átomos de carbono são chamados, às vezes, álcoois “inferiores”, e demais “superiores”. Podendo ser esse álcool primário, secundário ou terciário. A oxidação dos álcoois podem levar a produtos como aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas e seus derivados.

No século XVIII, Lavoisier estabeleceu a primeira definição de oxidação, em que para ele oxidação era o resultado da combinação de uma substância com o oxigênio. Atualmente, em química, uma reação de oxidação/redução é aquela que envolve a transferências de elétrons entre os reagentes.

No dia-a-dia, verificamos a existência de várias reações de oxidação em que o reagente principal é o oxigênio presente no ar atmosférico, por exemplo: combustão, respiração, oxidação dos metais, escurecimento da maçã cortada exposta ao ar livre, ou seja, oxidação entre outros.

Uma das principais maneiras de obter compostos carbonílicos é a partir da oxidação de álcoois. Em geral, os produtos de oxidação de álcoois são de alto valor agregado, por exemplo, aldeídos são frequentemente utilizados na fabricação de perfumes sintéticos, na indústria de cosméticos, e farmacêutica.⁴ Muitos métodos para a síntese de aldeídos e cetonas envolvem o uso de quantidades estequiométricas de oxidantes inorgânicos - metais pesados, como o cromo e manganês⁴. Porém o emprego destes oxidantes gera uma quantidade muito grande de resíduos e com isto, buscam-se sistemas catalíticos que realizem uma oxidação ambientalmente correta e sustentável. No caso, processos de oxidação empregando-se o substrato que deseja-se oxidar e oxigênio molecular seria uma excelente condição, porém na maioria desses processos devem ser catalisados. E, por esse motivo, o intuito deste trabalho é realizar a oxidação controlada de álcool benzílico catalisada por nanopartículas de ouro suportada em sílica mesoporosa do tipo MCM- 41.

3.2 Oxidações de Álcoois

De forma geral, podemos associar a oxidação de um álcool à substituição de átomos de H do C α por átomos de O. Contudo, dependendo da natureza do carbono em que o grupo –OH esteja ligado (tipo de hibridização, número de substituintes) o produto de oxidação da função álcool pode gerar diferentes funções químicas.

Existem vários reagentes capazes de realizar a oxidação de álcoois, porém neste trabalho discutiremos de uma forma breve os principais.

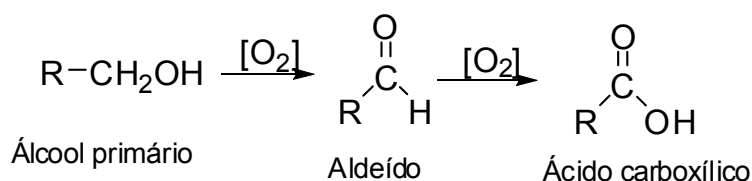
3.2.1 Oxidações de Álcoois Primários em Aldeídos

Uma equação geral de oxidação de álcoois primários a aldeídos, empregando oxigênio como agente oxidante, é mostrada na equação a seguir,



Cabe lembrar que, em geral, aldeídos podem sofrer de uma maneira relativamente fácil uma nova reação de oxidação, com a formação de ácidos carboxílicos. A Figura 3.1 mostra a reação de oxidação de álcoois formando aldeídos e depois oxidando mais uma vez a ácido carboxílico. Para o preparo de aldeídos a partir de álcoois primários devemos ter condições controladas de sínteses.

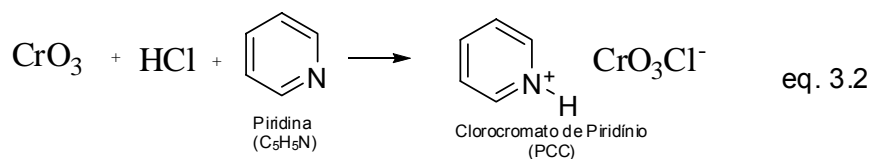
Figura 3.1: Reação de oxidação de álcoois passando por aldeídos chegando a ácido carboxílico.



Fonte: Referência 1.

Um dos reagentes mais empregados no processo de oxidação de álcoois primários para a formação de aldeídos é o clorocromato de piridínio, mais conhecido

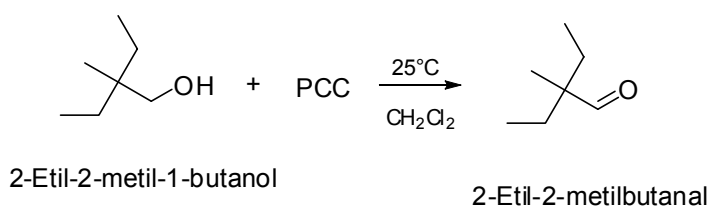
como (PCC). Esse composto é formado a partir de CrO_3 dissolvido em ácido clorídrico e então tratado com piridina (equação 3.2).



Fonte: Referência 1.

O PCC foi desenvolvido por Elias James Corey e William Suggs em 1975.² O PCC possui uma desvantagem devido à sua alta toxicidade sendo altamente cancerígeno.³ O PCC não oxida completamente álcoois primários a ácido carboxílico (Figura 3.2) como no caso do KMnO_4 e o reagente de Jones (ver item 3.3).²

Figura 3.2: Reação do PCC dissolvido em CH_2Cl_2 formando aldeído

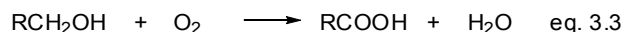


Fonte: Referência 1.

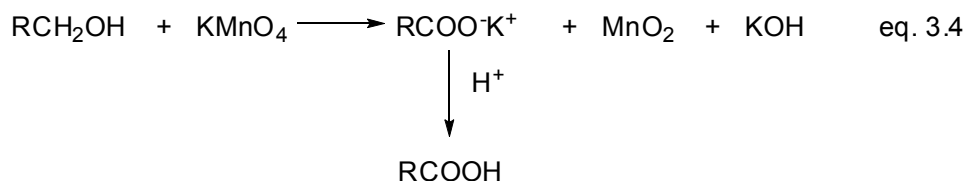
Para que a oxidação do álcool com clorocromato de piridínio ocorra de maneira adequada é importante que a reação seja realizada na presença de um solvente que solubilize o PCC, normalmente, emprega-se para tanto o CH_2Cl_2 . Além disso, o emprego do PCC é interessante em síntese orgânica, visto que este não ataca as ligações duplas.

3.2.2 Oxidações de Álcoois Primários em Ácidos Carboxílicos:

Uma equação geral de oxidação de álcoois primários a ácidos carboxílicos, empregando oxigênio como agente oxidante, é mostrada na equação a seguir,

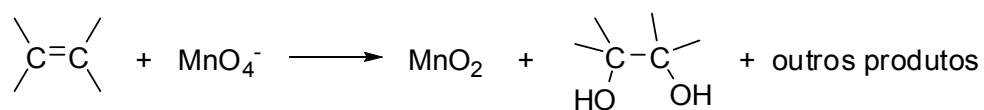


Os álcoois primários saturados podem ser oxidados a ácidos carboxílicos com permanganato de potássio (KMnO_4), conforme equação a seguir,



Contudo, o KMnO_4 ataca também ligações duplas, deste modo ele não pode ser empregado como reagente em substratos insaturados, conforme ilustrado na figura 3.3, a exceção de álcoois contendo funções aromáticas e alílicas.⁵

Figura 3.3: Oxidação de ligações C=C.

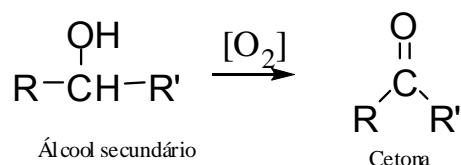


Fonte: Referência 1.

Contudo, o dióxido de manganês não ataca os álcoois comuns, entretanto, ele oxida os álcoois benzílicos e alílicos sem afetar suas ligações duplas.

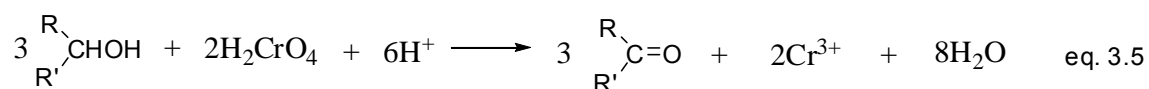
3.3 Oxidação de Álcoois Secundários em Cetonas:

Os álcoois secundários podem ser oxidados a cetonas (Figura 3.4). A reação normalmente acaba nesse estágio, pois para prosseguir requer a quebra da ligação C-C.

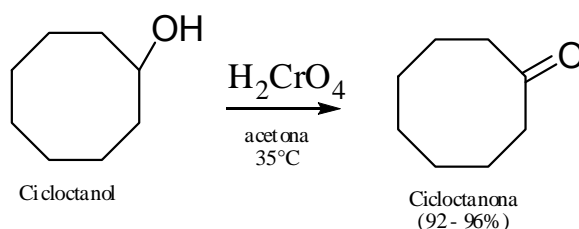
Figura 3.4: Reação geral de oxidação de álcoois secundários a cetona

Fonte: Referência 1.

Um dos principais agentes oxidantes é o Cr(VI), sendo a fonte mais utilizada o ácido crômico (H_2CrO_4). Sua preparação ocorre adicionando-se CrO_3 ou dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ao ácido sulfúrico. Essas reações geralmente são realizadas usando acetona ou soluções de ácido acético como solvente.¹ A equação 3.5 mostra um exemplo geral dessa reação.



O uso de CrO_3 em solução aquosa de acetona é conhecido como oxidação de Jones (ou oxidação pelo reagente de Jones). Este procedimento raramente afeta as ligações duplas presentes na molécula. O cromo é reduzido do estado de oxidação +6 para o estado de oxidação +3. Essas oxidações geralmente dão excelentes rendimentos. Um exemplo, é a oxidação do cicloctanol em cicloctanona.¹ A Figura 3.5 mostra um exemplo dessa reação de oxidação.

Figura 3.5: Oxidação do Cicloctanol

Fonte: Referência 1.

3.3.1 Mecanismo das Oxidações por Cromato

A seguir é mostrado o mecanismo mais aceito para reações de oxidação de álcoois em presença de cromato. A 1ª etapa é de formação de um éster cromato do álcool (Figura 3.6).

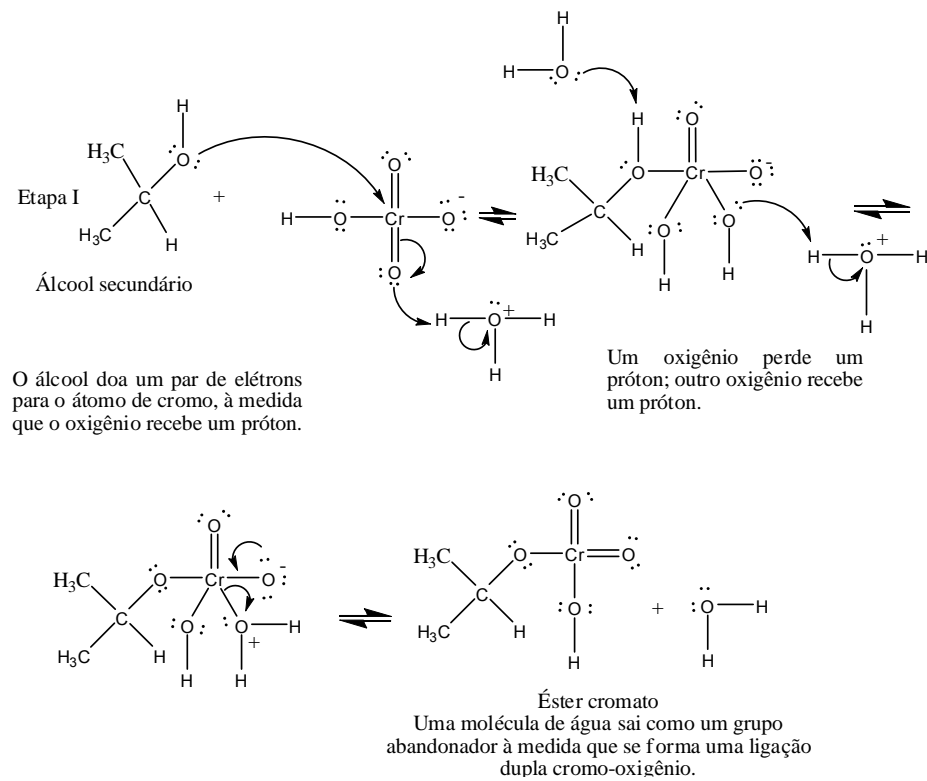
O éster cromato é uma estrutura química cujo elemento cromo encontra-se sob estado de oxidação +6 com um ligante alcóxido e pelo menos uma ligação Cr=O, o que o torna uma estrutura análogas a ésteres orgânicos, em que o hidrogênio ácido de um ácido carboxílico é substituído por um grupo alquil, formando um éster. Os ésteres cromato tendem a reagir por processos de oxi-redução levando a formação de compostos de Cr(IV). Estes compostos são, em geral, intermediários chave em reações de oxidação de álcoois.²²

Na etapa seguinte, o éster de cromato (instável) transfere um próton para uma base (geralmente a água) e simultaneamente elimina um íon HCrO_3^- (Figura 3.7).

O resultado global da segunda etapa é a redução do HCrO_4^- ou do HCrO_3^- , uma variação de dois elétrons no estado de oxidação do cromo, de Cr(VI) a Cr(IV). Ao mesmo tempo, o carbono do álcool sofre uma oxidação de $2e^-$, formando cetona. Ocorre, por fim a conversão do Cr(IV) a Cr(III).

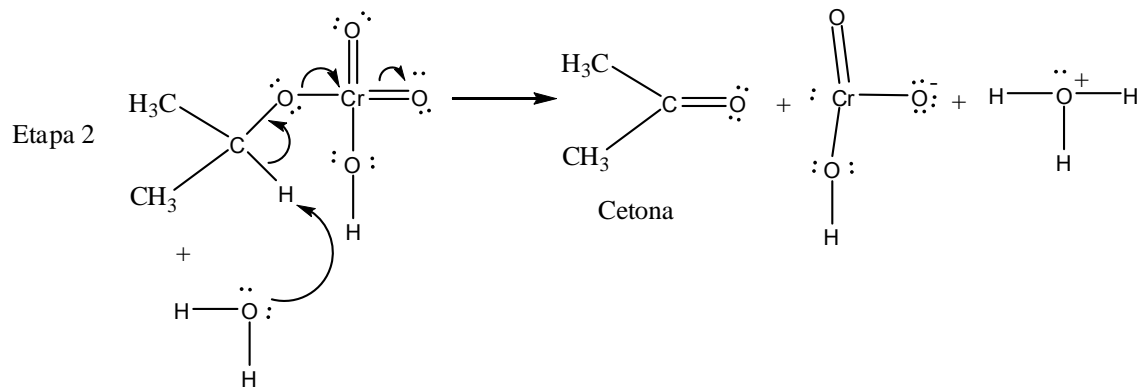
Após análise desse mecanismo, podemos entender por que os álcoois primários são facilmente oxidados. De fato, o aldeído inicialmente formado a partir do álcool primário (produzido por um mecanismo similar àquele que foi mostrado) reage com a água para formar um hidrato de aldeído. O hidrato de aldeído pode, então, reagir com o HCrO_4^- (e com o H^+) para formar um éster cromato, e esse pode ser oxidado ao ácido carboxílico (Figura 3.8). Na ausência de água (utilizando-se PCC dissolvido em CH_2Cl_2), o hidrato de aldeído não se forma; conseqüentemente, não ocorre oxidação posterior.¹

Figura 3.6: 1ª Etapa da Oxidação por Cromato: Formação do Éter Cromato

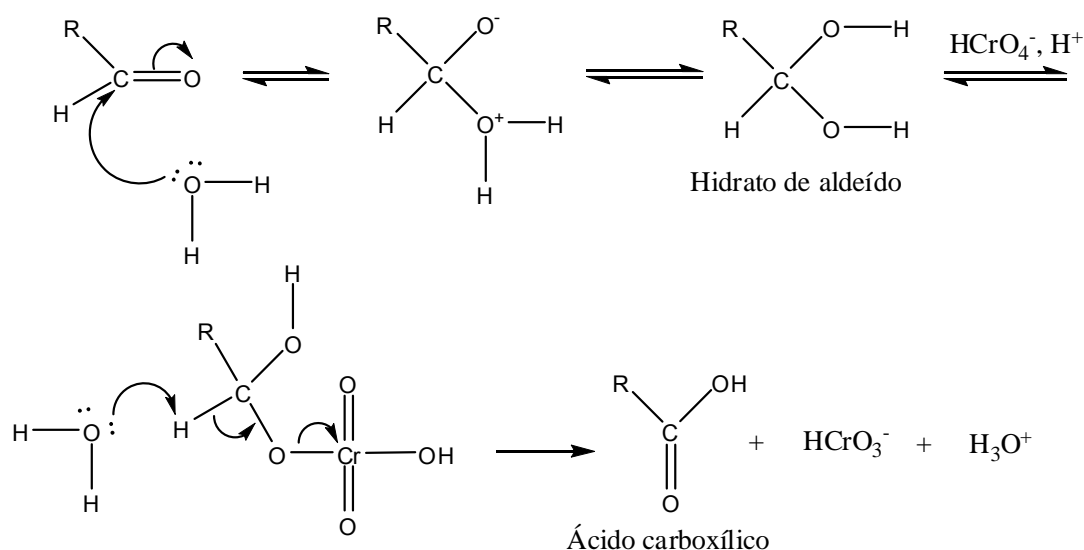


Fonte: Referência 1.

Figura 3.7: Etapa 2 da Oxidação por Cromato: A etapa de Oxidação

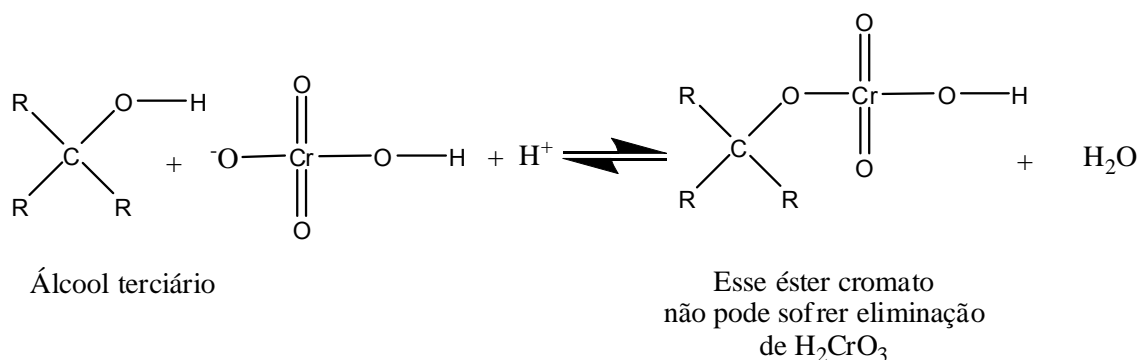


Fonte: Referência 1.

Figura 3.8: Oxidação por Cromato de um aldeído

Fonte: Referência 1.

A eliminação que ocorre na Etapa 2 do mecanismo anterior nos ajuda a entender por que os álcoois terciários, geralmente, não reagem em oxidações por cromato, pois apesar de não haver a dificuldade em formar ésteres cromatos, há a necessidade de um H ligado ao C α do álcool para dar prosseguimento à reação (Figura 3.9).

Figura 3.9: Reação de formação do éster cromato.

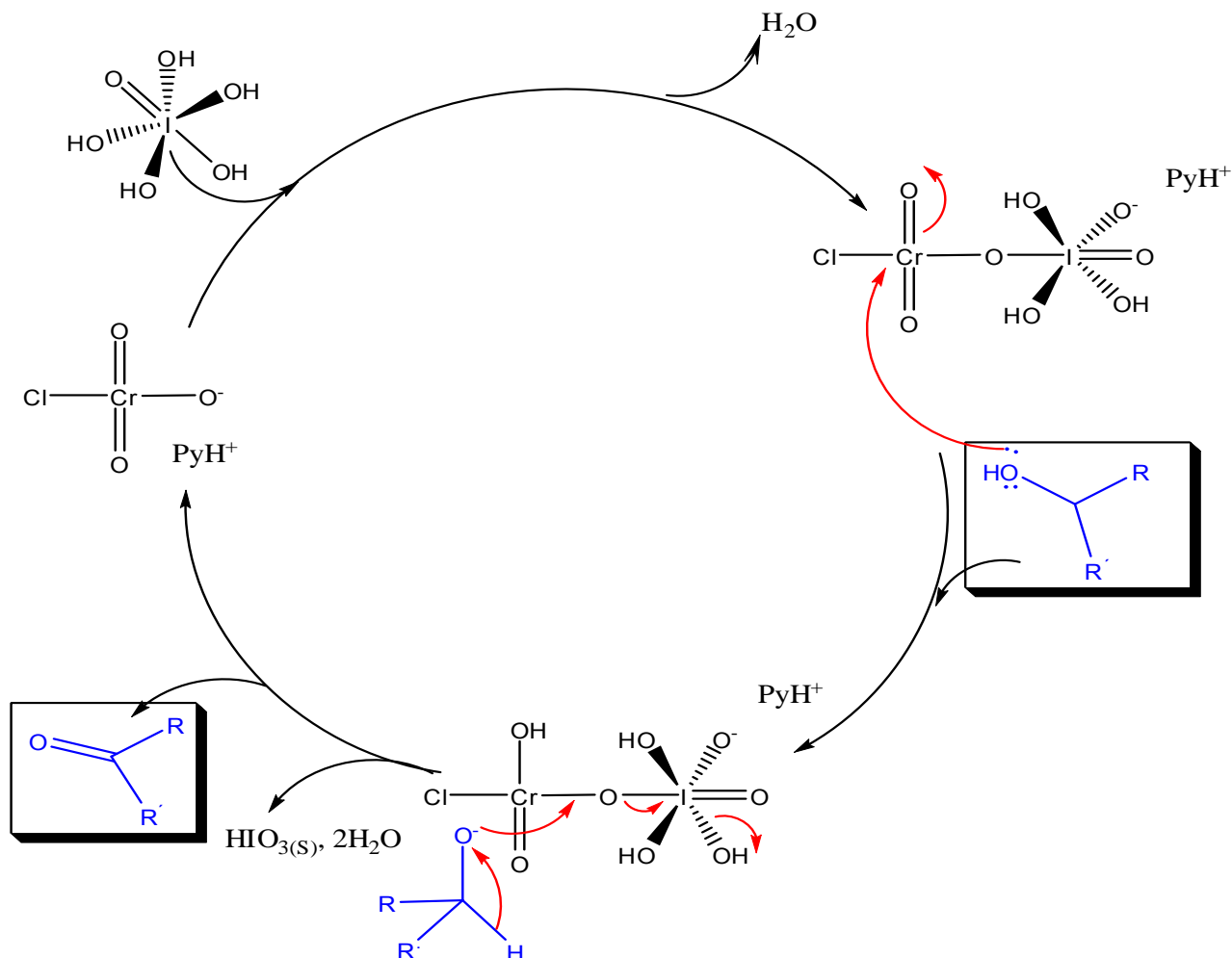
Fonte: Referência 1.

