



Universidade de Lisboa
Instituto Superior Técnico

**Síntese de catalisadores de Au(III) e sua aplicação em
reações de oxidação**

Hugo Miguel dos Anjos Carvalho Lapa

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadoras: Dra. Luísa Martins

Dra. Elisabete Alegria

Júri

Presidente: Dra. Matilde Marques

Orientador: Dra. Elisabete Alegria

Membro do comité: Dra. Salete Balula

Outubro/2019

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados complexos de ouro(III) contendo os ligandos C-escorpionatos hidrotris(1-pirazolil)metano (Tpm) e tris(1-pirazolil)metanossulfonato (Tpms) bem como a sua imobilização em suportes funcionalizados de sílica mesoporosa (SBA-15).

A performance catalítica dos complexos de ouro ($[\text{AuCl}_2\text{Tpm}]\text{Cl}$ (AuTpm) e $[\text{AuCl}_2\text{Tpms}]$ (AuTpms) foi testada em reações de oxidação, nomeadamente no tolueno, álcool benzílico, glicerol e compostos de enxofre presentes no diesel. A esterificação oxidativa do benzaldeído, sub-produto da oxidação do tolueno foi posteriormente explorada. De forma a otimizar os vários sistemas catalíticos, foi avaliada a influência de diferentes parâmetros, tais como a temperatura, o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a presença de aditivos.

Nas reações de oxidação peroxidativas (H_2O_2 ou *t*-BuOOH) do tolueno e do álcool benzílico, rendimentos máximos de 8% para o tolueno com o catalisador AuTpms (6h, 80°C, H_2O_2 aq. 30%) e um rendimento total máximo de 43% para o álcool benzílico com o catalisador AuTpm (24 h, 80°C, de *t*-BuOOH aq. 70%) com uma seletividade de 72% para o benzaldeído, foram obtidos. Na esterificação do benzaldeído atingiram-se rendimentos totais máximos de 27% e 48% à temperatura ambiente e 80°C, respetivamente, na presença de AuTpms e com seletividade para o benzoato de metilo de 78%. Os catalisadores AuTpm e AuTpms mostraram-se inativos na oxidação de compostos de enxofre.

Neste trabalho foram ainda obtidos resultados preliminares na oxidação do glicerol. A imobilização dos complexos em aptes@SBA-15 revelou a lixiviação dos complexos C-escorpionatos e não apresentaram melhorias na reação. No final foi possível aumentar a cadeia de valor do tolueno em condições suaves.

Palavras-chave: Complexos de Ouro(III), C-Escorpionatos, Oxidação do Tolueno, Dessulfurização Oxidativa, Valorização da cadeia de valor.

Abstract

In this work, gold(III) complexes bearing C-scorpionate ligands hydrotris(1-pyrazolyl)methane (Tpm) and tris(1-pyrazolyl)methanesulfonate (Tpms) ligands synthesized and characterized and their immobilization on functionalized mesoporous silica supports (SBA-15) was explored.

The catalytic performance of the prepared Au complexes ($[\text{AuCl}_2\text{Tpm}]\text{Cl}$ (AuTpm) and $[\text{AuCl}_2\text{Tpms}]$ (AuTpms) was tested in oxidation reactions, namely of toluene, benzyl alcohol, glycerol and sulphur compounds present in diesel. The oxidative esterification of benzaldehyde, by-product of toluene oxidation, was further explored. In order to optimize the various catalytic systems, the influence of different parameters such as temperature, reaction time, amount of catalyst and the presence of additives was evaluated.

In the peroxidative (H_2O_2 or *t*-BuOOH) oxidation reactions of toluene and benzyl alcohol, maximum yields of 8% for toluene with the AuTpms catalyst (6h, 80°C, aq. 30% H_2O_2) and a maximum total yield of 43% for benzyl alcohol with the AuTpm catalyst (24 h, 80 °C, TBHP aq. 70%) with a selectivity of 72% for benzaldehyde, were obtained. The esterification of benzaldehyde, maximum yields of 27% and 48% at room temperature and 80°C, respectively, in the presence of AuTpms and with a selectivity of 78% for methyl benzoate were achieved. The AuTpm and AuTpms catalysts were inactive in the oxidation of sulphur compounds.

Preliminary results on glycerol oxidation were also obtained in this work. Immobilization of the complexes on aptes@SBA-15 revealed the leaching of the C-scorpionate complexes and showed no improvement in reaction. In the end it was possible to increase the market value chain of toluene under mild conditions.

Keywords: Gold(III) complexes, C-Scorpionate, Oxidation of Toluene, Oxidative desulfurization
Valorisation of the value chain

Agradecimentos

Gostava de agradecer primeiro aos meus pais, por todo o esforço, sacrifício e dedicação que fizeram para conseguir concretizar o meu sonho, por nunca me deixarem mal, sempre presentes para me ajudar, aconselhar o melhor que podiam e por nunca me deixarem desistir do meu sonho. Obrigado pelo apoio, mimos e toda a paciência para mim nestes últimos meses. Amo-vos sempre são tudo para mim.