Processo catalítico com PCC

Mo Hunsen apresentou um ciclo catalítico para oxidação de álcoois secundários onde descreve o PCC combinado com $\text{CrO}_3/\text{H}_5\text{IO}_6$, onde temos o Cr mantendo o seu estado de oxidação +6 em toda reação até que todo o ácido seja consumido. O PCC combinado com um ácido pode formar (Cloro cromato periodato,

(CCP), possivelmente este é um oxidante mais poderoso do que o clorocromato (Esquema 3.1).²

Esquema 3.1:



Fonte: Referência 2.

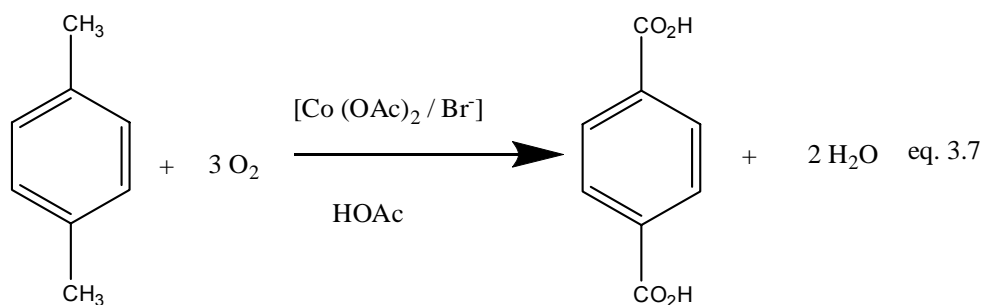
3.4 Oxidação de Álcoois Catalisada por Metais de Transição

A primeira reação catalisada por metal de transição que se tem conhecimento foi atribuída a Davy, no ano de 1820. Ele oxidou o etanol a ácido acético em presença do metal platina (eq 3.6).



Fonte: Referência 9.

Apenas na década de 40 a oxidação catalisada por metais passou a ter uma importância em nível mundial. Nesse período, na maioria dos casos eram empregados catalisadores heterogêneos, mas a partir da década de 1950 começaram a utilizar também catalisadores homogêneos, como o exemplo abaixo, em que mostra a oxidação do *para*-xileno para obtenção do ácido tereftálico (eq 3.7).⁹

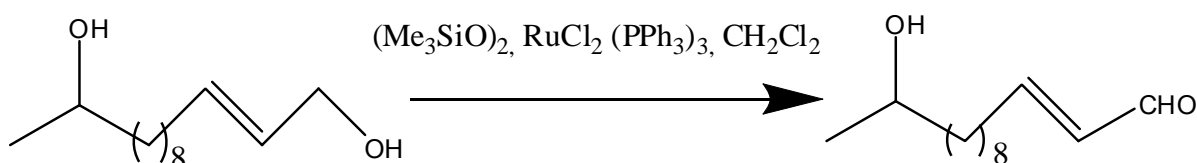


Fonte: Referência 9.

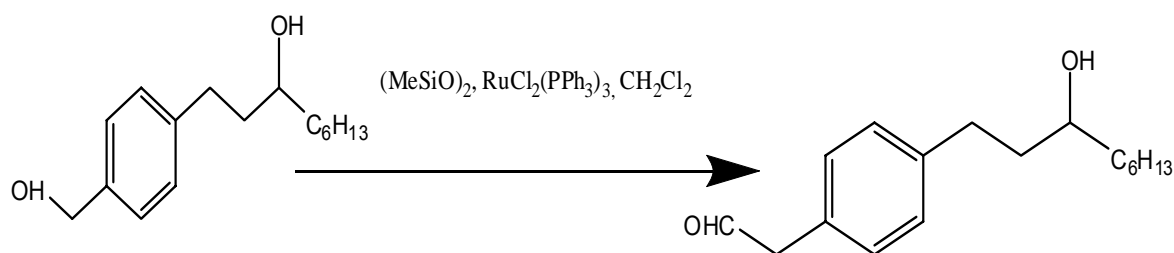
Cada vez mais, com a crescente preocupação com o meio ambiente e a grande exigência do mercado mundial, vem se substituindo alguns agentes oxidantes que gerem resíduos inconvenientes nas oxidações por oxigênio molecular. Usando também os metais com re-oxidante em combinação com Ru, Co, Cu, Pd e Rh.¹⁰

O rutênio destaca-se, pois ele pode variar seu estado de oxidação de -2 a $+8$ e também pode assumir formas geométricas variadas. Os álcoois benzílicos e alílicos são mais facilmente oxidados mesmo tendo em suas cadeias outros grupamentos hidroxila estáveis, a quimiosseletividade é em função do reagente empregado.⁹ Para a oxidação desse álcoois tem sido empregado o *bis*(trimetilsilil)peróxido em presença de cloreto de *tris*(trifenilfosfina)rutênio(II) (Figuras 3.10 e 3.11).⁹

Figura 3.10: Oxidação de álcool primário.

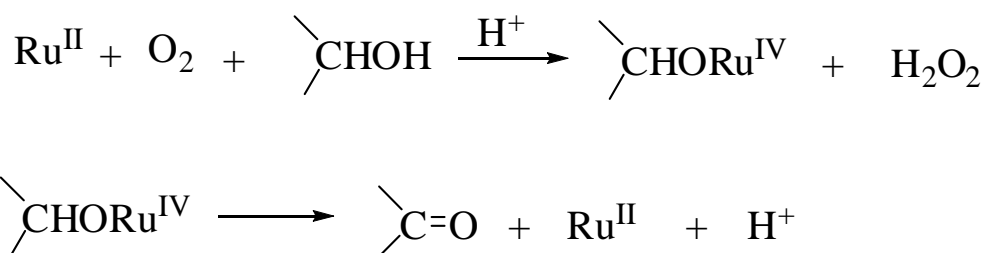


Fonte: Referência 9.

Figura 3.11: Oxidação de álcool primário

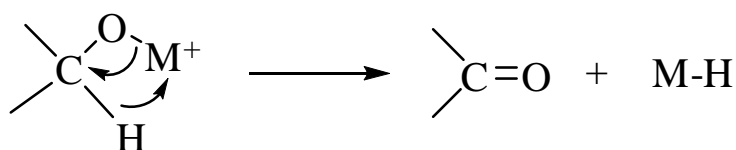
Fonte: Referência 9.

O mecanismo aceito para os sais de rutênio usados como catalisadores para oxidação de álcoois com oxigênio molecular foi proposto por Mares e colaboradores. Foi constatado que houve formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), assim foi confirmado o mecanismo proposto do Ru(II) e Ru(IV),⁹ (ver Figura 3.12).

Figura 3.12: Mecanismo de oxidação de álcoois, utilizando sais de rutênio como catalisador

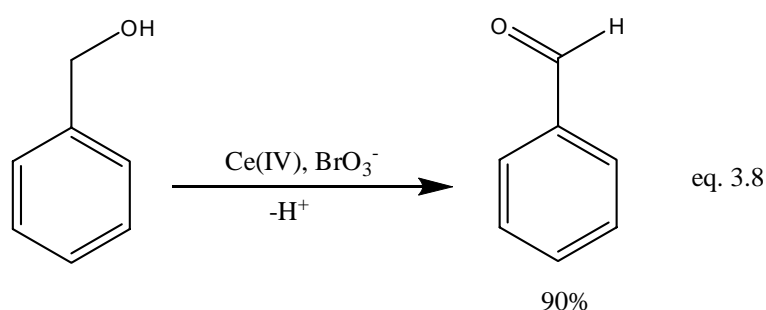
Fonte: Referência 9.

Com a adição oxidativa do álcool ao centro metálico há a formação do intermediário que é o metal alcóxido ele sofre eliminação- β , formando cetona e metal hidreto (Figura 3.13) sendo, este último, posteriormente oxidado pelo oxigênio. Esse mecanismo é considerado oxidação por catálise heterolítica com o envolvimento de um par de elétrons.⁹

Figura 3.13: Formação de cetona e metal hidreto

Fonte: Referência 9.

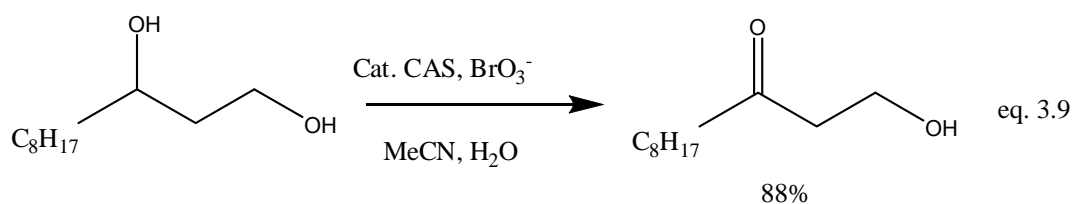
Outro metal de transição empregado na oxidação de álcoois é o cério, porém seu uso é limitado, pois há a necessidade de grandes quantidades do reagente, o que muitas vezes inviabiliza seu uso. Os compostos de cério(IV) possuem uma massa molecular relativamente alta ($MM_{\text{CAN}} = 548 \text{ g/mol}$) e transferem normalmente somente um elétron. O sal de cério (IV) mostrou ser um excelente oxidante de arilmetanóis, transformando-os nos correspondentes produtos carbonílicos. Este sal, na presença de bromato de sódio como cooxidante, leva a bons rendimentos de reação (eq. 3.8), isso porque, essa classe de substâncias leva a formação de um intermediário cátion-radical estabilizado por ressonância no anel aromático.^{10,11}

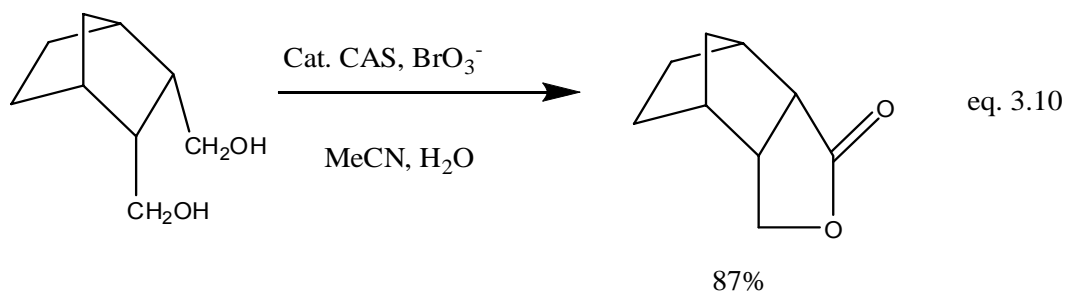


Fonte: Referência 10.

Os reagentes de cério apresentam boa seletividade para oxidação dos diálcoois.

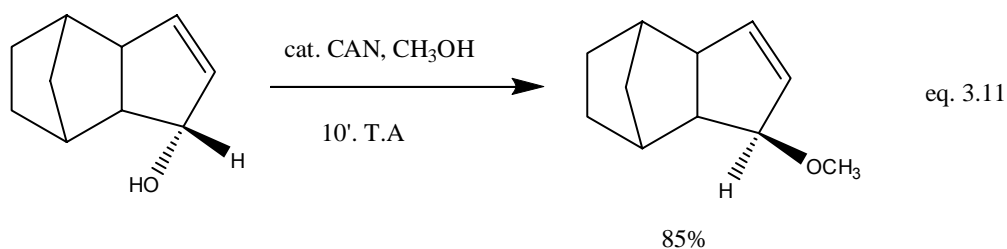
O emprego da mistura de sais de nitrato de cério e amônio / bromato de sódio (CAN-NaBrO₃), bem como de sulfato de amônio e cério / bromato de sódio (CAS-NaBrO₃) oxidam álcoois secundários a cetonas e certos diois a ceto-álcoois com alta seletividade para a hidroxila secundária. Dióis primários do tipo 1,4-diol a δ -lactonas (eq. 3.9 e 3.10).¹⁰





Fonte: Referência 10.

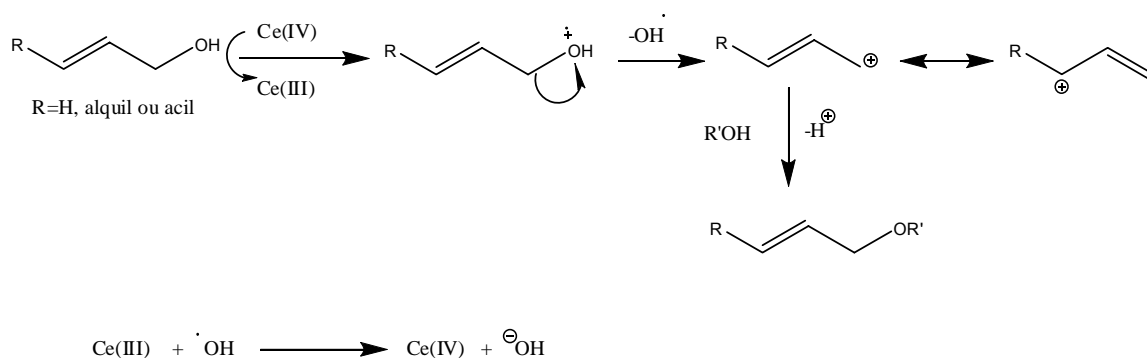
Iranpoor e Mothaghineghat relataram o uso de Ce(IV) como um eficiente catalisador para quebrar a ligação C-O em álcoois terciários, benzílicos e alílicos sob condições solvolíticas e não solvolíticas (eq. 3.11).¹⁰



Fonte: Referência 10.

O mecanismo proposto para essa reação indica que a natureza catalítica poderia ser devida à regeneração do Ce(IV) pelos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{OR}$ formados, através da retirada de um elétron de Ce(III) pelo radical presente no meio reacional. Logo, chega-se a conclusão que o CAN atua como auto catalisador e a reação continua com a adição de grupamentos ROH presentes na solução (Figura 3.14).¹⁰

Figura 3.14: Regeneração do Ce(IV)



Fonte: Referência 10

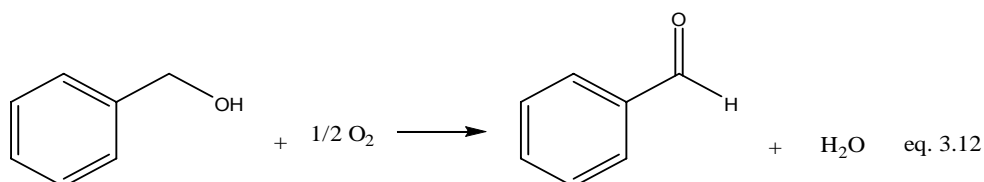
É importante destacar que a força motriz deste processo é a formação de um intermediário estável cátion alílico ou benzílico.

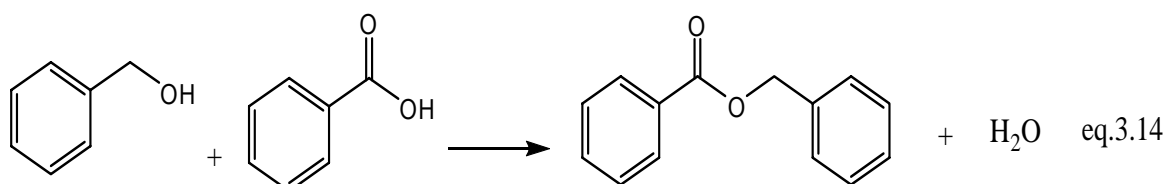
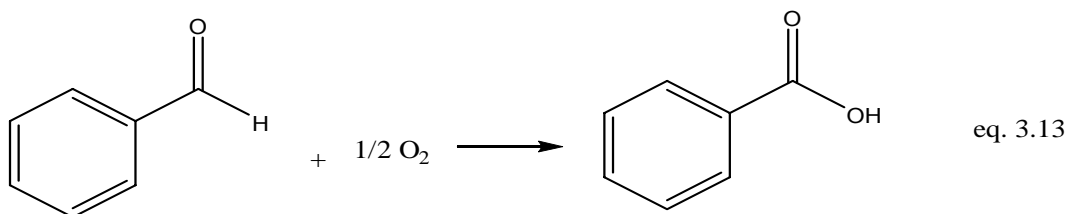
3.5 Oxidação do Álcool Benzílico:

A oxidação de derivados de álcoois benzílicos em seus correspondentes derivados é uma importante e fundamental transformação, sendo de interesse industrial e acadêmico, pois leva a formação de importantes intermediários de síntese de produtos químicos farmacêuticos e agrícolas.⁶

Alguns sistemas são altamente eficientes para a oxidação catalítica aeróbica de álcoois, quando usando catalisadores como o de cobre, paládio e rutênio.⁷ Nos últimos anos, a alta atividade catalítica de ouro nanoparticulado, oxidando o CO a baixas temperaturas, promoveu a realização de diversas pesquisas no seu uso para a oxidação em fase líquida de álcoois.⁷ Assim, como ocorre na oxidação do CO em baixas temperaturas, acontece também na oxidação de álcoois, usando nanopartículas de ouro, sendo que a atividade da reação depende significativamente do tamanho das partículas e de sua morfologia.

O álcool benzílico muitas vezes é escolhido como modelo de estudo de oxidação de álcoois por apresentar alta reatividade e tendo um número pequeno de produtos secundários. Alguns pesquisadores dizem que essa oxidação se dá na seguinte ordem, álcool benzílico é oxidado em benzaldeído, em seguida, benzaldeído é oxidado para ácido benzóico e, finalmente a reação em paralelo o ácido benzóico pode interagir com o álcool benzílico na presença de ácido ou base como catalisadores e produzir benzoato de benzila⁶. As reações envolvidas são mostradas na eq. 3.12, 3.13 e 3.14.





Fonte: Referência 6.

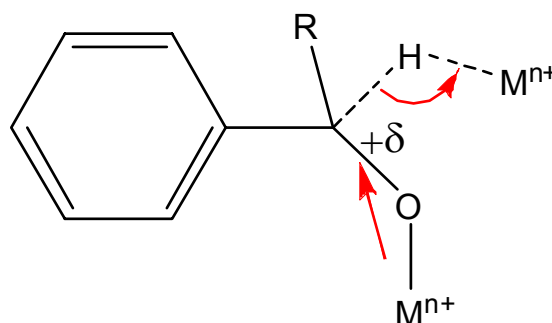
Vários metais suportados já foram empregados e estudados na oxidação do álcool benzílico. Entre os vários metais de transição estudados, os catalisadores de ouro e paládio atraíram grande atenção devido ao seu alto desempenho catalítico.

A primeira aplicação de Pd como catalisador na oxidação aeróbica de álcoois foi por Blackburn e Schwartz em 1977.⁸ Usando uma carga de catalisador de acetato de paládio Pd(OAc)₂, é possível que álcoois benzílicos e alifáticos sejam oxidados a seus respectivos produtos. Ficou evidenciado que a natureza e o número de ligantes a base de nitrogênio sobre o Pd têm um papel de vital importância para a atividade do catalisador.⁸

Um grupo de pesquisadores publicou que a catálise bimetálica pode exercer uma excelente influência na atividade catalítica, por exemplo, catalisadores AuPd mostraram atividade catalítica significativamente mais elevada se comparado aos seus sistemas análogos monometálicos. Seu desempenho está ligado a efeitos eletrônicos sobre a adição de Pd em Au, os átomos de Au deslocam a densidade de elétrons do Pd para ele, deixando os átomos de Pd com uma maior interação com o substrato.⁹ Embora os sistemas catalíticos a base de Au sejam menos ativos do que Pd e AuPd para alguns álcoois, este muitas vezes demonstra uma seletividade na formação de aldeídos mais pronunciada.¹⁴

Abad e colaboradores propuseram que o mecanismo de reação para oxidação do álcool benzílico, usando como catalisador Au/CeO₂, passa primeiramente pela ruptura da ligação C-H do álcool benzílico, desenvolvendo uma carga parcial positiva no estado de transição sobre o carbono ligado ao grupo O-M (ver figura 3.15).

Figura 3.15: Oxidação do álcool benzílico



Fonte: Referência 15.

Alguns periódicos citam a importância da presença de base. Estudos indicam que o sistema só teve êxito com a adição de base no meio (ver tabela 3.1) e que a reação de oxidação tem forte dependência da pressão de O₂ no meio reacional (Figura 3.16).¹⁶

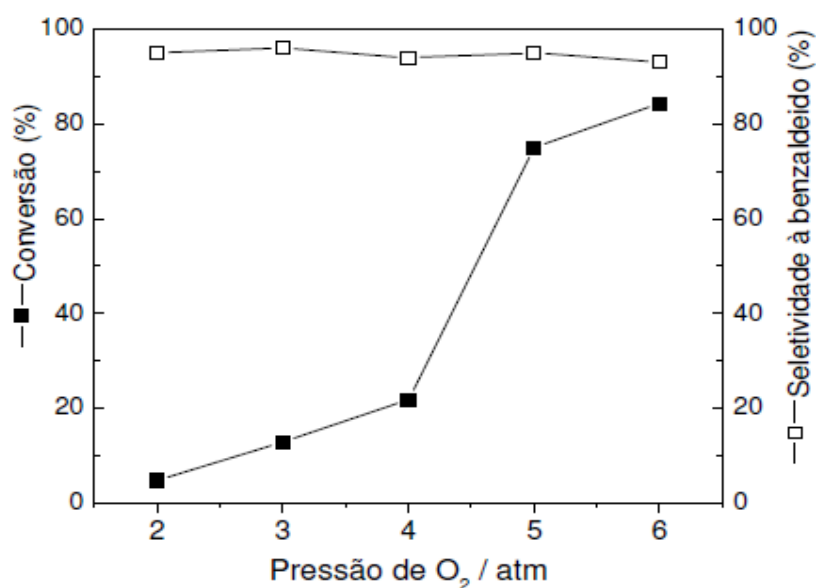
Tabela 3.1: Oxidação do álcool benzílico empregando catalisador a base de Au.

Entrada	Substrato	Pressão de O ₂ (atm)	Conversão (%)	Seletividade (%)
1 ^a	Álcool Benzílico	-	0,0	0
2 ^b	Álcool Benzílico	5	2,2	99
3	Álcool Benzílico	5	75	95
4	Álcool Benzílico	6	84	95

Condições reacionais: 100 °C, 6 horas de reação, Solvente tolueno. ^aBorbulhando O₂, base K₂CO₃; ^bSem Base.

Fonte: Referência 16.

Figura 3.16: Conversão e seletividade do álcool e função da pressão de reação empregando-se o catalisador a base de Au.

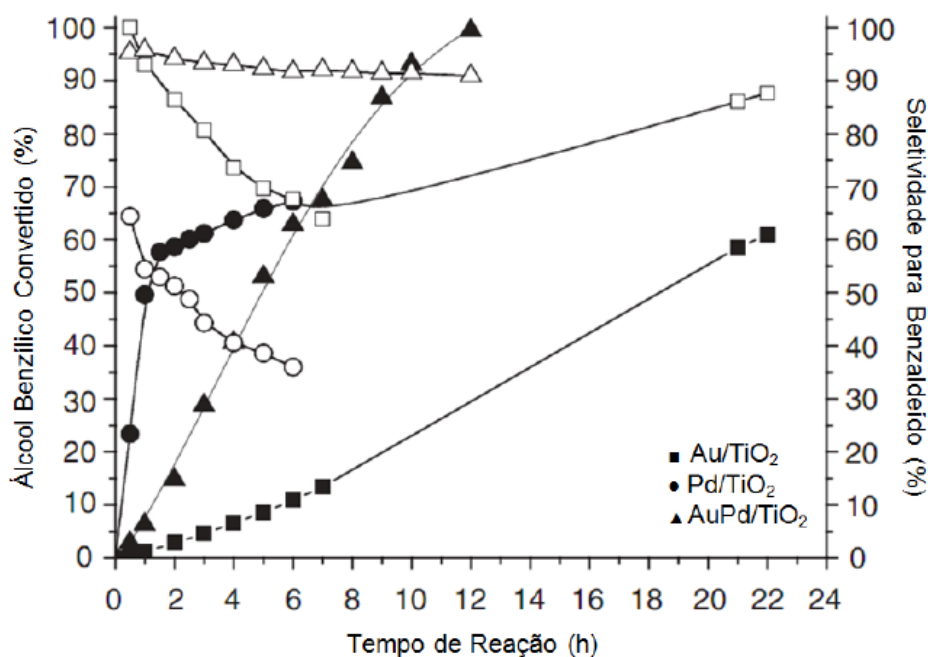


Fonte: Referência 16.

Contudo observou que o uso de base em um sistema em que se usa sílica como suporte, isso pode levar a corrosão desse material e uma mudança na morfologia do suporte, podendo ocorrer a aglomeração das partículas de ouro no sólido diminuindo sua atividade e dificultando seu respectivo reuso.

Em outros estudos recentes, observou-se que o uso de base se torna dispensável na catálise bimetálica AuPd. O sinergismo entre Au e Pd são mais ativos e seletivos para reações de oxidação do que para catalisadores monometálicos (ver figura 3.17).

Figura 3.17: Conversão do álcool benzílico e seletividade em função do tempo para catalisadores de Au, Pd e AuPd.



Fonte: Referência 13.

O efeito da temperatura sobre a oxidação do álcool benzílico foi investigado por Miedziak e colaboradores.²¹ Na tabela 3.2 temos conversão do álcool em função da temperatura de reação. Na figura 3.18 é apresentada a seletividade desta reação em função do tempo de reação e conversão do álcool benzílico em função de sua seletividade. O grupo percebeu que a conversão aumenta com a temperatura e a seletividade em termos de benzaldeído diminui, porém aumenta em termos da formação de ácido benzóico.

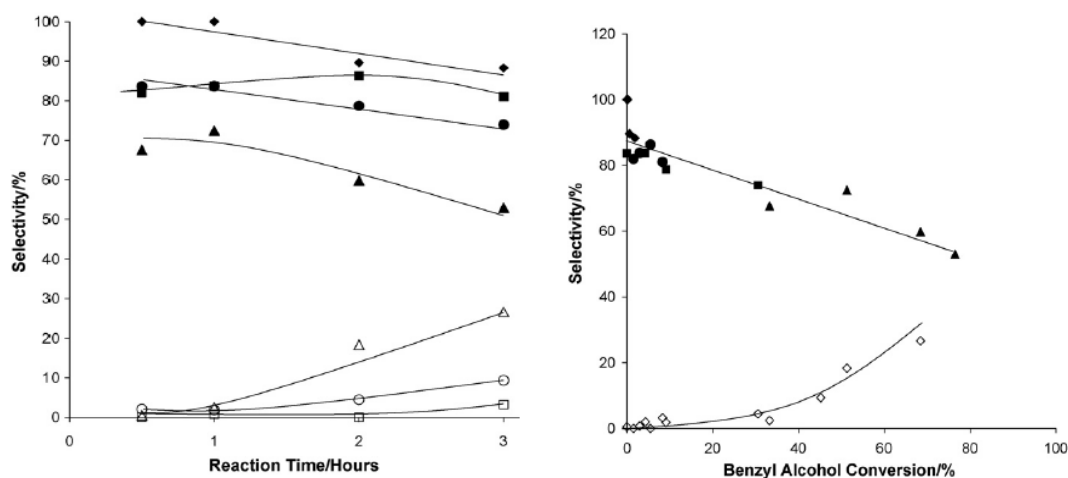
Tabela 3.2: Conversão de álcool benzílico após 0,5 horas de reação.

Temperatura (°C)	Conversão
100	0,19
120	1,5
140	4,3
160	33,2

Reação com 2,5% PdAu/TiO₂, com 10 bar de O₂.

Fonte: Adaptada da referência 21.

Figura 3.18: Seletividade em função do tempo.



A Seletividade para benzaldeído (símbolos fechados), ácido benzóico (símbolos abertos). 100°C (◆), 120°C (■), 140°C (●) e 160°C (▲); 25 mg de catalisador 2,5% Au/TiO₂, 40 mL de álcool benzílico, 10 bar de O₂.

Fonte: Referência 21.

3.6 Nanopartículas de Ouro Suportadas em Sílica como Sistema Catalítico

Nanopartículas de ouro (AuNP) suportadas em sílica mesoporosa têm despertado grande interesse na área de catálise¹². A atividade catalítica desses sistemas está fortemente relacionada ao tamanho e forma das nanopartículas dispersas na matriz de sílica, bem como a maneira com que tais partículas estão distribuídas nessa matriz.¹⁴

Uma das dificuldades em preparar tais catalisadores é a dificuldade em controlar o tamanho e a dispersão das AuNPs na superfície da sílica, sendo que tais nanopartículas podem se encontrar tanto na superfícies das partículas de sílica quanto incorporadas na matriz de óxido.¹⁵

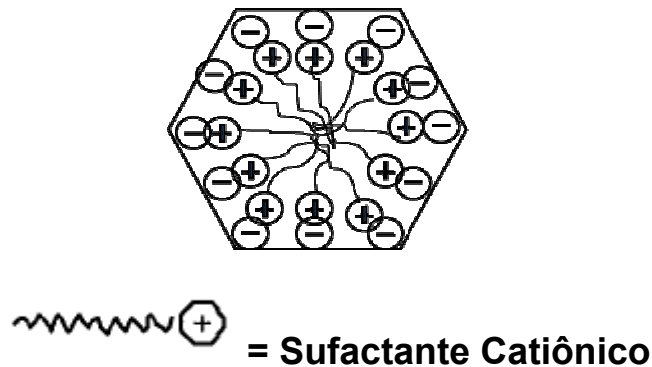
Em particular, a estrutura de sílica do tipo MCM-41 consiste de uma matriz hexagonal de canais unidimensionais de mesoporos uniformes, com diâmetros de poro na faixa de 25 a 100 Å¹⁷. A descoberta desse material altamente ordenado foi creditada a pesquisadores da Corporação Mobil em 1992.¹⁷ Após sua descoberta, não faltaram esforços em obter um maior controle da preparação de sílicas mesoporosas, buscando-se um elevado controle do tamanho e morfologia dos poros a serem formados.¹⁷

Materiais mesoporosos sintetizados com uso de tensoativos catiônicos tem as mesmas características estruturais daqueles que apresentam intercalação iônica, servem como uma espécie de hóspede dentro da estrutura.¹⁷

Neste caso, os grupos silanoxi (SiO^-) correspondem aos ânions da superfície, enquanto o cátion surfactante, nesse caso do hexadeciltrimetilamônio (CTA^+ , Figura 3.19), estão organizados na forma de uma estrutura micelar cilíndrica. Essa interação coulômbica fraca pode ser facilmente rompida ou substituída por outros cátions por troca iônica (eq. 3.15).¹⁷ Esse tipo de reação de troca iônica é comumente realizado em zeólitas com poros de diâmetro próximos a 10 Å.

Essa estratégia pode ser empregada, por exemplo, na geração de nanopartículas metálicas no interior dos poros, adotando o próprio poro como “templete” no controlo do tamanho da nanopartícula (ver figura 3.20).

Figura 3.19: Representação esquemática de um mesoporo.

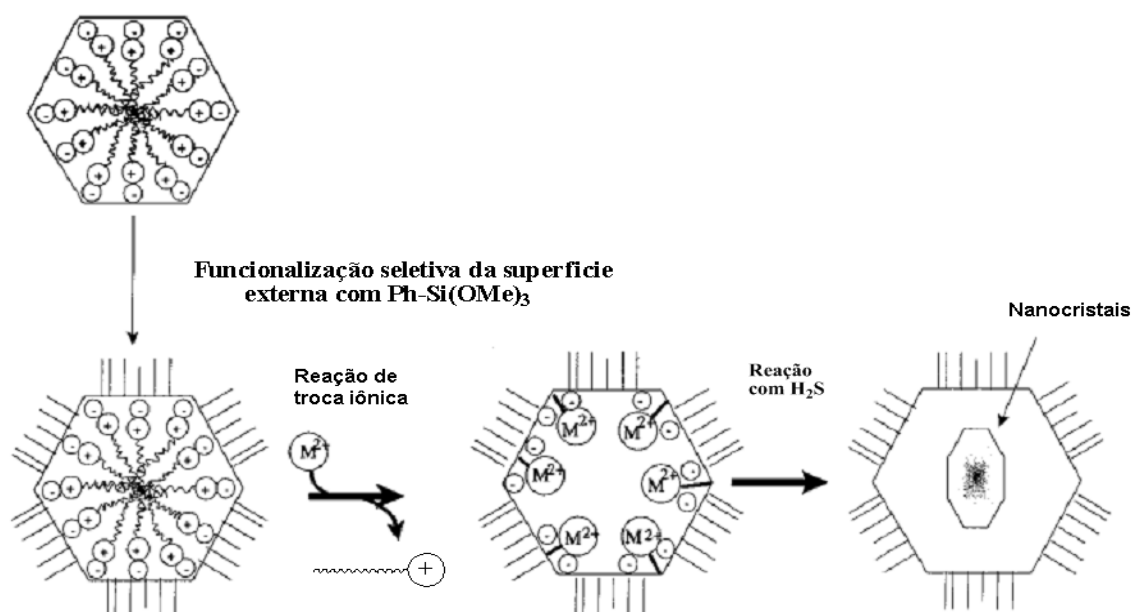


Fonte: Referência 17.



Fonte: Referência 17.

Figura 3.20: Obtenção dos nanocristais

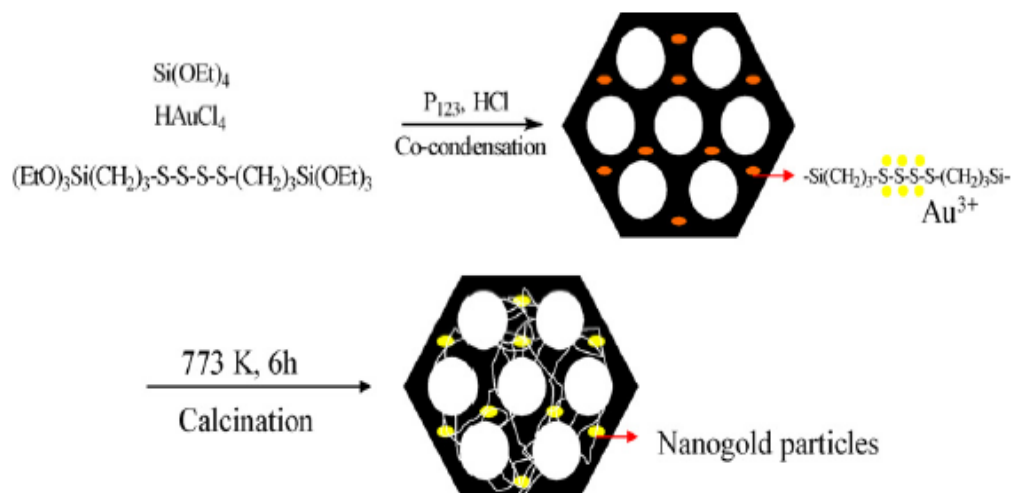


Fonte: Referência 17.

As estruturas mesoporosas tais como (MCM-41 e SBA-15) apresentam canais regulares e alta área de superfície, parecem ser ideais para formação de nanopartículas. É por essas e outras questões que receberam muita atenção nos últimos anos.¹⁸ A literatura relata que o ouro tem maior seletividade e apresenta ser menos propenso à lixiviação.¹⁸

O ouro pode estar dentro ou fora dos canais do material empregado como suporte, pode estar simplesmente nas paredes da sílica mesoporosa diversos grupos preparam as AuNP utilizando grupos funcionais nas paredes da sílica para ancorar HAuCl₄. A funcionalização da sílica serve para prender o ouro na superfície, pois sabe-se que o ouro é móvel na superfície da sílica. Esse método foi utilizado por Juncheng Hu e colaboradores em 2007, onde foi utilizado tioéter para funcionalização do grupo nas paredes da sílica mesoporosa para introduzir HAuCl₄, assim como mostrado na figura 3.21. O tetraetilortosilicato (TEOS) e 1,4-bis (trietoxissilil) tetrasulfide propano sofre uma co-condensação formando o grupo trioéter esse sendo eficaz na ancoragem de HAuCl₄. Depois que HAuCl₄ foi introduzido o material foi calcinado para reduzir o ouro e remover a parte orgânica do material produzido.¹⁹

Figura 3.21: Ancoragem das nanopartículas nas paredes da sílica

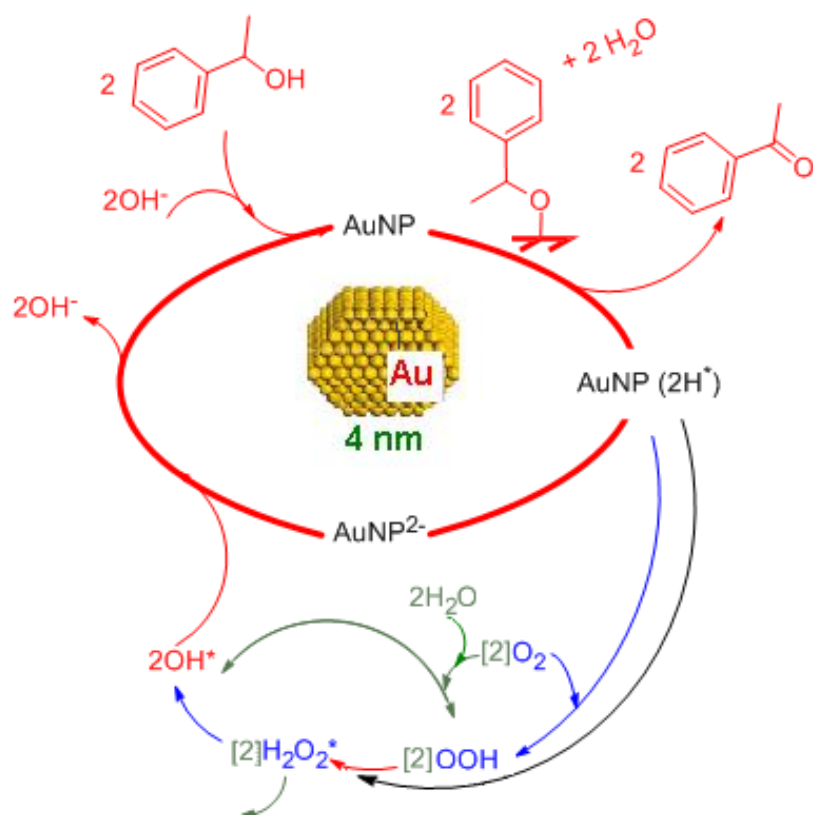


Fonte: Referência 19.

Este catalisador teve um excelente desempenho frente a reação de oxidação do álcool benzílico, sendo bastante seletivo a benzaldeído como produto principal da reação. Além de ser um catalisador bem seletivo na oxidação o mesmo pode ser reciclado em até três vezes sem perda significativa de sua atividade.¹⁹

Embora ainda muito em debate sobre o possível mecanismo do ouro na oxidação álcoois, segundo Cheng Shang e Zhi-Pan Liu, a reação aeróbica pode ser decomposta em quatro etapas principais seguindo o mecanismo de Laugmuir-Hinshelwood. (i) A adsorção de reagentes (álcool, O_2), (ii) e (iii) quebra do vínculo da hidroxila (OH) e a quebra da ligação R-C-H do álcool e finalmente, (iv) a remoção de H por O_2 ou seus derivados. O mecanismo foi feito para oxidação do 1-feniletanol. (Figura 3.22)

Figura 3.22: Ciclo catalítico do ouro



Fonte: Adaptada da referência 20.

Embora o ouro tenha pouca capacidade de ligação covalente, devido à sua saturação eletrônica em subnível d, e consenquêntemente a alta polarizabilidade, ele pode atuar como doador de elétrons com boa ligação com o adsorvato eletronegativo (similar a transição de outros metais).²⁰ Este efeito é utilizado para melhorar a adsorção de O₂ em nanopartículas de ouro.

REFERÊNCIAS

- [1] Solomons & Fryhle; Química Orgânica; 8 ed; Rio de Janeiro; **Editora LTC**; v. 1, p. 519, 2004.
- [2] Hunsen, H. Pyridinium chlorochromate catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones with periodic acid. **Tetrahedron Letters**. v.46, p.1651-1653, 2005.
- [3] http://www.merck-chemicals.com/spain/piridinio-clorocromato/MDA_CHEM-818189/p_qE2b.s1L070AAAEWe.EfVhTI, Acessado em 01/06/2011.
- [3] Allinger, N, L; Cava, M, P; Jongh, D, C; Johnson, C, R; Lebel, N, A; Stevens, C, L. Química Orgânica; 2 ed; Rio de Janeiro; **Editora LTC**; p.406-408 e 869-870, 1976.
- [4] Hasan, M; Musanwir, M; Davey, P, N; Kozhevnikov, I, V. Oxidation of primary alcohols to aldehydes with oxygen catalysed by tetra-*n* propylammonium perruthenate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.180, p.77-84, 2002.
- [5] Naik, R; Nizam, A; Siddekha, A; Pasha, M, A; R. Naik et al, An efficient sonochemical oxidation of benzyl alcohols into benzaldehydes by FeCl₃/HNO₃ in acetone, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.18, p. 1124–1127, 2011.
- [6] Juncheng, H; C, Lifang; Z, Kake; S, Andreas; R, Ryan. Aerobic oxidation of alcohols catalyzed by gold nano-particles confined in the walls of mesoporous silica. **Catalysis Today**, v. 122. p,277-283, 2007.
- [7] Blackburn, T, F; J. Schwartz; Homogeneous Catalytic Oxidation of Secondary Alcohols to Ketones by Molecular Oxygen under Mild Conditions, **J. Chem. Soc., Chem. Commun**, p.157-158, 1977.
- [8] Chen, Y; Lima, H; Tang, Q; Gao, Y; Sun, T; Yan, Q; Yang, Y. Solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd monometallic and Au–Pd bimetallic catalysts supported on SBA-16 mesoporous molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**. v.380, p.55-65, 2010.
- [9] DULLIUS, J. E. L; **Reações de Oxidação de Álcoois e Olefinas Promovidas por Complexos de Metais de Transição Imobilizados em Líquidos Iônicos Fluorados**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2002.
- [10] Carrijo C. M. R; Romero. R. J; Oxidações Catalíticas e Eletrocatalíticas de Substratos Orgânicos, O Cério como oxidante; **Química Nova**. v.23, Nº2. p.331-337, 2000.