Gostava sinceramente de agradecer às minhas orientadoras Prof. Luísa Martins e Prof. Elisabete Alegria pela oportunidade de fazer investigação num tema tão relevante e inovador como este, por todo o apoio que me deram quer na fase de escrita desde documento assim como ao longo dos meses em que trabalhamos juntos. Obrigado por deixarem-me investigar, perguntar e até sonhar com possibilidades e com vários temas que poderiam e alguns foram abordados, obrigado pela liberdade que me deram.

Gostava de agradecer também a Dr^a. Salete Balula, Dr. Carlos Granadeiro e à Dr^a. Fátima Mirante e a todos os colegas da FCUP pela maneira que me receberam na mesma e como nos guiaram nessa nova aventura o meu obrigado sincero.

Gostava de agradecer aos meus colegas do ISEL: Luís Correia, Sofia Alves, Inês Matias e Mohamed Soliman por me terem tão bem recebido, pelo apoio, ajuda e amizade que tivemos durante estes meses de trabalho.

Agradecer também a dois amigos muito especiais: Pedro Gomes e Patrícia Pereira. Obrigado por toda a ajuda, amizade que nutrem por mim ao longos destes anos, foram muito importantes para falar e discutir algumas ideias.

Um agradecimento muito especial à Prof. Fátima Guedes da Silva, por todo o apoio na área de cristalografia assim como pelas fantásticas aulas de CPC que me fizeram adorar esta área da catalise e seguir um tema assim.

Gostava de agradecer a duas professoras muito importantes para mim, a Prof^a. Silvina e Prof^a. Conceição Paulo, uma por me ter ensinado tão bem no inicio da minha vida académica que me foi capaz chegar tão longe, a outra todo o apoio e conselhos sobre as decisões mais importantes como entrar no IST e pela excelente professora que é.

Por último mas não menos importante agradecer ao meu namorado, Hélio Figueiredo que nunca me deixou mal nestes anos, sempre me apoiou, que fez tudo por mim, esteve ao meu lado durante esta nova fase e me deixou conversar e discutir apesar de as vezes não fazer ideia do que estava a falar mas estava sempre ali para mim. És a minha vida.

Lista de Símbolos e abreviaturas

4-MDBT: 4-metildibenzotiofeno	EU27: Europa dos 27
4,6-DMDBT: 4,6-dimetildibenzotiofeno	FCC: Food Chemical Codex
[AuCl ₂ Tpm]Cl. Cloreto de dicloro-hidro-tris(pirazolil)metanoouro (III)	H ₂ O ₂ : Peróxido de hidrogénio
[AuCl ₂ Tpms]: Dicloro-Tris(pirazolil)-metanossulfonatoouro (III)	HNO ₃ : Ácido nítrico
APTES: Aminopropiltriétoxissilano	ICP: Inductively coupled plasma
AuTpm: Cloreto de dicloro-hidro-tris(pirazolil)metanoouro (III)	MCM: Mobil Composition of Matter
AuTpms: Dicloro-Tris(pirazolil)-metanossulfonatoouro (III)	RMN: Ressonância magnética nuclear
BT: Benzotiofeno	SBA: Santa Barbara Amorphous
BTEX: Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno	TBHP: Hidroperóxido t-butilo
CFC: Clorofluorcarboneto	t-BuOOH: Hidroperóxido t-butilo
CMC: Concentração micelar crítica	TCA: Taxa de crescimento anual
COV: Composto orgânico Volátil	TDI: Di-isociano tolueno
DBT: Dibenzotiofeno	TEOS: Tetraetil ortosilicato
DHA: Dihidroxiacetona	TNT: Trinitrotolueno
DMSO: Dimetilsulfóxido	TON: Turn over number
E-factor: Fator ambiental	Tpm: Hidro-tris(pirazolil)metano
	Tpms: Tris(pirazolil)metanossulfonato
	UV: Ultra-violeta

Índice de conteúdos

1	Introdução	1
1.1	Motivação.....	1
1.2	Objetivo	1
2	Estado de Arte	2
2.1	Compostos de Coordenação	2
2.1.1	Centro metálico.....	2
2.1.2	Ligandos.....	5
2.1.3	Esfera de coordenação	8
2.2	Mecanismos da reação de oxidação	8
2.2.1	Oxidação de Alcanos e álcoois.....	8
2.2.2	Esterificação oxidativa.....	9
2.2.3	Dessulfurização Oxidativa	10
2.3	Suporte catalítico	11
2.3.1	Nanopartículas de Sílicas Mesoporosas	12
2.4	Princípios da Química Verde	16
2.5	Substratos e Principais Produtos.....	21
2.5.1	Tolueno.....	21
2.5.2	Álcool benzílico.....	24
2.5.3	Benzaldeído	24
2.5.4	Benzoato de metilo	26
2.5.5	Compostos de enxofre	27
2.5.6	Glicerol	30
3	Materiais e Métodos	34
3.1.1	Procedimento da síntese do hidro-tris(1-pirazolil)metano ^[254]	34
3.1.2	Procedimento da síntese do tris(1-pirazolil)metanossulfonato ^[255]	36
3.1.3	Síntese dos complexos de ouro (III) com ligandos C-escorpionatos ^[55]	37