- [11] Lee, C. B; Zhu, H; Zhang, Z; Overbury, S, H; Dai, S; **Microporous and Mesoporous Materials** v. 70, p. 71-80, 2004.
- [12] Abad, A; Corma A; García, H; Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism. **Chemistry A European Journal**, v.14, p. 212-222, 2008.
- [13] Silva, T, A; **Desenvolvimento de Nanocatalisadores Bimetálicos de Ouro e Paládio para Oxidação Seletiva de Álcoois**; Instituto de Química da Universidade de São Paulo; Dissertação de Mestrado; São Paulo, 2011.
- [14] Haruta, M; Size- and support-dependency in the catalysis of gold; **Catalysis Today**; v. 36; p. 153-166, 1997.
- [15] Zhen, Ma; Dai Sheng; Development of Novel Supported Gold Catalysts: A Materials Perspective; **Nano Res**, v. 4(1), p. 3–32, 2011.
- [16] Oliveira, R, L; **Nanocatalisadores de ouro: Preparação, Caracterização e Desempenho Catalítico**; Instituto de Química da Universidade de São Paulo; Dissertação de Mestrado; São Paulo, 2009.
- [17] Zongtao, Z; Sheng D; Xudong F; Douglas A, B; Stephen J. P; Yen W. Controlled Synthesis of CdS Nanoparticles inside Ordered Mesoporous Silica Using Ion-Exchange Reaction. **The Journal Physical Chemistry**, v. 105, nº 29, p. 6755-6758, 2001.
- [18] Ma, C, Y; Dou, B, J; Li, J, J; Cheng, J; Hu, Q; Hao, Z, P; Qiao, S, Z; Catalytic oxidation of benzyl alcohol on Au or Au–Pd nanoparticles confined in mesoporous silica; **Applien Catalysis B: Environmental**, v.92; p.202-208, 2009.
- [19] Hu, J; Chen, L; Zhu, K; Suchopar, A; Richards, R; Aerobic oxidation of alcohols catalyzed by gold nano-particles confined in the walls of mesoporous silica; **Catalysis Today**; v.122, p. 277–283, 2007.
- [20] Shang, C; Liu, Z, P; Origin and Activity of Gold Nanoparticles as Aerobic Oxidation Catalysts in Aqueous Solution; **J. Am. Chem. Soc**, v. 133, p. 9938-9947, 2011.
- [21] P.J. Miedziak, et al; Oxidation of benzyl alcohol using supported gold–palladium nanoparticles, **Catalysis. Today** (2010), doi:10.1016/j.cattod.2010.02.051

[22] Smith, Michael B.; March, Jerry, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (6 ed.), Editora **Wiley-Interscience**, ISBN 0-471-72091-7, 2001.

4 Parte Experimental

4.1 Considerações iniciais

Os experimentos de síntese e reação dos catalisadores estudados neste trabalho foram realizados no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL). A parte referente à caracterização dos catalisadores por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE, Recife, PE).

4.2 Materiais, reagentes e equipamentos utilizados

Neste trabalho foi utilizado os seguintes reagentes, com respectivos graus de pureza e procedência, ver Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Reagentes e solventes empregados nesse trabalho.

Reagentes e solventes	Pureza	Origem
Ácido tetracloroaurico triidratado $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.9%	SIGMA - ALDRICH
Brometo de hexadecil trimetilamônio (CTAB), $\text{CH}_3(\text{H}_2\text{C})_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	99+%	ACROS ORGANICS
Tetraetilortossilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	95%	ACROS ORGANICS
Água deionizada	-----	SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE ÁGUA DIRECT – Q3 MILLIPORE
Hidróxido de Sódio (NaOH)	98%	Dinâmica
Álcool Benzílico P.A ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$)	99%	Vetec

Fonte: Autor, 2011.

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando vidrarias básicas como balões volumétricos, bastão de vidro, pipetas e béquer, entre outros. A Tabela 4.2 revela os materiais utilizados para a síntese do catalisador e oxidação do álcool.

Tabela 4.2: Matérias utilizadas para síntese do catalisador e oxidação do álcool.

Material	Origem
Béquer de PTFE	Fisatom
Termômetro de vidro	INCOTERM
Balão Schlenck	SIGMA ALDRICH
Proveta	SATELIT
Agitador mecânico	IKA RW 20 n
Agitador magnético	IKA RH basic KT/C
Reator Inox	----
Estufa	BIOPAR
Mufla	EDG EQUIPAMENTOS

Fonte: Autor, 2011.

Os equipamentos, utilizados para as análises e local onde foram realizadas as caracterizações dos catalisadores e reações com álcool estão descritas logo abaixo, ver tabela 4.3.

Tabela 4.3: Equipamentos, análises e locais de origem empregados para as caracterizações dos catalisadores e reações com álcool.

Análise	Equipamento	origem
UV	Espectrofotômetro modelo VARIAN Cary 50	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
IV	Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) modelo Varian 660 IR	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
CG	GC – 2010 Plus Shimadzu	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
BET	Quantachrome Chembet – 300 de fisorção Autosorb – 1C	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química

TGA	Shimadzu TGA-50	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Quanta 200 FEG	CETENE
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI de 200kV, modelo Morgani 268D	CETENE
TPD-NH₃	Dinâmico Quantachrome Autosorb-1C	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química

Fonte: Autor, 2011.

4.2.1 Preparo das Soluções Reagentes

A solução estoque de ouro (1,0% p/v) é preparada dissolvendo-se 1,0 g do ácido tetracloáurico tri-hidratado, usado como precursor metálico como fonte de ouro, em água deionizada, atingindo-se um volume final de solução de 100,0 mL.

A solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2,0 mol L⁻¹ foi obtida a partir da dissolução de 8,0 g de NaOH em água deionizada, atingindo-se um volume final de solução de 100,0 mL.

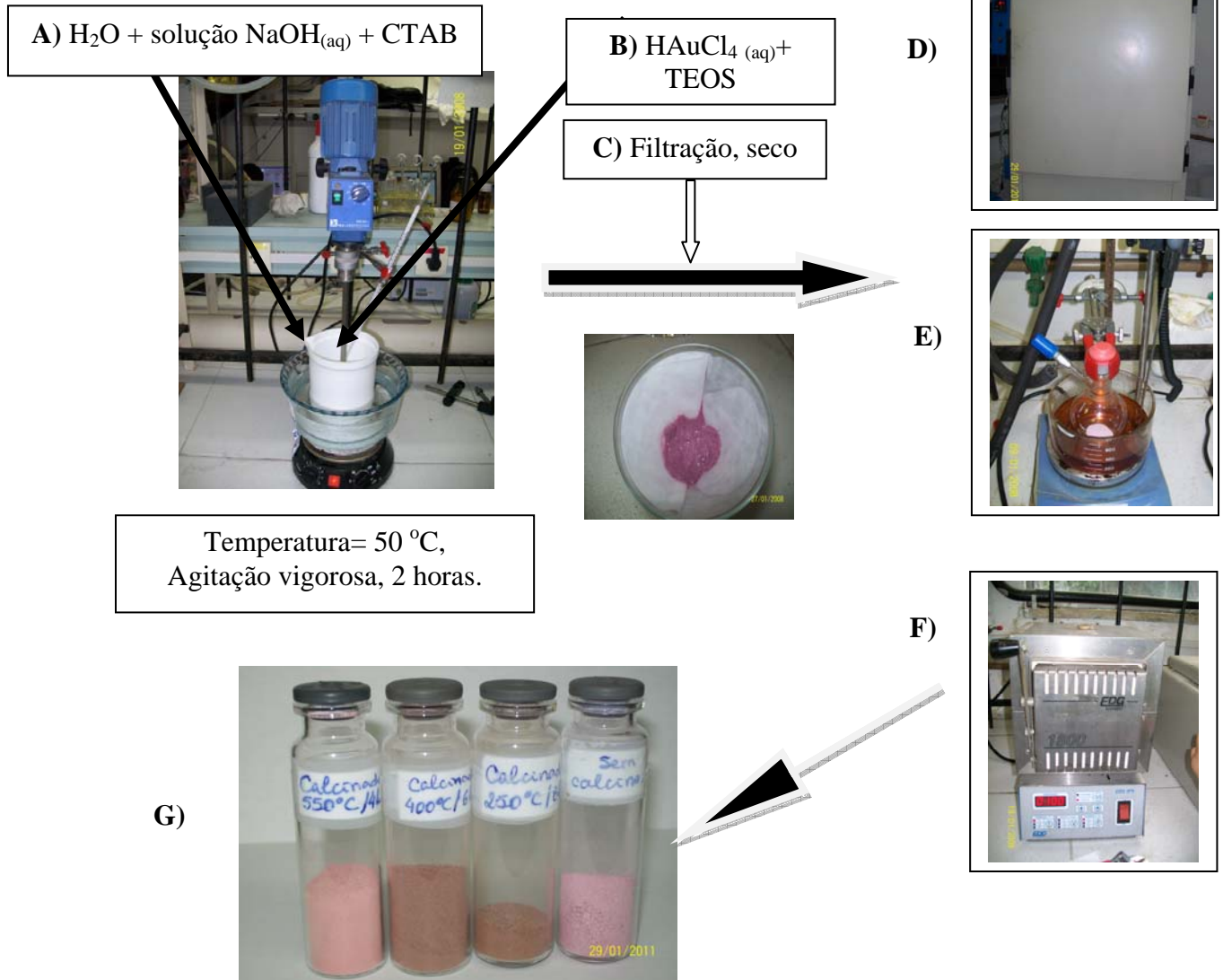
4.3. Síntese dos Catalisadores

A síntese das nanopartículas de ouro incorporadas em sílica do tipo MCM-41, foi adaptada de Brian e colaboradores¹.

Foram colocados aproximadamente 600 mL de água destilada em um Béquer em teflon (PTFE). O sistema foi submetido a aquecimento com agitação a temperatura de 50 °C. Foram adicionados 6,0 mL de NaOH 2,0 mol L⁻¹ e 0,4902 g de CTAB. Após 15 minutos, foram adicionado 12 mL da solução de HAuCl₄.3H₂O (1%). Após homogeneização da solução foram adicionados 3,0 mL de TEOS (95%), com o auxílio de uma seringa de vidro. Depois da adição do TEOS, a temperatura do sistema foi mantida a 50 °C durante 2 horas. O produto da reação foi isolado por filtração, lavado com água deionizada até a neutralização (pH da água residual igual

ao da água de lavagem). Secou-se o sólido de coloração roxo-vermelhada em estufa à 80 °C por 24 horas. Em seguida é colocado em um sistema a vácuo sob aquecimento a temperatura de 120 °C. A remoção do surfactante da amostra foi realizada por calcinação a diferentes temperaturas: 550, 400 e 250 °C por 4, 6 e 8 horas, respectivamente, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme mostrado no Esquema 4.1.

Esquema 4.1.



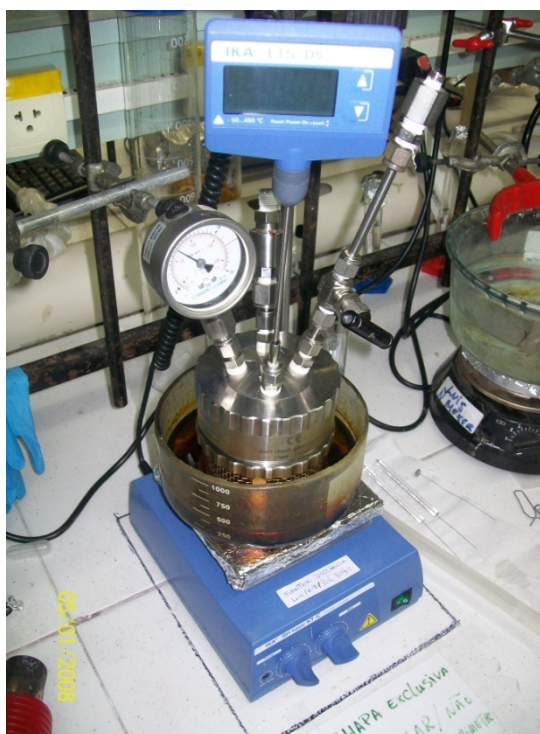
Fonte: Autor, 2011

4.4. Oxidação do álcool Benzílico

O substrato álcool benzílico foi testado nesse estudo devido apresentar alta reatividade e produtos de fácil identificação, servindo como modelo para reações posteriores para oxidações de alcoóis primários.

Foram adicionados 10 mL de álcool benzílico e 50 ou 200 mg de catalisador ao reator. Em seguida, foi realizado um rápido vácuo no sistema e colocado oxigênio sob pressão de 5 bar no interior do reator. O reator foi colocado sob aquecimento até 160 °C, (Figura 4.1). Depois de atingir essa temperatura foi marcado o início da reação de oxidação. Foram feitas reações de 3, 12 e 24 horas.

Figura 4.1: Sistema para reação de oxidação



Fonte: Autor, 2011.

Ao término da reação, o reator foi resfriado a temperatura ambiente, depressurizado e então o catalisador foi separado por centrifugação. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa para sua identificação e determinação de seus respectivos rendimentos.

4.5 Técnicas de caracterização do catalisador e dos produtos da reação de oxidação

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, como, Espectroscopia na Região do Infravermelho e ultravioleta e visível (UV-Vis), Análise térmica TGA/DTA, Método de Adsorção de Nitrogênio, Temperatura Programada de Dessorção de NH₃ (TPD de NH₃), Espectroscopia no Infravermelho – Adsorção de Piridina, Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, bem como de Transmissão, e Cromatografia gasosa.

4.5.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de adsorção na região do infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), usando como método KBr como agente dispersante.

4.5.2. Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

As análises de espectroscopia por absorção no ultravioleta e visível dos sólidos (catalisadores) foram realizadas empregando-se o acessório de refletância.

4.6. Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min, numa faixa de temperatura de 25-900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.6.1 Método de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (TPD-NH₃)

As amostras foram tratadas a 90 °C durante 24 horas numa estufa para retirar a umidade da amostra, em seguida 200 mg da amostra foram acondicionados a um pré-tratamento a 200 °C por uma hora sob fluxo de nitrogênio gasoso. Esse procedimento teve a finalidade de retirar vestígios de umidade adsorvida na amostra. Em seguida, a amostra foi resfriada até 80 °C sob fluxo de nitrogênio. Logo após, deu-se o início a injeção de amônia sob um fluxo de 80 cm³/min durante 20

minutos, seguido da purga utilizando como gás de arraste o nitrogênio por 30 minutos. Depois foi aquecida de 80 a 900 °C com taxa de aquecimento de 15 °C/min sob fluxo de nitrogênio.

4.7. Espectroscopia no infravermelho de piridina adsorvida

Foi utilizado cerca de 1% do material catalítico obtido, em relação à massa de KBr previamente seco e armazenado em dessecador. O mesmo foi triturado em almofariz de Agata e em seguida homogeneizado com catalisador em questão, a mistura então foi levemente compactada no recipiente de alumina do acessório. Logo em seguida, foi registrado o espectro a temperatura de 25 °C, depois foi adicionado aproximadamente 10 µL de piridina líquida em capela, após a adição foi registrado novos espectros nas temperaturas de 25 °C, 100 °C, 200 °C e 300 °C. A região espectral de interesse é entre 1300-1700 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹.

4.8. Difração de Raios-X

O espectro de difração de raios-x do sólido AuNP/SiO₂, calcinado a 550 °C por 4 h foi obtido colocando-se, em torno de 300 mg da amostra dentro do porta amostra, onde foi iniciado a análise com ângulo inicial de $\theta=5$ e final de $\theta=100$ com variação de 2 °/min.

4.9. Microscopia Eletrônica

Microscópios eletrônicos possibilitam a aquisição de imagens com resolução muito superior aos microscópios ópticos comuns. As duas principais técnicas são:

4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscópio eletrônico de varredura fabricado pela FEI, Quanta 200 FEG:²

- Três modos de vácuo (alto vácuo: < 6e-4 Pa, baixo vácuo: 10 a 130 Pa e modo ambiental: 10 a 4000 Pa).
- 2. Tensão entre 200V e 30 kV.

- 3. Magnificação entre 20 e 400.000 vezes.
- 4. Detectores: Everhardt-Thornley SED, Low-vacuum SED (LFD), Solid-state BSED.
- 5. Acessórios: espectrômetro de dispersão de energia (EDS), controle de aquecimento da amostra até 1500 °C, controle de resfriamento da amostra de -25 a 100 °C e modo STEM.

As amostras foram preparadas, sendo metalizadas com ouro.

4.11. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas através de um Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI de 200kV, modelo MORGAGNI.²

- Voltagem de aceleração desde 40 até 100 kV.
- 2. Resolução de ponto de 0,45 nm.
- 3. Resolução de linha de 0.34 nm.
- 4. Magnificação de até 180.000x.
- 5. Câmera CCD.

As amostras foram preparadas colocando-se uma película da dispersão coloidal aquosa em uma grade de cobre (200 mesh), recoberto com filme de carbono, com no mínimo 24 h de antecedência antes da análise e mantidas no dessecador.

Quando necessário, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram tratadas com o programa *Sigma Scan* para a obtenção de um histograma de tamanho de partículas, com média de 300 contagens.

4.12. Cromatografia gasosa

Foi utilizado um cromatógrafo a gás, GC – 2010 Plus Shimadzu. O método de análise foi desenvolvido utilizando uma coluna cromatográfica capilar Stabilwax

de fase polar de polietilenoglicol (PEG) com 5,9 m de comprimento 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme. A programação de temperatura foi de 60 °C até 240 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min, permanecendo por 2 minutos. O gás de arraste empregado foi H_2 com fluxo de 1,0 mL/min razão de split 1:120, temperatura do injetor e detector foram de 250 °C.

As amostras foram preparadas em um balão volumétrico de 1 mL, pesando-se 0,07 mg de fenol este foi utilizado como padrão interno e 0,07 mg da amostra completada com THF que foi usado como solvente. As amostras foram levadas ao vortex para serem agitadas. Foi injetado um volume de 1 μL da amostra no cromatógrafo para análise.

REFERÊNCIAS

[1] Brian G. Trewyn, Igor I. Slowing, Supratim Giri, Hung-Ting Chen, and Victor S.-Y. Lin; Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release, **Acc. Chem. Res.** v.40, p.846-853, 2007.

[2] www.cetene.gov.br, acessado em 09/07/2011.

5 Resultados e Discussões

5.1 Introdução

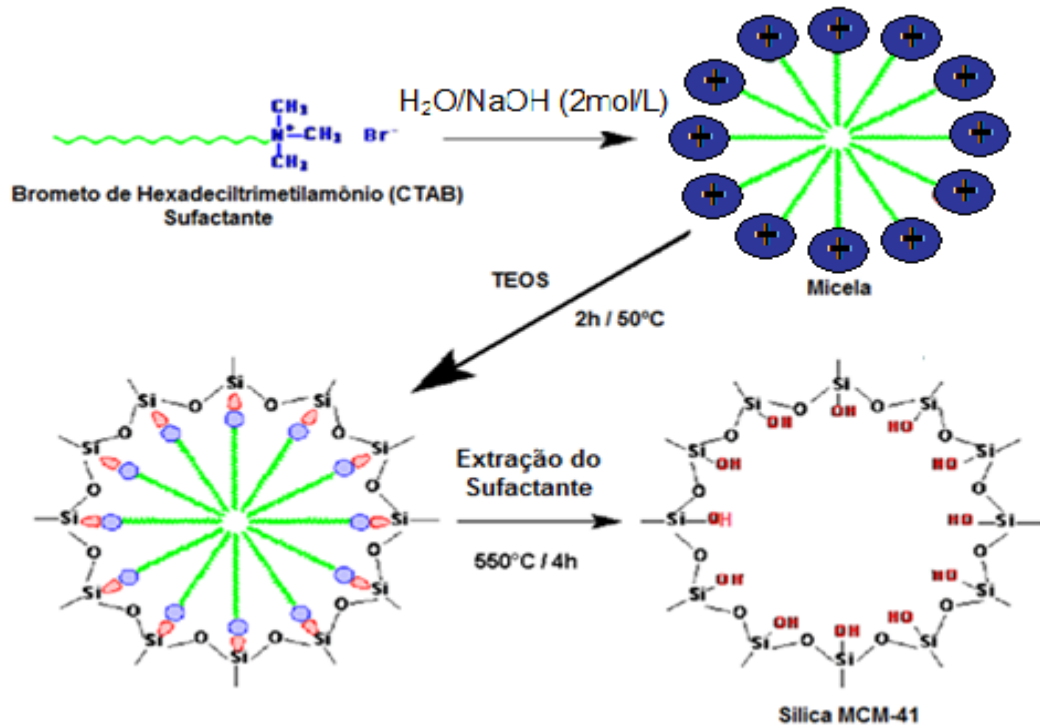
Para o desenvolvimento de catalisadores de maior eficiência é imprescindível a utilização dos suportes, tal como sílica, para nanopartículas metálicas. Por exemplo, AuNP/SiO₂ é normalmente um sistema catalítico com uma elevada área superficial, estabilidade térmica, mecânica com não-redutibilidade e apresenta uma boa atividade em reações de oxidação.³ Contudo, há uma ampla possibilidade de trabalhos que podem ser realizados que levem a obtenção de novos materiais a base de AuNP/SiO₂ ativos na oxidação de álcoois, pois dependendo da complexidade do substrato alcoólico, diferentes respostas podem ser obtidas em termos de conversão, rendimento e seletividade de reação.³

5.2 Síntese do Sistema Catalítico

Um novo sistema nanoestruturado a base de nanopartículas de ouro (AuNP) ancoradas em sílica mesoporosa (MCM-41) foi elaborado via método sol-gel, usando tetraetil-ortossilicato (TEOS) como fonte de sílica, brometo de hexadecil trimetilamônio (CTAB) como *template* e ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) como fonte de ouro. O Esquema 5.1 ilustra, de maneira geral, o processo de formação da matriz de sílica, bem como da geração dos mesoporos.

A hidrólise do TEOS e a redução do ouro ocorrem em meio básico, levando a formação de um sólido roxo-vermelhado ao final da reação que é recuperado e em seguida calcinado a diferentes temperaturas e tempos, conforme indicado item 4.3. A Figura 5.1 mostra o aspecto do sólido obtido logo após recuperação e posterior calcinação a diferentes temperaturas.

Esquema 5.1:



Fonte: Autor, 2011.

Figura 5.1: Aspecto geral do sólido obtido após isolamento e calcinação a diferentes temperaturas e tempos de reação (550 °C por 4h, 400 °C por 6h e 250 °C por 8 horas).



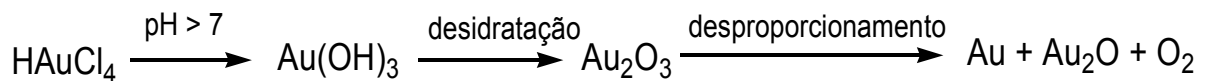
Fonte: Autor, 2011.

A ancoragem das AuNPs se deu na superfície, como veremos posteriormente a partir das imagens obtidas das amostras analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. Na preparação do material, tanto o processo de hidrólise do TEOS, para formação da estrutura de sílica, quanto a formação das AuNPs são induzidos pela adição de bases de Brønsted no meio. A fonte de ouro, o ácido tetracloroáurico,

HAuCl_4 , que sofre hidrólise levando à formação de um óxido de Au(III) instável que se desproporciona, gerando espécies de Au(0) que se aglomeram até formar as AuNPs. O Esquema 5.2 ilustra as transformações químicas que ocorrem durante o processo de geração das AuNPs desde a fonte de ouro.¹⁴

Por outro lado, em meio básico, permite que a superfície da sílica, simultaneamente formada no processo, apresente uma superfície carregada negativamente (baixo ponto isoelétrico da sílica, IEP ≈ 2).^{7,11}

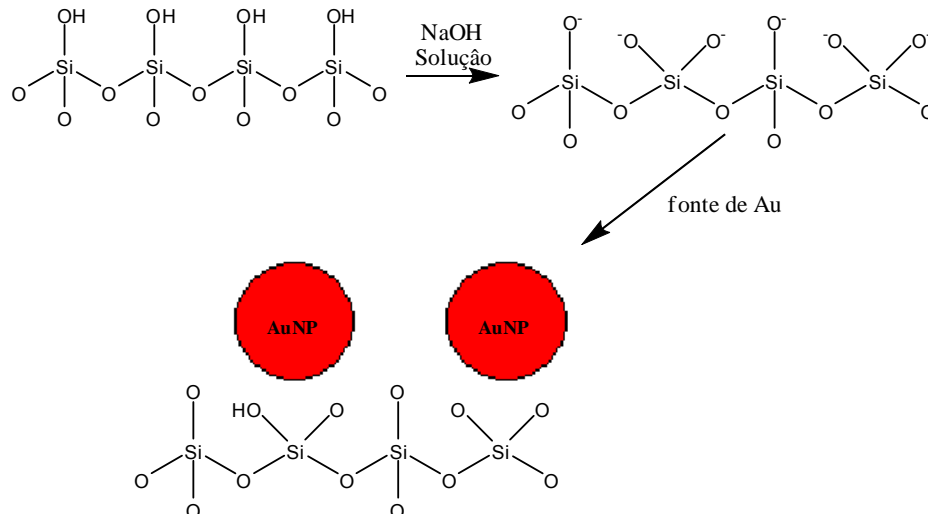
Esquema 5.2:



Fonte: Autor, 2011.

A sílica apresenta em sua composição grupos silixanos Si-O-Si em seu interior e tem uma vasta população de grupos silanóis, Si-OH, cobrindo toda a sua superfície, que de fato são a origem da acidez de Brønsted desse material.¹⁰ Por isso, em solução básica, esses grupos tendem a perder esse hidrogênio, desprotonação, deixando a superfície da sílica carregada negativamente; sendo essa superfície carregada que estabiliza e ancora as AuNPs (Figura 5.2).^{7,11}

Figura 5.2: Superfície típica da sílica com capacidade de ancorar AuNPs.



Fonte: Autor, 2011.

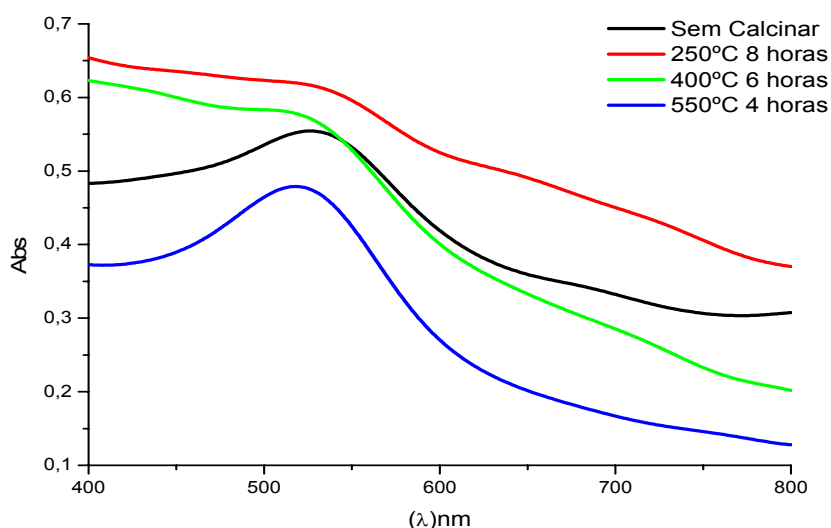
5.3 Caracterização do catalisador

Os catalisadores foram caracterizados revelando muitas de suas propriedades observadas como cor, estabilidade e reatividade. Esses parâmetros foram levados em consideração quando da seleção dos catalisadores para a reação de oxidação do álcool.

5.3.1 Espectroscopia na Região do UV-Vis

O espectro de absorção no ultravioleta visível característico das amostras sólida de AuNP/SiO₂ é mostrado na Figura 5.3. É possível verificar a banda de absorção de plásmon na superfície em torno de 520 nm típica da presença de AuNP com dimensões entre 10 a 25 nm.¹³ Esses espectros eletrônicos no UV-vis se encontram em concordância com os dados apresentados nos histogramas de distribuição de tamanho das AuNPs ancoradas na superfície da sílica (ver figura 5.7). É possível notar que a banda típica de absorção de plásmon de superfície é nítida apenas nas amostras não-calcinada e calcinada a 550 °C. Isso pode estar relacionado à formação de substâncias orgânicas derivadas de produtos gerados pela decomposição parcial do molde (*template*, CTAB).

Figura 5.3: Espectro de UV-vis característico das AuNP/SiO₂.

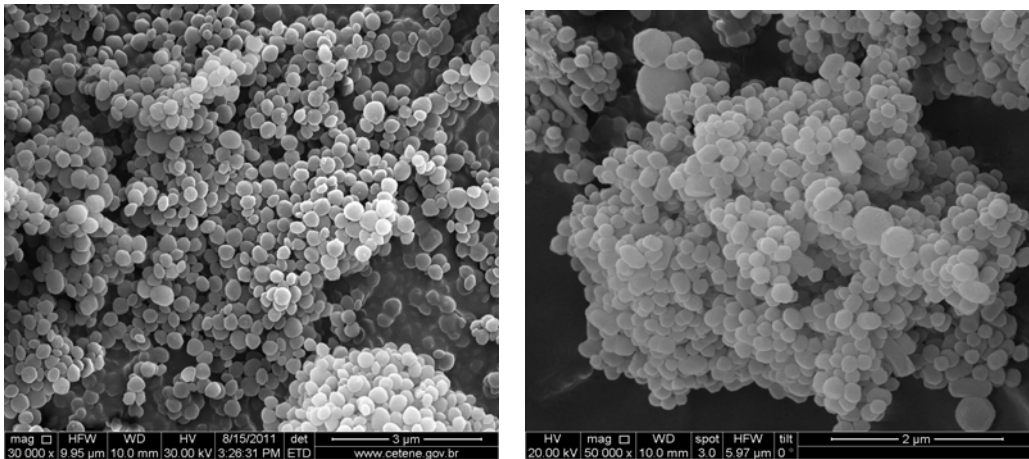


Fonte: Autor, 2011.

5.3.2 Microscopia Eletrônica

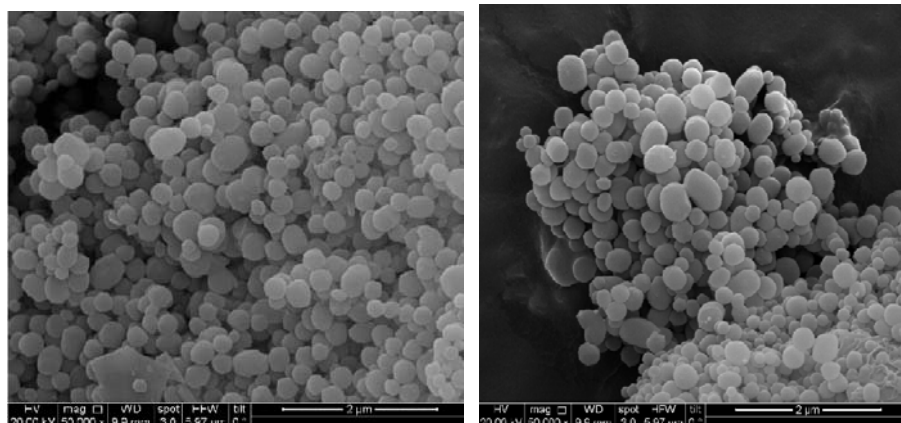
Foram obtidas micrografias de MEV e MET das amostras não-calcinada e calcinada a 550 °C (ver Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente), revelando a morfologia desses materiais. As micrografias de MEV mostram que o aspecto geral das partículas de AuNP/SiO₂, antes e após calcinação, continuam praticamente as mesmas, mostrando-se na forma de esferas, sendo algumas levemente alongadas. Tais partículas apresentam um tamanho médio de 150 ± 40 nm. Para título de comparação foi obtidas também micrografias das amostras calcinadas a 250 e 400 °C (ver Figura 5.5).

Figura 5.4: Foto do material AuNP/SiO₂ antes da calcinação (lado esquerdo) e depois da calcinação a 550 °C (lado direito).



Fonte: Cetene, autor, 2011.

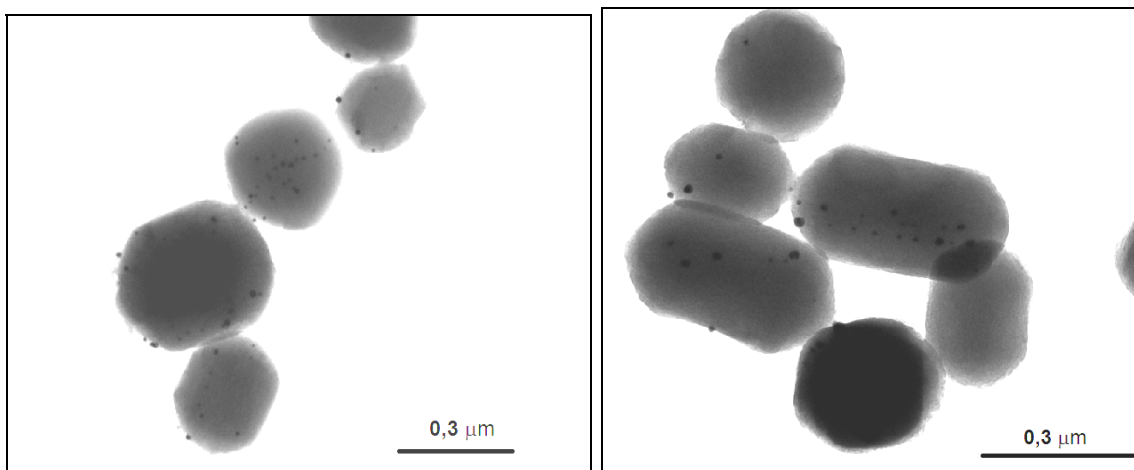
Figura 5.5: Foto do material AuNP/SiO₂ calcinada a 250°C (lado esquerdo) e calcinação a 400 °C (lado direito).



Fonte: Cetene, autor, 2011.

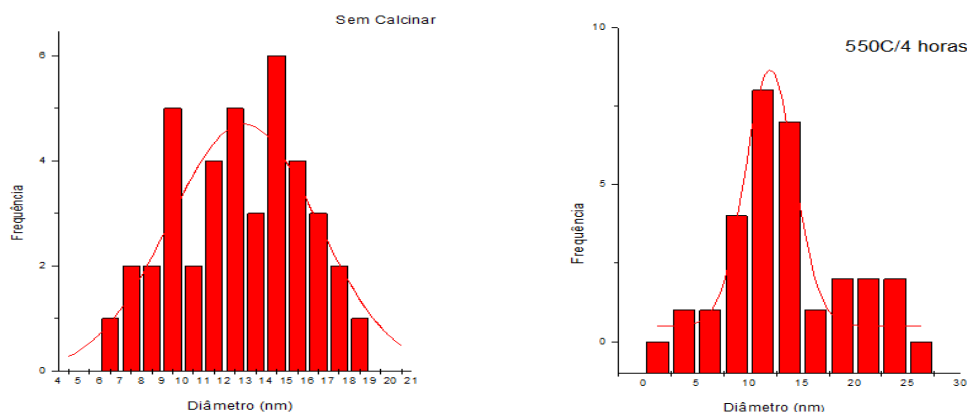
As imagens de MET (ver Figura 5.6) mostram que as AuNPs estão ancoradas na superfície das partículas de sílica de forma bem dispersa. O tamanho médio das AuNPs foi estimado com auxílio do programa Image Tool for Windows 3.0 e a construção do histograma de distribuição de tamanho foi realizado com o auxílio do software Origin 7.0. (figura 5.7). As partículas apresentam tamanho médio da ordem de 13 ± 3 nm sem calcinar e após sua calcinação tem tamanho médio de 13 ± 5 nm, elas se apresentam de forma esferoidais antes e depois da calcinação.

Figura 5.6: Micrografia das AuNP/SiO₂ sem calcinar (lado esquerdo) e calcinada a 550 °C (lado direito).



Fonte: Cetene, autor, 2011.

Figura 5.7: Histograma com a distribuição de tamanho das AuNPs ajustadas com gaussiana para o material AuNP/SiO₂ sem calcinar (lado esquerdo) e calcinada a 550 °C (lado direito).



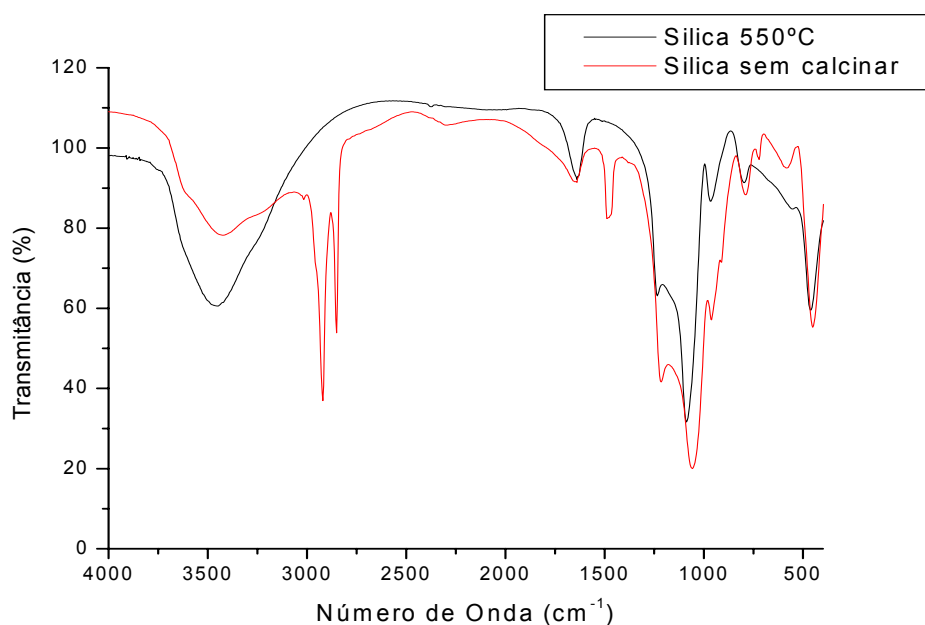
Fonte: Autor, 2011.

5.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises por infravermelho revelam os grupos funcionais característicos do material estudado. As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 mostram, respectivamente, os espectros de infravermelho da sílica do tipo MCM-41 calcinada e não-calcinada; do material AuNP/SiO₂ calcinado a 550 °C e não-calcinado; e dos materiais AuNP/SiO₂ calcinado a 250 e 400 °C.

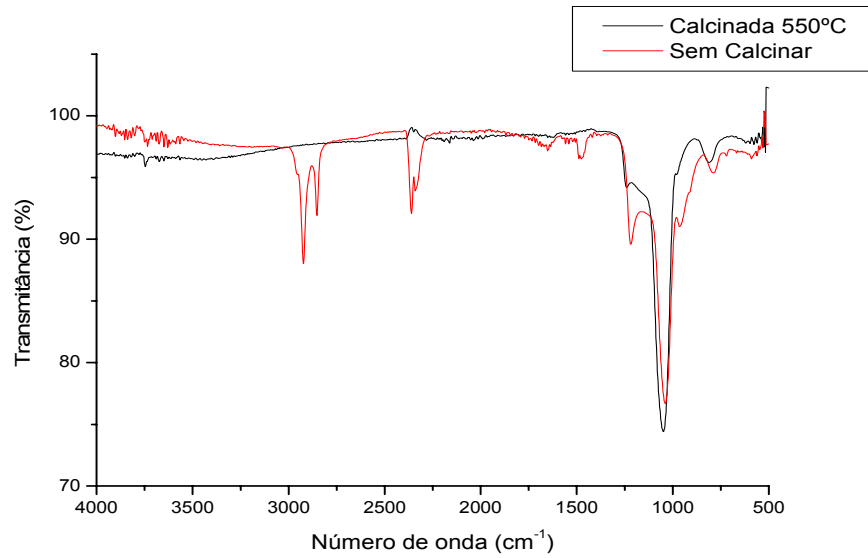
A banda larga em torno da região de 3 700 a 3 200 cm⁻¹ é atribuída a grupos silanóis (ν Si-O-H). Na região de 1 200 e 450 cm⁻¹ confirma a estrutura do esqueleto da sílica (Si-O). Em todos os materiais após calcinação, as bandas de estiramento (ν) C-H, na faixa de 2 920 a 2 850 cm⁻¹, desaparecem, indicando de forma clara que a matéria orgânica (*template*) foi removida do material.¹

Figura 5.8: Espectro de infravermelho da Sílica calcinada a 550 °C e não calcinado.



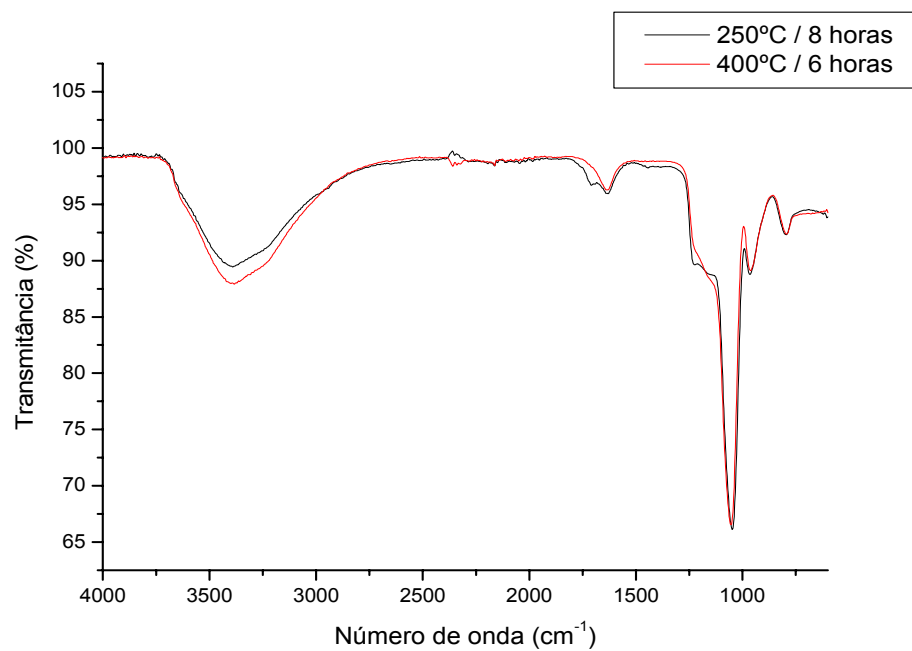
Fonte: Autor, 2011.

Figura 5.9: Espectro de infravermelho do material AuNP/SiO₂ calcinado a 550°C e não calcinado.



Fonte: Autor, 2011.

Figura 5.10: Espectro de infravermelho do material AuNP/SiO₂ calcinado a 250 e 400 °C entre 8 e 6 horas, respectivamente.



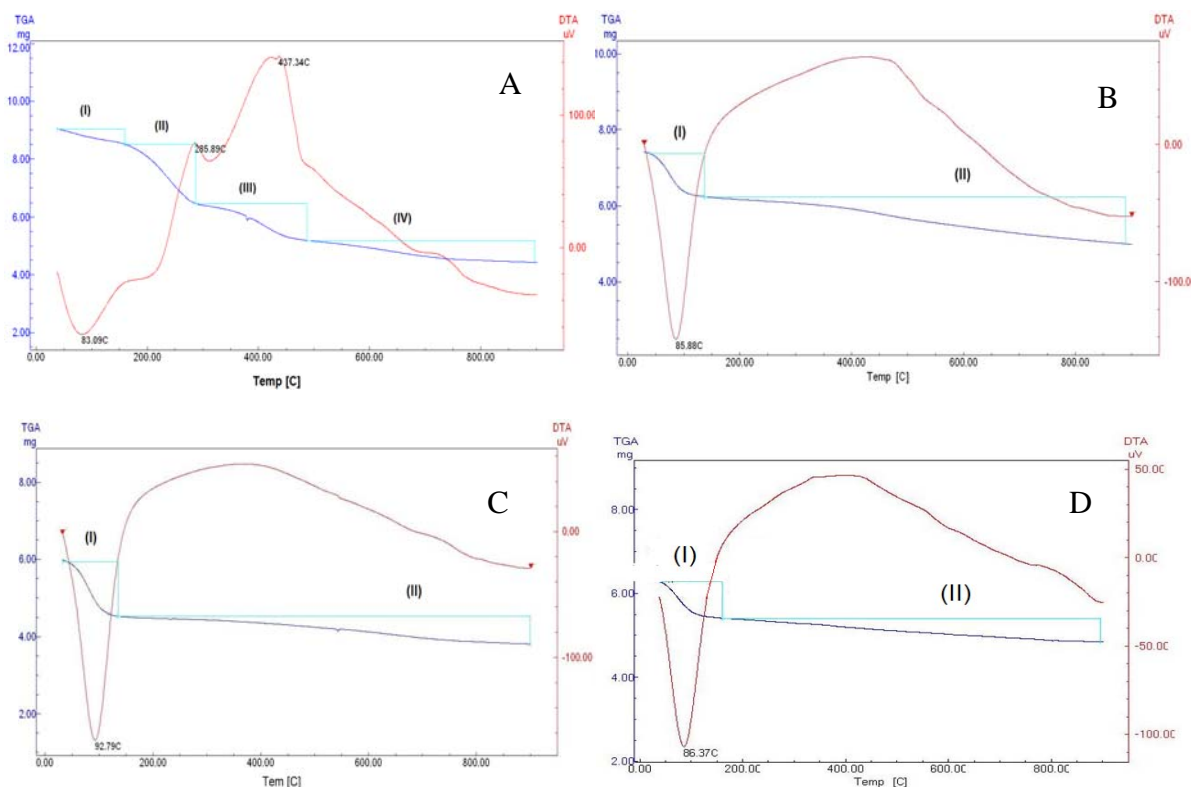
Fonte: Autor, 2011.

5.3.4 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas realizadas no presente trabalho serviram para avaliar a estabilidade e o comportamento térmico dos materiais nanoestruturados obtidos quando submetidos a uma rampa de aquecimento.⁹

A Figura 5.11 mostra as análises termogravimétricas das amostras de AuNP/SiO₂ não calcinada (A), calcinada a 250 (B), 400 (C) e 550 °C (D), respectivamente. Os quatro termogramas mostram que as respectivas amostras apresentam em seu primeiro estágio (I) uma perda de massa, de caráter endotérmico, entre 30 a 160 °C. Esse estágio deve estar relacionado à eliminação de água normalmente absorvida e presente na amostra.⁹

Figura 5.11: Análise termogravimétrica das amostras de AuNP/SiO₂ não calcinada (A), calcinada a 250 (B), 400 (C) e 550 °C (D), respectivamente.



Fonte: Autor, 2011.

Na Figura 5.11A, há mais estágios de perda de massa, de caráter exotérmico, que estão relacionados a estágios de decomposição (queima) da matéria orgânica presente na amostra e a eliminação de grupos silanóis por desidratação. Mais precisamente, a primeira etapa exotérmica (285 °C) está associada à decomposição

do *template* via eliminação de Hoffmann e a segunda etapa (437 °C) está associada à combustão da matéria orgânica restante.¹³ Observa-se ainda uma pequena perda de massa que deve estar associada a perda dos grupos silanóis a temperatura próxima a 730 °C.¹³ Todas as amostras calcinadas apresentam apenas dois estágios de perda de massa, uma endo- e outra exotérmica, que estão associadas a perda de resíduos de matéria orgânica que por ventura não tenham sido devidamente eliminados durante a calcinação e a perda de grupos silanóis. Cabe salientar que, como esperado, a amostra com menor perda de percentual de massa é a amostra calcinada a 550 °C. Na tabela 5.1 está descrito todas as perdas de massas dos materiais envolvidos.

Tabela 5.1: Perdas de massas observadas para as amostras calcinadas e não calcinada.

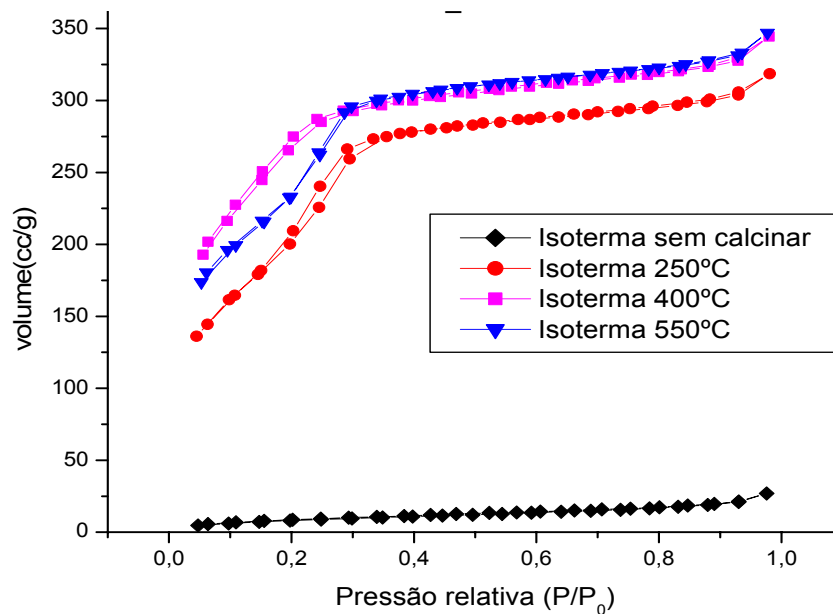
	AuNP/SiO ₂ Não calcinada				AuNP/SiO ₂ 250°C/8h		AuNP/SiO ₂ 400°C/6h		AuNP/SiO ₂ 550°C/4h	
	E(I)	E(II)	E(III)	E(IV)	E(I)	E(II)	E(I)	E(II)	E(I)	E(II)
<i>Início (°C)</i>	38	160	287	487	38	136	32	133	39	160
<i>Fim (°C)</i>	159	287	488	896	137	890	136	899	160	895
<i>Perda de massa (mg)</i>	0,52	2	1,2	0,7	1,0	1,2	1,4	0,7	0,8	0,5
<i>Massa (%)</i>	6,0	22	14	8,0	15	17	24	12	14	9,0

Fonte: Autor, 2011.

5.3.5 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A Figura 5.12 mostra as curvas de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio de todos os materiais obtidos. As isotermas são do tipo IV, apresentando histerese tipo H1, conforme a classificação da IUPAC, sendo característicos de materiais mesoporosos com poros entre 20 e 500 Å.¹⁵

Figura 5.12: Isotherma de adsorção e dessorção dos materiais nanoestruturados obtidos.



Fonte: Autor, 2011.

Os resultados de área superficial, volume e diâmetro médio dos poros, são mostrados respectivamente na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Área superficial, volume e diâmetro médio dos poros.

Amostras	Volume de Poro (cm ³ /g)	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro de Poro (Å)
<i>Não Calcinada</i>	0,031	31	32,6
<i>Calcinada a 250 °C</i>	0,087	824	32,4
<i>Calcinada a 400 °C</i>	0,091	930	32,2
<i>Calcinada 550 °C</i>	0,093	928	32,5

Fonte: Autor, 2011.

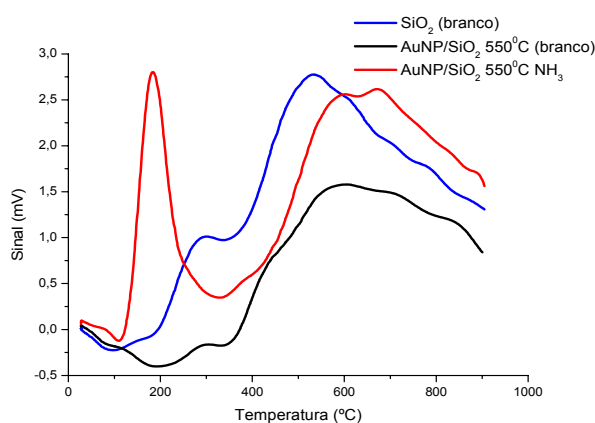
Todos os materiais obtidos apresentam um diâmetro médio de poros na faixa de 32 Å, diferenciando-se em termos de volume de poro e área superficial. O material não calcinado é o que apresenta área superficial significativamente menor, se comparados aos sólidos calcinados. Isso se deve a presença de grande quantidade de matéria orgânica nos poros do material.

5.3.6 Análise de Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD - NH₃)

Neste tipo de análise é possível determinar a presença e a força dos sítios ácidos presentes na estrutura da amostra. De modo geral, os sítios ácidos podem ser divididos em fracos e fortes, dependendo da temperatura em que liberam a amônia sobre eles adsorvida. Nas dessorções a temperaturas abaixo de 400 °C, os sítios ácidos relacionados são classificados como *fracos*; acima são classificados como *fortes*. Esta análise não diferencia corretamente sítios ácidos de Brønsted ou Lewis.¹²

A superfície da sílica (SiO₂), por exemplo, praticamente não apresenta sítios ácidos de Lewis, mas apresenta sítios ácidos de Brønsted devido a presença de grupos silanóis (Si–OH) que podem ter características mais ou menos ácidas (em geral fracos sem a presença de outros agentes).¹² Através da Figura 5.13 é possível verificar que em todas as amostras analisadas há um sinal bastante alargado (entre 400 a 800 °C). Tal sinal parece ser intrínseco das amostras analisadas, independentemente da adição ou não da molécula sonda (NH₃). Contudo, é importante notar que o material contendo AuNPs, após tratamento com a molécula sonda, apresenta um novo sinal a cerca de 190 °C. Dessa forma, podemos concluir que houve um aumento no número relativo de sítios ácidos fracos com a presença de AuNPs na matriz de Sílica. Esses sítios devem estar relacionados à presença de sítios ácidos de Lewis associados a sítios não-próticos resultantes da interação com o ouro, através de seus orbitais *d*, capazes de receber elétrons.¹²

Figura 5.13: Análises de TPD-NH₃ de Sílica (MCM-41) e AuNP/SiO₂ calcinada a 550°C.



Fonte: Autor, 2011.

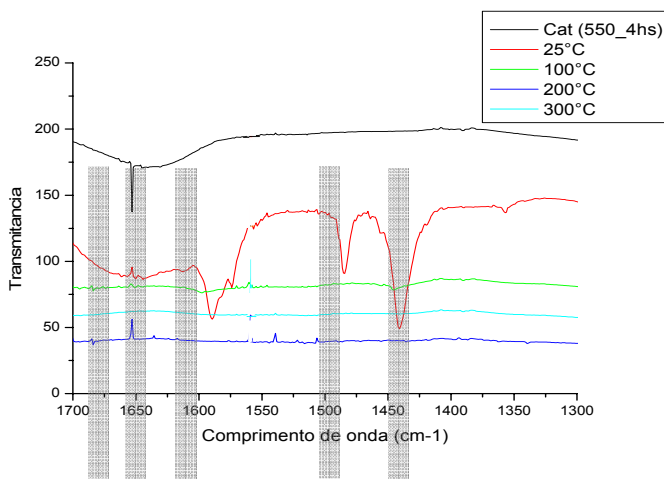
5.3.7 Espectroscopia no Infravermelho – Adsorção de piridina

Esta técnica tem um princípio semelhante aquela descrita anteriormente (5.3.6. TPD - NH_3). Da mesma forma, está intimamente ligada à avaliação da acidez do material, porém, em geral, é possível diferenciar mais facilmente os sítios ácidos de Lewis e Brønsted.¹⁶ Essa diferenciação é possível observando-se as bandas típicas de vibração da piridina na região entre 1700 e 1400 cm^{-1} (Figura 5.14). Em geral, as bandas de vibração de piridina adsorvida em sílica apresentam aproximadamente as seguintes vibrações e são classificadas nas seguintes categorias:

- i. 1450 e 1620 cm^{-1} (sítios ácidos de Lewis);
- ii. 1550 e 1640 cm^{-1} (sítios ácidos de Brønsted);
- iii. 1490 cm^{-1} (sítios ácidos de Brønsted e de Lewis);
- iv. 1590 cm^{-1} (sítios com piridina ligada por ligações de hidrogênio).

Na figura 5.14, podemos notar pelos espectros de sólido AuNP/SiO₂, calcinado a 550 °C por 4 h, (Figura 5.14) que praticamente todos os sinais relativos às bandas de absorção de piridina não são observados a temperaturas superiores a 100 °C . Isso caracteriza que o material apresenta realmente pouca acidez de qualquer natureza.¹⁶

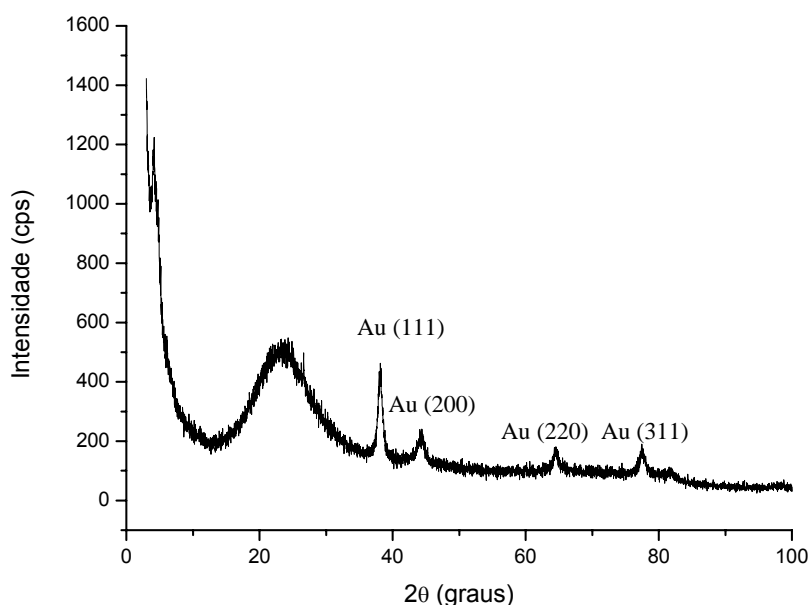
Figura 5.14: Espectro no Infravermelho de dessorção de piridina a diferentes temperaturas a partir do sólido AuNP/SiO₂, calcinado a 550 °C por 4 h. As linhas verticais indicam as possíveis regiões de adsorção de piridina adsorvidas em sítios ácidos.



5.3.8 Difração de Raios-X

O espectro de difração de raios-x do sólido AuNP/SiO₂, calcinado a 550 °C por 4 h, mostrado na figura 5.15. O pico largo a cerca de $2\theta = 22$ graus é tipo de uma matriz mesoporosa de sílica, enquanto que os picos de difração relativamente largos a valores de 2θ acima de 35 graus confirma a presença de AuNPs na matriz de sílica.¹⁵ O pico relativo ao sinal de $2\theta = 38,2$ graus relativo a planos (111) de empacotamento cúbico de face centrada para a estrutura do ouro indica que as AuNPs são bem cristalinas.¹⁸

Figura 5.15: Espectro de difração de raios-x do sólido AuNP/SiO₂, calcinado a 550 °C por 4 h.



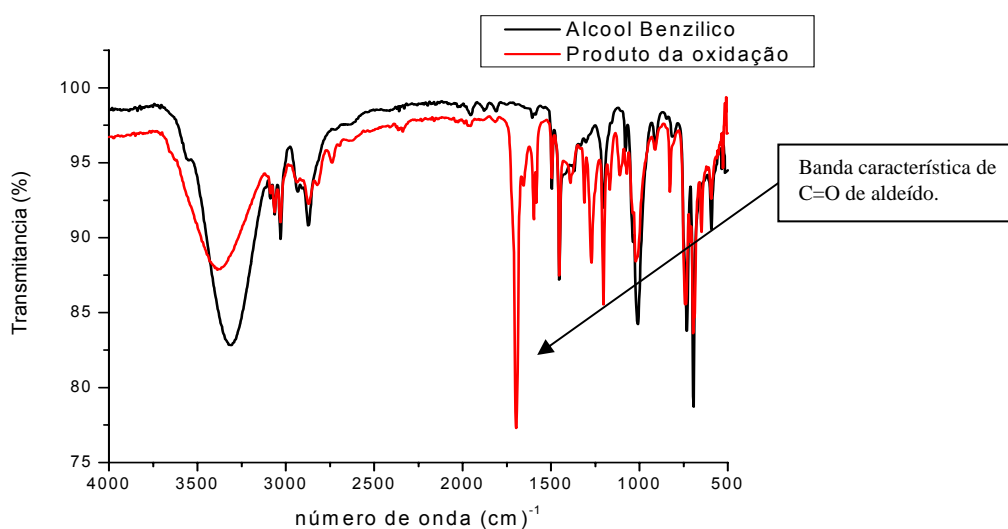
Fonte: Autor, 2011.

5.4 Testes Catalíticos de Oxidação do Álcool Benzílico

Os procedimentos para a realização de testes catalíticos de oxidação do álcool benzílico para avaliar a capacidade catalítica do material de interesse estão indicados no item 4.4 (Capítulo 4). O primeiro teste realizado foi o organoléptico, logo após a primeira reação, em que se detectou imediatamente, após a abertura do reator, o odor característico de benzaldeído. Da mesma forma, como as reações de

oxidação do álcool foram realizadas sem solvente, realizou-se uma análise de absorção da região do infravermelho (Figura 5.16) da mistura reacional. Neste, é possível verificar a presença de uma banda de vibração em torno de 1740 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) que indica a formação de uma espécie contendo carbonila, demonstrando que houve a oxidação do álcool.

Figura 5.16: Espectros de infravermelhos do reagente e produtos.



Fonte: Autor, 2011.

Cabe aqui salientar que, Em determinadas condições, a reação de oxidação do álcool benzílico não necessita da presença de um catalisador. Porém para as reações catalisadas apenas um dos materiais nanoestruturados obtidos foi escolhido o material AuNP/SiO₂ calcinado a 550 °C, pois esse apresentou a maior eliminação de matéria orgânica, sem modificar significativamente a estrutura básica do material antes da calcinação, ou seja, sem modificação do tamanho das partículas de sílica e das AuNPs. Além disso, testamos a influência da adição de água e/ou base, K₂CO₃. A adição de água no meio reacional teve como intuito avaliar seu emprego como potencial solvente de reação ou como potencial contaminante.¹⁹ Por outro lado, a adição de base parece ser um importante fator no aumento das conversões e seletividade para algumas reações de oxidação de álcoois.²⁰ Por fim. Todas essas reações de oxidação estão compiladas na Tabela 5.3

Tabela 5.3: Tabela de reações de oxidação.

Entrada	Cat. (mg)	Temp. (°C)	tempo (h)	Pressão (bar)	Base (mg) ^b	Água (mL)	Conversão (%)	BA ^c	AC ^d	BB ^e
1	0	160	24	5 ^a			34	61	24	15
2	50	160	3	5 ^a			50	71	22	7,0
3	50	160	12	5 ^a			53	68	19	13
4	50	160	24	5 ^a			55	66	17	17
5	200	160	3	5 ^a			51	71	24	5,0
6	200	160	12	5 ^a			59	96	3,0	1,0
7	200	160	24	5 ^a			54	83	8,0	9,0
8	0	160	1	5			80	38	45	17
9	0	160	1	5		0,5	58	56	33	11
10	0	160	1	5		1,0	48	64	29	7
11	0	160	1	5	500	0,5	0,5	81	15	4
12	0	160	1	5	500		4	88	9	3
13	0	160	3	5			77	42	43	15
14	0	160	3	5		0,5	63	53	36	11
15	0	130	3	5			32	47	26	27
16	0	80	3	5			6	54	13	33
17	50	160	1	5			48	69	26	5,0
18	50	160	1	5		1,0	35	78	20	2
19	50	160	1	5	500		47	89	1	10
20	50	160	3	5			83	44	48	8,0
21	50	160	3	5		0,5	69	54	37	9
22	50	80	3	5			3,0	57	13	30
23	50	130	1	5	500		38	86	1	13
24	50	130	3	5			15	90	8,0	2,0
25	50	130	3	5	50		18	78	3,0	19
26	50	130	3	5	500		90	99	0,1	0,9
27	50	130	3	5	1000		46	57	1,0	42
28	200	160	1	5			25	87	11	2,0
29	200	160	1	5		0,5	53	99	0,5	0,5
30	200	160	1	5		1,0	5,0	88	9	3
31	200	160	1	5	500		54	89	1	10
32	200	160	1	5	500	0,5	22	97	2	1
33	200	160	3	5			87	42	49	9,0
34	200	160	3	5	500		56	81	6	13
35	200	160	3	5		0,5	68	62	35	3

^a Pressão inicial de uma única carga de oxigênio gasoso; ^b K₂CO₃; ^c BA: benzaldeído; ^d AB: ácido benzoico; ^e BB: benzoato de benzila.

Fonte: Autor, 2011.

Para os primeiros estudos da reação de oxidação de álcool benzílico foram realizados testes reacionais empregando-se uma carga de O₂(g) de 5 bar de pressão, ou seja, o reator era carregado apenas uma vez no início da reação (ver entradas 1-7). Essas reações foram realizadas a temperatura de 160 °C, mas com diferentes quantidades de catalisador e tempos de reação. Em todos esses casos, a pressão no interior do reator foi reduzida, com o controlador de pressão marcando 0

bar. Vale salientar que, nestes testes, a quantidade de oxigênio presente no meio reacional não é suficiente para uma total conversão do álcool adicionado no reator. Além disso, foi possível verificar que a reação de oxidação ocorre mesmo sem a presença de catalisador (entrada 1, conversão de 34%), porém com a adição de catalisador a conversão aumenta (entradas 2-7, conversões entre 50-60%). Além disso, com uma maior adição de catalisador a seletividade na formação de benzaldeído aumenta (entradas 6-7).

Um segundo grupo de testes foi realizado sem a presença de catalisador (entradas 8-16). Nesse grupo de testes examinou-se a influência da temperatura e tempo de reação, da presença ou não de base e ainda de água no meio reacional. Pode-se verificar que uma diminuição na temperatura de reação ($< 160\text{ }^{\circ}\text{C}$) leva a uma queda na conversão (compare entradas 13, 15 e 16). A adição de água ou base conduz a uma queda na conversão da reação; porém a adição de base parece favorecer a seletividade em termos de benzaldeído (entradas 8-12).

O grupo de reações em que foi adicionado cerca de 50 mg do material catalítico (entradas 17-27) não mostrou significativa melhoria nas conversões nas reações realizadas a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (entradas 17-21), se estas forem comparadas às reações análogas realizadas sem catalisador, mas observa-se um leve aumento na seletividade em termos de benzaldeído. Contudo, é fundamental destacar a reação da entrada 26. Esta reação a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e na presença de base, surpreendentemente, tem, após 3 horas, uma elevada conversão (90%) e uma elevada seletividade em termos de benzaldeído (99%).

A partir da análise do grupo de reações realizadas com mais catalisador (200 mg, entradas 28-35) não se observa grandes melhorias ou alterações quando estas são comparadas as reações análogas realizadas quando a quantidade de catalisador foi de 50 mg. Cabe aqui comentar, que seria interessante realizar reações com a quantidade maior de catalisador nas condições realizadas segundo a entrada 26 e verificar qual a influência da quantidade de catalisador nessa condição aparentemente otimizada.

É interessante reportar que todas as reações em que se observa uma maior quantidade de ácido benzoico, verificando-se a solidificação produto final quando

este atinge a temperatura ambiente (ácido benzóico apresenta ponto de fusão igual a 122 °C).

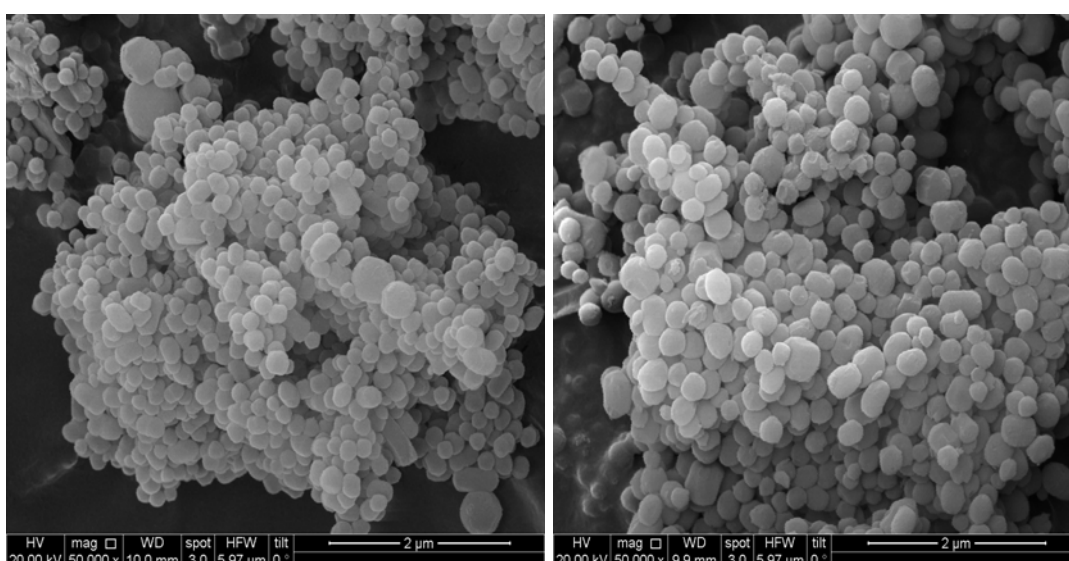
O tempo de reação (entre 1 e 3 horas) é um fator importante a ser considerado em reações na presença de catalisador. Quando comparamos as entradas 17 e 20, como também 28 e 33, houve um aumento significativo da conversão, porém uma queda na seletividade em termos de benzaldeído. Tempos de reação muito longos levam a posterior oxidação do aldeído formado em seu correspondente carboxilado.

5.5 Estudos Relacionados à Robustez do Catalisador

Muitos estudos verificam que há a tendência de perda da reatividade do catalisador com o aumento do tamanho das AuNPs durante a reação.²¹

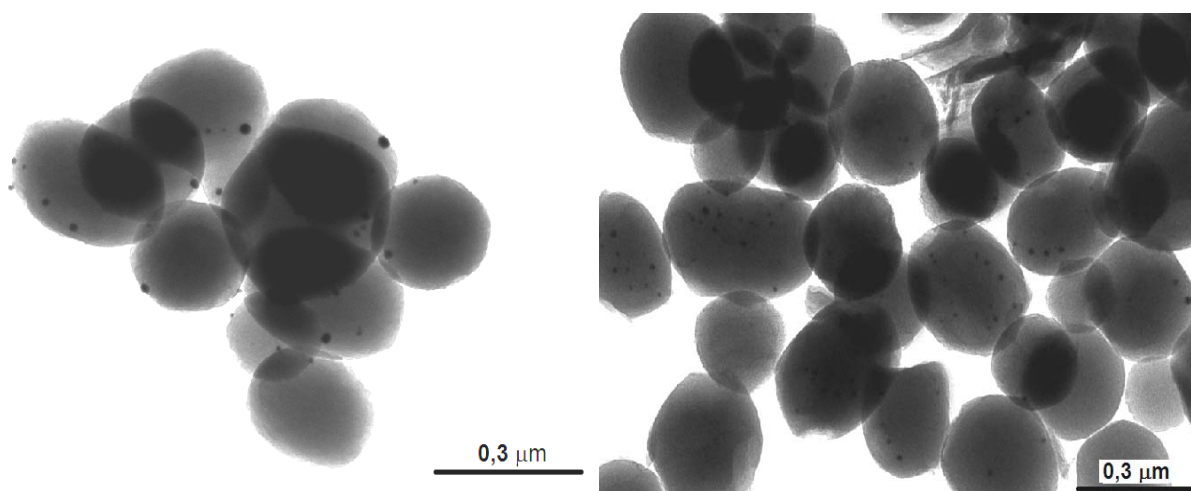
A fim de verificar a robustez do sistema catalítico, imagens de MEV e MET do sólido após reação foi realizadas (ver Figuras 5.17 e 5.18) O histograma de distribuição de tamanhos foi construído a partir da medida do diâmetro de todas as partículas da fotografia da amostra. Esses dados se ajustaram a uma curva gaussiana com tamanho médio de 13 ± 3 nm (ver figura 18)

Figura 5.17: Imagem de MEV do catalisador AuNP/SiO₂ calcinado a 550 °C antes da reação (lado esquerdo) e após a reação de oxidação (reação conduzida com 10 mL de álcool, 5 bar de pressão O₂ na temperatura de 160 °C, por 24 horas, lado direito).



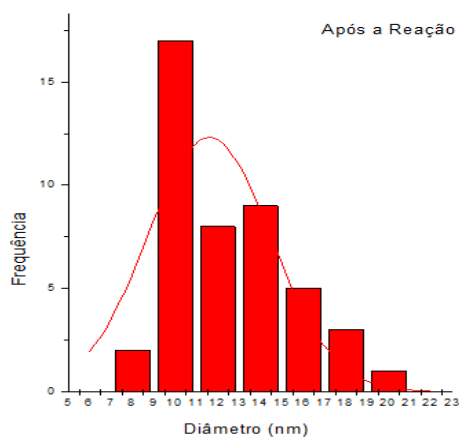
Fonte: Cetene, Autor, 2011.

Figura 5.18: Imagem de MET do catalisador AuNP/SiO₂ calcinado a 550 °C antes da reação (lado esquerdo) e após a reação de oxidação (reação conduzida com 10 mL de álcool, 5 bar de pressão O₂ na temperatura de 160 °C, por 24 horas, lado direito).



Fonte: Cetene, autor, 2011.

Figura 5.19: Histograma da distribuição de tamanho das AuNPs ajustadas com gaussiana do catalisador após a reação de oxidação. (reação conduzida com 10 mL de álcool, 5 bar de pressão O₂ na temperatura de 160°C).



Fonte: Autor, 2011.

A partir das imagens é possível verificar que não há uma forte alteração da estrutura do catalisador após as reações de oxidação, pois a estrutura das partículas de sílica e das AuNPs não são significativamente modificadas. O que sugere uma satisfatória robustez do material.

REFERÊNCIAS

- [1] Lee, C. B; Zhu, H; Zhang, Z; Overbury, S, H; Dai, S; **Microporous and Mesoporous Materials** v. 70, p. 71-80, 2004.
- [2] Haruta, M.; Size- and support-dependency in the catalysis of gold; **Catalysis Today**; v. 36; p. 153-166, 1997.
- [3] Ma Zhen; Dai Sheng; Development of Novel Supported Gold Catalysts: A Materials Perspective; **Nano Res**, v. 4(1), p. 3–32, 2011.
- [4] Zongtao, Z; Sheng D; Xudong F; Douglas A, B; Stephen J. P; Yen W. Controlled Synthesis of CdS Nanoparticles inside Ordered Mesoporous Silica Using Ion-Exchange Reaction. **The Journal Physical Chemistry**, v. 105, nº 29, p. 6755-6758, 2001.
- [5] Chen, Y; Qiu, J; Wang, X; Xiu, Jinghai; Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds; **Journal of Catalysis**; v. 242, p. 227–230, 2006.
- [6] Byunghwan, L.; Zhen, M; Zongtao, Z; Chulhwan, P; Chulhawan, P; Sheng, D. Influences of synthesis conditions and mesoporous structures on the gold nanoparticles supported on mesoporous silica hosts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, p. 160-167, 2009.
- [7] Hashmi, A, S, K; Hunthings, G, J; Gold Catalysis; **Angewandte Chemie International Edition**, v.45(47), p. 7896 – 7936, 2006.
- [8] Airoidi, C; Farias, R, F; O uso de Sílica gel Organofuncionalizada como agente sequestrante para metais; **química nova**, v. 23(4), p. 496 - 503, 2000.
- [9] Mothé, C. G; Azevedo, A. D; **Análise Térmica de Materias**. Editora Artiler, São Paulo – SP, 2009.
- [10] Kemdeo, S.M; Sapkal, V.S; Chaudhari, G.N; TiO₂–SiO₂ mixed oxide supported MoO₃ catalyst: Physicochemical characterization and activities in nitration of phenol; **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 323 (2010) 70–77.
- [11] Chaves, M, R,M; **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**, Tese de

tutorado em Engenharia Química; Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.

[12] Moreno, E. L.; Rajagopal, K; Desafios da acidez na catálise em estado sólido, **Quim. Nova**, Vol. 32, Nº. 2, p. 538 - 542, 2009.

[13] Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Whittaker, A. K.; Millar, G. J.; Zhu, H. Y.; Comp Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. **J. Phys. Chem. B** Vol. 101, p. 6525-6531, 1997.

[14] Lee, J D.; *Química inorgânica não tão concisa*; tradução da 5ªed. Inglesa.; São Paulo; **Egard Blücher**, 1999.

[15] Teixeira, V, G; Coutinho, F, M, B; Gomes, A, S; PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE DE RESINAS À BASE DE DIVINILBENZENO; **Quim. Nova**, Vol. 24, Nº. 6, 808-818, 2001.

[16] Crépeau, G; Montouillout, V; Vimont, A; Mariey, L; Cseri, T; Mauge, F; Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study; **J. Phys. Chem. B**, Nº110, p 15172-15185, 2006.

[17] Haoguo, Zhu, Byunghwan Lee, Sheng Dai, Overbury, S, H; Coassembly Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Materials Containing Au Nanoparticles; **Langmuir**, Nº19, p.3974-3980, 2003.

[18] Lou-Jin, G; Jian-Lin; Guan-Jun, Y; Xiong, L, M; Qian, S, X; Hua, Z, L; Chen, H, R; Incorporation of Highly Dispersed Gold Nanoparticles into the Pore Channels of Mesoporous Silica Thin Films and Their Ultrafast Nonlinear Optical Response; **Adv. Mater**, v.17, Nº5, 2005.

[19] Dimitratos, N; Villa, A; Wang, D; Porta, F; Su, D; Prati, L; Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols; **Journal of Catalysis**; v. 244. P. 113-121, 2006.

[20] Hutchings, G, J; Catalysis by gold; **Catalysis Today**, v. 100. P. 55-61, 2005.

[21] Haruta, M; Daté, M; Advances in the catalysis of Au nanoparticles; **Applied Catalysis A: General**, v.222, p. 427-237, 2001.

6 Conclusões e perspectivas

No presente trabalho de um modo geral foram alcançados todos os objetivos previstos para a pesquisa, onde obtivemos nanopartículas de ouro ancoradas na superfície mesoporosa da sílica que foram preparadas pelo método sol-gel. Sua preparação baseou-se na redução de sais de Au(III) em presença de base (NaOH). Em meio básico os grupos (Si-OH) da sílica tendem a perder hidrogênio na forma de H^+ , ficando carregada negativamente (Si-O⁻) sua superfície, logo as partículas de ouro se aderem a essa superfície em busca de estabilização.

O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão onde foi diagnosticado um tamanho médio de grãos da ordem de 11 e 13 nm, respectivamente. A sílica é alongada com canais paralelos bem desenvolvidos, mas as nanopartículas de ouro não estão dispersas na superfície interna e sim na superfície do material. Depois da reação de oxidação o material ainda apresenta nanopartículas ancoradas em sua superfície.

O catalisador promoveu a oxidação do álcool benzílico que foi confirmado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho onde apresenta uma vibração em torno de 1740 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) que indica a formação da carbonila de aldeído. A quantificação do material foi feita por cromatografia gasosa, onde a conversão do álcool benzílico em seus respectivos produtos.

Nesse trabalho foi feito vários estudos com variáveis como tempo de reação, quantidade de catalisador, adição de base e água. Alguns resultados foram bem satisfatórios para nosso estudo, em alguns casos nosso catalisador não foi tão bom em termos de conversão mais foi bem seletivo para benzaldeído. Nosso estudo apenas começou num intuito de que foi apenas uns testes prévios para detectar os possíveis problemas e solucionar eles posteriormente e ver como exercer o controle do mesmo em conversão e seletividade.

Este trabalho terá continuidade, pois iremos aperfeiçoar esse processo para obtermos maiores conversões e seletividades, em um curto intervalo de tempo e seu respectivo reaproveitamento para reutilização do catalisador para reação com e sem adição de um solvente no meio reacional.

ANEXOS

Introdução

Catalisadores heterogêneos são de grande interesse em catálise, pois permite a separação da mistura reacional com isto é possível recuperar o mesmo. O uso de catalisadores heterogêneos permite o desenvolvimento de processos mais limpos e eficientes na obtenção de seus respectivos produtos. A caracterização físico-química desses materiais é de fundamental importância para se explicar e prever algumas das suas principais propriedades como atividade, seletividade e estabilidade. Por esse motivo, este capítulo foi elaborado com o intuito de mostrar os fundamentos básicos das técnicas e caracterização dos catalisadores e de identificação dos produtos de reação.

Espectroscopia Vibracional

A radiação infravermelha foi descoberta por Herscher, em 1800, e por volta de 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor.¹

Para um modo vibracional ser ativo na região do infravermelho é necessário haver variação do momento dipolar durante essa vibração.

Espectroscopia na Região do Infravermelho

Várias técnicas permitem obter informações sobre estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas, mas, sem dúvida, uma das mais utilizada é a espectroscopia no infravermelho. Ela tem sido uma técnica para análise de substâncias em laboratório por mais de setenta anos. Um espectro de infravermelho representa uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção que correspondem às frequências de vibração entre as ligações dos átomos que compõem o material¹. Através dessa técnica é possível identificar, às funções químicas e investigar a composição do material analisado.

Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV - Vis)

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta apresentam apenas algumas bandas de absorção largas se comparadas com técnicas como espectroscopia de infravermelho que produzem muitas bandas. A espectroscopia UV-Visível fornece algumas informações para identificação e caracterização de compostos, mas trata-se de uma técnica extremamente útil no estudo de substâncias que promovem cor.

Em geral, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível mede-se a absorção da radiação pelos compostos em análise. A absorção de energia é quantizada e faz com que ocorra a passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado³. Para comparação da cor observada com o espectro obtido, utiliza-se a correlação entre a cor absorvida. A cor observada é a complementar da absorvida, conforme Tabela 1.¹⁶

Tabela 1: Absorbâncias e cores complementares

Intervalo de Comprimento de Onda (nm)	Cor absorvida	Cor complementar ou observada
650 - 780	Vermelho	Azul esverdeado
595 – 650	Laranja	Verde azulada
560 – 595	Amarelo – verde	Roxo
500 – 560	Verde	Roxo-vermelho
490 – 500	Verde azulada	Vermelho
480 – 490	Azul esverdeado	Laranja
435 - 480	Azul	Amarelo
380 - 435	Violeta	Amarelo-verde

Fonte: Referência 16.

Análise térmica

É um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças sofridas pelas propriedades físico-químicas de uma substância ou material em função do tempo e temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura programada.⁴ As propriedades físico-químicas dos materiais incluem massa, entalpia, temperatura e outras. Dependendo das propriedades a serem medidas.⁵ As principais técnicas empregadas para análise térmica de materiais são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação das principais técnicas de análises térmica

Parâmetro Medido	Definição da Técnica
Massa	Termogravimetria (TG)
Variação de massa (dm/dt)	Termogravimetria Diferencial (DTG)
Temperatura ($T_0 - T_f$)	Análise termo-diferencial (DTA)
Entalpia (dH/dt)	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)
Deformação (volume ou comprimento)	Análise termo-mecânica (dilatometria)
Condutividade Térmica	Detecção de gases envolvidos (EGD)
Espectrometria ou Cromatografia	Análise de gases envolvidos (EGA)

Fonte: Referência 5.

As técnicas empregadas nesse trabalho foram as de Termogravimetria (TG) e Análise termo-diferencial (DTA). Essas duas técnicas medem, respectivamente, mudanças de massa devido à interação com a atmosfera, por via de vaporização ou decomposição e processos físico-químicos envolvendo variação de energia.⁶

Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa técnica pode ser definida como uma técnica que mede variação de massa (perda e ganho) de uma substância ou material em função do tempo e temperatura. Resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação).⁴ As principais curvas obtidas por TGA são mostradas na Figura 3.

Curva tipo (I): Característico para uma amostra que não apresenta variação em sua massa.

Curva tipo (II): Esse primeiro estágio está associado à perda de umidade do material ou a dessorção de gases.

Curva tipo (III): Decomposição da amostra em um único estágio.

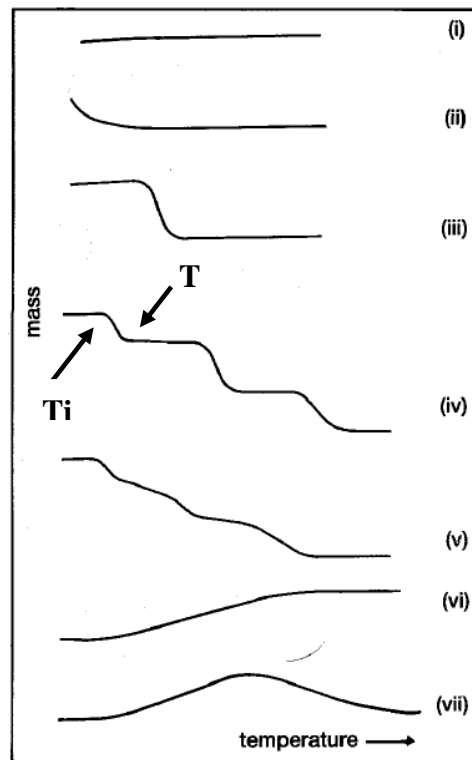
Curva tipo (IV) e (V): Curvas que se assemelham curva do tipo (IV) pode-se determinar as temperaturas limites de estabilidade dos reagentes. Utilizados curvas do tipo (V) se aproximam muito da curva do tipo (IV) quando são menores taxas de aquecimento.

Observação na curva tipo (IV): A diferença entre ambas ($T_f - T_i$) é chamada de intervalo da reação. Quanto menor for este intervalo, mais estável é o material à decomposição térmica.⁴

Curva do tipo (VI): Típica de ganho de massa dos materiais, exemplo disso é a oxidação de metais.

Curva do tipo (VII): Uma curva muito difícil de ser observada e analisada, pois temos um ganho e logo em seguida uma perda de materia, exemplo é a oxidação da prata e posterior decomposição, a altas temperaturas, do óxido formado.⁵

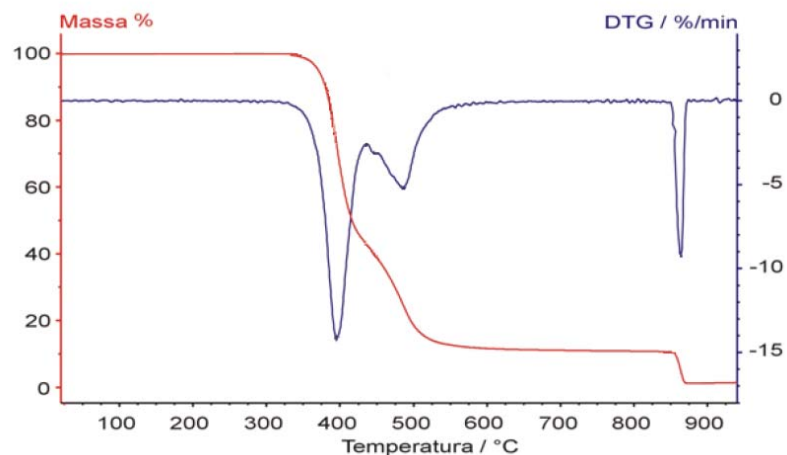
Figura 3: Principais curvas obtidas por TGA.



Fonte: Referência 5.

Podemos interpretar as curvas termogravimétricas mais eficientemente, usando simultaneamente a derivada da curva de perda de massa, curva chamada de DTG. Como mostrado na Figura 4.

Figura 4: Gráfico TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)



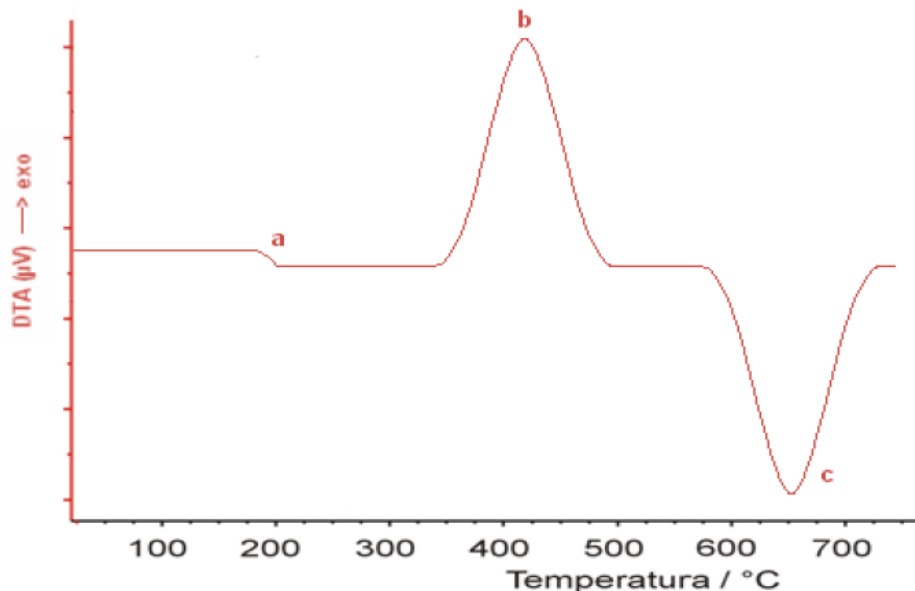
Fonte: Referência 6.

Análise Termo Diferencial (DTA)

A análise termo diferencial é uma técnica térmica em que mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte, quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento ou resfriamento.⁴

As reações endotérmicas e exotérmicas. Nas mudanças de temperaturas ocorrem transições ou reações que envolvem variação de entalpia, decorrentes de mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações químicas. Quase sempre acontece que as transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzam efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzam efeitos exotérmicos. O uso principal do DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e quantitativos caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, etc.⁶ Figura 5:

Figura 5: Curva típica de uma análise térmica diferencial. a) Variação da capacidade calorífica; b) Reação exotérmica; c) Reação endotérmica.



Fonte: Adaptada da referência 6.

Método de Adsorção de Nitrogênio

O conhecimento da textura do catalisador é de fundamental importância para tentar compreender melhor o seu comportamento. Fornecemos seguintes parâmetros os métodos de adsorção de nitrogênio: área específica (S), volume específico de poros (V_p), porosidade (ρ) e distribuição de poros.⁷

Isotermas de Adsorção

Em um sistema fechado um sólido é exposto a um gás ou vapor à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Depois de um tempo, a massa do sólido e a pressão do gás ficam constante. Assim pode-se calcular a quantidade de gás adsorvida pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido.

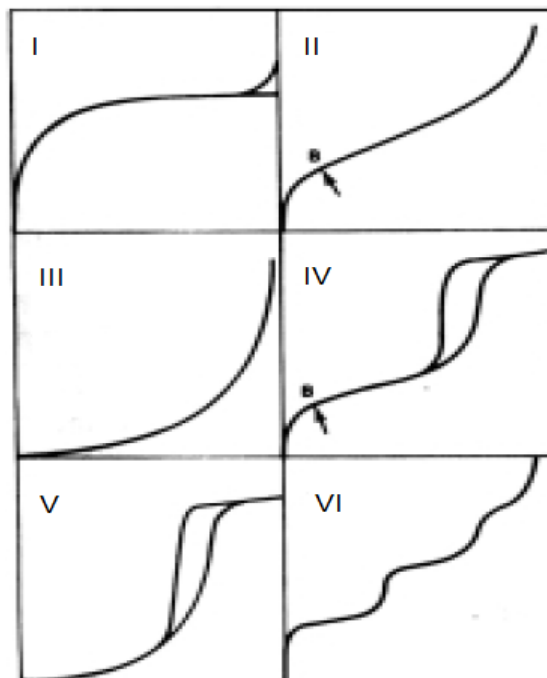
A quantidade de gás adsorvido depende da interação entre o gás e o sólido, assim temos que levar em consideração a natureza dessas espécies. Temos dois processos de adsorção: Físico e químico. A adsorção física é denominada adsorção de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente (sólido) e o adsorvato (gás) com energia quase tão alta quanto a de formação das ligações químicas. Na Tabela 6, mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção. A adsorção física de um gás em um sólido é o resultado de forças de atração entre as moléculas individuais do gás e os átomos ou íons presentes na composição do sólido. Essas forças incluem forças de dispersão, que apresentam um efeito de atração, e forças repulsivas de baixa intensidade.⁸

A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. A forma como a isoterma se apresenta é em função do tipo de porosidade do sólido, tem várias formas de isotermas conhecidas na literatura. Existem 6 tipos de isotermas clássicas, as primeiras 5 foram sugeridas por Brunauer em 1938, foi proposta depois a sexta mais tarde.⁸ A Figura 7 mostra os seis tipos de isotermas clássicas.

Tabela 6: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorve quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Referência 8.

Figura 7: Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI.

Fonte: Referência 8.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade e com áreas geométricas desprezíveis, como é o caso de muitos carvões ativados e zeólitos.⁷ As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa.

A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas, o que representa um caso pouco frequente entre os materiais mais comuns.⁸

A isoterma é formada em função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. Logo as curvas em função de diâmetro geram uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 8).

A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. Mas isso não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção.⁸ Nas isotérmicas IV e V apresentam o fenômeno de histerese, ou seja, um comportamento não-linear associado a diferentes pressões de saturação durante o processo de condensação do gás e a evaporação do líquido nos poros.

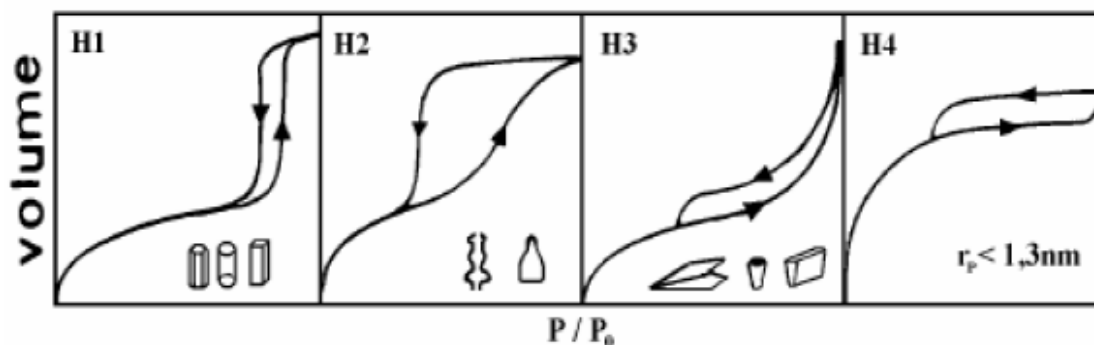
Tabela 8: Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$

Fonte: Referência 8.

O fenômeno de histerese pode ser classificado em quatro tipos (Figura 9) de acordo com os critérios da IUPAC (União internacional de Química Pura e Aplicada).

Figura 9: Tipos mais frequentes de histereses.



Fonte: Referência 8.

Histerese do tipo H1 é encontrada em matérias com poros regulares, com formatos cilíndricos e/ou poliédrico com as extremidades abertas. A do tipo H2 tem poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Já na histerese H3 os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida.⁹

Método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) para determinação da área específica

Para um catalisador quanto maior for à superfície disponível para os reagentes mais eficiente será a conversão. S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller desenvolveram um modelo com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de gases ou vapores.

Em 1938, ocorreu um grande progresso no campo da catálise heterogênea quando foi elaborada a teoria conhecida como teoria de BET. O método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) consiste na fisisorção (adsorção física) de um gás inerte (neste caso o N_2) a baixas temperaturas. Esse método normalmente utilizado para determinar a área específica consiste na adsorção de uma espécie molecular à sua superfície. Conhecendo a área ocupada por cada molécula e trabalhando em condições de formação de uma monocamada, a quantidade adsorvida dá, diretamente, a área total da amostra.¹⁰ A equação de BET é representada abaixo

(Equação 1).⁹ Para se chegar a essa equação considera-se que a velocidade de condensação das moléculas da fase gasosa sobre a primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda camada e que em todas as camadas exceto na primeira, o calor de adsorção (Q_2, Q_3, \dots, Q_n) é igual ao calor molar de condensação (Q_L).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

V = Volume de N_2 adsorvido à pressão parcial P/P_0 ;

V_m = Volume de N_2 para cobrir o adsorvato com uma monocamada;

P_0 = Pressão de saturação do N_2 líquido;

C = Uma constante na qual haja a energia de condensação ($C = \exp((Q_1 - Q_L)/RT)$);

Q_L = Calor molar de condensação.

Tamanho e distribuição de poros

Os poros de um catalisador são interstícios contínuos e interconectados, estatisticamente homogêneos, entre os blocos mal ajustados ou da própria organização da matriz sólida.⁹ Esse parâmetro é muito importante já que determina a área total do sólido.

O método usado para o cálculo de distribuição de poro foi desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (BJH), em que os poros são preenchidos pelo gás, posteriormente, a diminuição da pressão relativa. Está relacionado ao esvaziamento dos poros, logo se avalia a distribuição dos poros. Para uma melhor compreensão dos dados da distribuição do volume de poros, será construído um gráfico de $\Delta v/\Delta d$ ($\text{cm}^3/\text{g} \text{ \AA}$) versus d (\AA), com $\Delta v/\Delta d$ sendo a variação do volume de poros.

Dessorção em Temperatura Programada de Amônia (TPD de NH₃)

A caracterização das propriedades ácidas de catalisadores é essencial no levantamento dos padrões de atividade em reações que ocorrem via mecanismo ácido-base.

Esta técnica está intimamente relacionada com a determinação da acidez total e da distribuição da força dos sítios ácidos na amostra. A área total das curvas geradas a partir TPD, está relacionada com o número total de sítios ácidos. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo.¹⁴

O TPD de amônia é uma técnica relativamente barata, bem estabelecida e que permite obter resultados satisfatórios em pouco tempo. Contudo, têm-se relatado alguns contratempos, como a não especificidade da amônia para os sítios ácidos de Brønsted, o qual, sendo uma base forte, pode quimissorver em sítios ácidos muito fracos, dificultando a interpretação.¹⁴

Microscopia Eletrônica

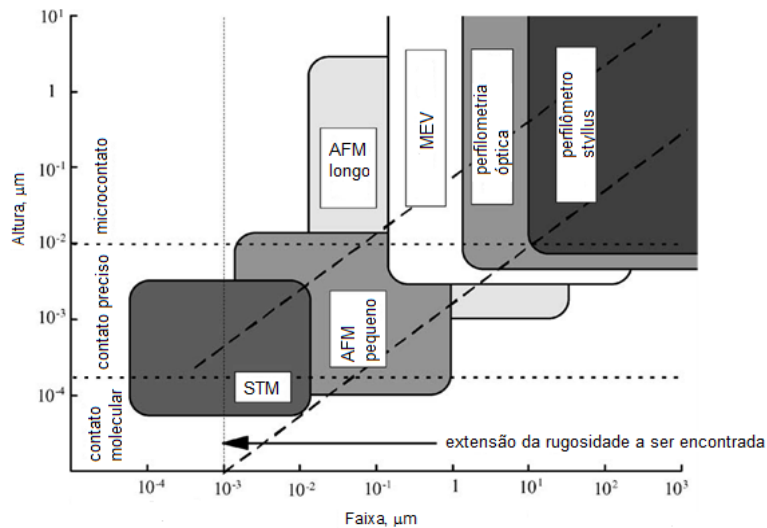
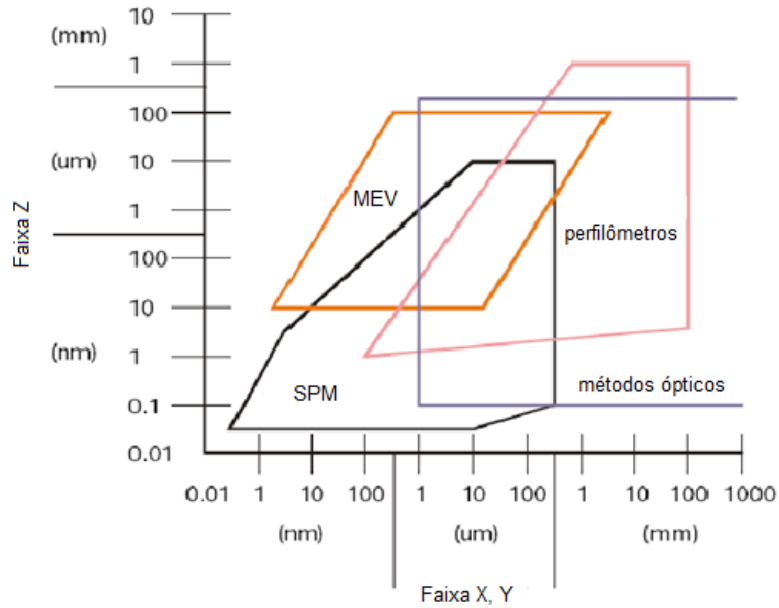
A microscopia eletrônica é de grande importância nas análises quantitativas das micro e nanoestruturas. Os microscópios eletrônicos possibilitam a aquisição de imagens com ampliação de até um milhão de vezes, enquanto que nos microscópios ópticos, o aumento é limitado a aproximadamente duas mil vezes. Isso é consequência da utilização de elétrons para a formação das imagens ao invés de luz visível.¹¹ As duas principais técnicas microscopia eletrônica são a de varredura (MEV) e a de transmissão (MET).

Uma comparação que podemos fazer entre os microscópios existentes é mostrada na Figura 10, em que se comparam os limites de resolução dos vários microscópios. É provável que um ou outro microscópio possa ter maior resolução, mas apenas sob circunstâncias especiais.

Especificamente, a Figura 5.6 revela a faixa de resolução dos microscópios existentes, abrangendo dimensões no plano (x,y) entre 0,1 nm e 125 μm e no eixo da altura (z) entre 0,05 nm a 10 μm. Isso mostra o grande poder de observação que cada técnica de microscopia oferece frente as demais. Não devemos menosprezar o

nível alcançado por nenhuma das técnicas de microscopia, em face da possibilidade de todas elas serem complementares e que permitem obter dados compatíveis com a exigência científica.

Figura 10: (A) Comparação das resoluções de diferentes microscópios (adaptado de **NT-MDT Co.** em dezembro de 2005). (B) Diagrama de altura e parâmetros de espaço e faixas de resolução lateral e vertical para diferentes métodos de medida de rugosidade.



Fonte: Referência 16.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um feixe de elétrons é focalizado na superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinais que são utilizados para a formação de imagens ou análise de composição.¹¹

Ele é capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.¹²

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Emprega-se elétrons em vez de luz, então o feixe de elétrons atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Nesta técnica a imagem de campo claro é formada com elétrons que sofrem pouco desvio, já as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.^{11,13}

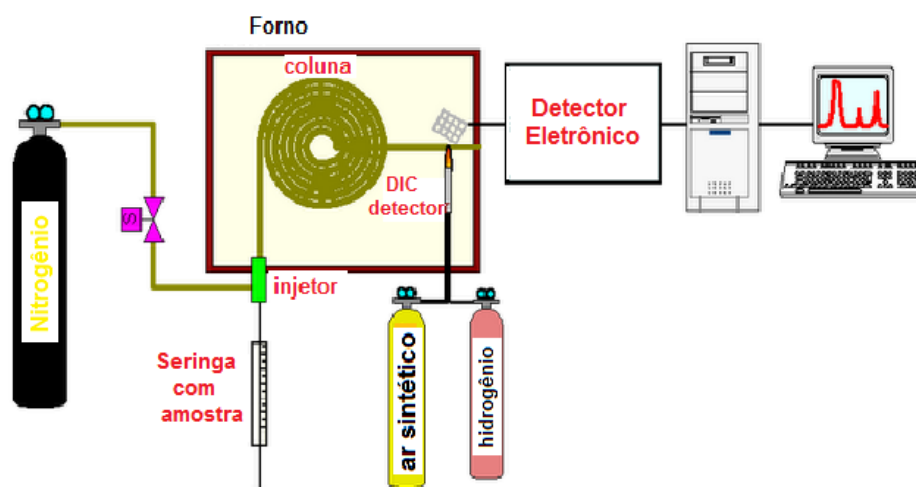
Difração de Raio-X

Esta técnica foi descoberta em 1912 por Von Lauer sendo uma ferramenta importante para a indústria e a ciência. A técnica de difração de raios-X é usada para elucidar estruturas cristalinas de compostos inorgânicos e orgânicos. A estrutura cristalina é revelada quando os raios-X são espalhados numa amostra ocorrendo interferência entre raios espalhados (tanto construtivas como destrutivas). Para termos o fenômeno da difração temos que ter na mesma ordem de grandeza o comprimento de onda da radiação incidente e a distância entre os centros do material analisado. Essa ordem de grandeza em Angstrom.¹⁹

Cromatografia Gasosa

A separação cromatográfica ocupa um lugar de destaque entre as técnicas de determinação de compostos em uma mistura, devido a sua facilidade em separar os componentes. É um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes em duas fases, que estão em contato íntimo, sendo uma a fase estacionária e a outra a fase móvel. Os componentes dessa mistura são seletivamente retidos pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferentes desses componentes com a fase móvel¹⁵ (Esquema 11).

Esquema 11



REFERÊNCIAS

- [1] Thermo Nicolet Corporation; Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, v.3, 2001.
- [2] Oswaldo, S; Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho; 2º ed; São Paulo, **Editora UNESP**, 2008.
- [3] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm> acessado em 01/07/2011.
- [4] Mothé, C. G; Azevedo, A. D; Análise Térmica de Materias, **Editora Artliler**, São Paulo – SP, 2009.
- [5] Caponero, J & Tenório J. A. S; **Técnicas de Análise térmica de Materiais**. PMI – 2201.
- [6] Rodrigues, G; Marchetto O; **Ánalises Térmicas**; Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Caracterização de Materias III.
- [7] Figueiredo, J. L; Ribeiro, F, R; **Catálise Heterogênea**; 2º Ed; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa; 2007.
- [8] *Teixeira, V, G; Coutinho, F, M, B; Gomes, A, S; PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE DE RESINAS À BASE DE DIVINILBENZENO; **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.*
- [9] Silva, J, B; Rodrigues, J, A, J; Nono, M, C, A; **Caracterização de Materiais Catalíticos**; Ministério da Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais; Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores; São José dos Campos, 2008.
- [10] Nascimento, J, C; **Conversão do Metano via Oxicloração em Reator de Leito Fixo Utilizando Catalisador do Tipo $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$** ; Universidade Federal do Rio Grande do Norte Centro de Tecnologia Departamento de Engenharia Química Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Dissertação de Mestrado; 2010.

[11] www.cetene.gov.br, acessado em 09/07/2011.

[12] <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>, acessado em 09/07/2011.

[13] <http://nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/index.html>, acessado em 09/07/2011.

[14] Moreno, E, L; Rajagopal, K; Desafios da acidez na catálise em estado sólido; *Quim. Nova*, Vol. 32, Nº. 2, p.538-542, 2009.

[15] Collins C, H; Braga G, L; Bonato P, S; **Fundamentos de Cromatografia**; Campinas, SP; Ed.Unicamp, 2006.

[16] Myshkin, N. K., Grigoriev, A.Ya., Chizhik, S. A., Choi, K. Y., Petrokovets, M.I., *Wear*, v.254, p.1001–1009, 2003.

[17] <http://members.tripod.com/alkimia/corantes.html>, acessado em 09/07/2011.

[18] <http://kinardf.people.confed.edu/221LabCHEM/CHEM22L%20Gas%20Chromatography%20of%20Methyl%20Salicylate.htm>. Acessado em 18/08/2011.

[19] Skoog; Holler; Nieman; **Princípio de Análise Instrumental**; Porto Alegre, 5º Ed, Ed. Bookman, p. 252-273, 2002.