3.1.4	Procedimento da síntese do Suporte SBA-15 ^[256]	38
3.1.5	Funcionalização do SBA-15 com APTES ^[257]	38
3.1.6	Imobilização do complexo metálico no suporte _{aptes} SBA-15	39
3.1.7	Procedimento de reação de Oxidação do Tolueno	39
3.1.8	Procedimento de reação de Oxidação do Glicerol	39
3.1.9	Procedimento de reação de Oxidação do Álcool Benzílico	40
3.1.10	Procedimento de reação de formação de Benzoatos	40
3.1.11	Procedimento de reação de Dessulfurização Oxidativa	40
3.1.12	Análise de RMN de ¹ H e ¹³ C	41
3.1.13	Análise Elementar e ICP	41
3.1.14	Cromatografia Gasosa	41
3.1.15	Espectroscopia de massa	41
3.1.16	Medições por Infravermelho	42
3.1.17	Difração de Raio X de cristal	42
3.1.18	Micro-ondas	42
4	Resultados e Discussão	42
4.1	Caracterização dos ligandos Tpm e Tpms	42
4.1.1	Caracterização do Tpm	42
4.1.2	Caracterização do Tpms	44
4.2	Caracterização dos catalisadores	45
4.2.1	Caracterização do AuTpm	45
4.2.2	Caracterização do AuTpms	46
4.3	Testes Catalíticos	49
4.3.1	Oxidação peroxidativa do tolueno	49
4.3.2	Oxidação do Álcool Benzílico	59
4.3.3	Produção de benzoato de metilo por esterificação oxidativa do benzaldeído	64
4.3.4	Produção de benzoato de metilo a partir do benzaldeído	69
4.3.5	Dessulfurização oxidativa do diesel	75

4.3.6	Oxidação do Glicerol (resultados preliminares)	77
5	Conclusões gerais e perspectivas futuras	78
6	Bibliografia.....	81
	Anexos.....	i

Índice de figuras

Figura 2.1 - Esquema exemplo de um complexo octaédrico	2
Figura 2.2- Publicações científicas sobre catalisadores homogêneos de ouro ao longo dos anos. [6]	3
Figura 2.3 - Reatividade do Ouro(I) versus Ouro (III) na ciclização do reagente 1. [14]	3
Figura 2.4 - Esquema da reação de Thomas usando sais de ouro [28]	4
Figura 2.5 - Esquema da reação de Teles [32]	4
Figura 2.6 - Esquema da reação de carboxilação do ciclohexano [61]	5
Figura 2.7 - Escorpionato	6
Figura 2.8 - Esquema do anião dipirazolilborato (I) e do anião trispirazolilborato (II) [74]	6
Figura 2.9 - Estrutura geral de um C-Escorpionato. [86]	7
Figura 2.10 - Complexos de ouro com escorpionatos. (1) - complexo de ouro (III) hidrotris(pirazolil)metano; (2) - complexo de ouro (III) 2,2,2-tris(pirazolil)etanol; (3) - complexo de ouro (III) hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)metano [55]	8
Figura 2.11 - Mecanismo proposto para oxidação de ciclohexano utilizando complexos de ouro (III). Adaptado de [55]	9
Figura 2.12 – Mecanismo coordenativo proposto para a esterificação oxidativa de aldeídos. Adaptado de [106]	9
Figura 2.13 - Mecanismo radicalar proposto para a esterificação de aldeídos. Adaptado de [109] ..	10
Figura 2.14- Mecanismo previsto para a oxidação dos compostos de enxofre. Adaptado de [115] ..	10
Figura 2.15- Mecanismo radicalar utilizando um catalisador de Fenton. Adaptado de [117]	11
Figura 2.16 - Representação de alguns tipos de Sílica Mesoporosas [128]	12
Figura 2.17 - Sequência do sistema binário água-surfactante [143] [144]	13
Figura 2.18 - Formação da estrutura mesoporosa (a) via "cooperative self-assembly" (b) via "true liquid crystal template" [145]	14
Figura 2.19 - Esquema reacional genérico do processo sol-gel [144]	14
Figura 2.20 - Síntese do SBA-15 [152]	15
Figura 2.21 - Funcionalização do SBA-15 com o APTES por pós-síntese [160]	16
Figura 2.22 - Reação de Wittig	17

Figura 2.23 - Processo industrial da produção de penicilina. (I) e (II) - método químico. (III) - usando enzima ^[162]	20
Figura 2.24 - Principais constituintes dos COVs	22
Figura 2.25 - Distribuição do Consumo de Tolueno por regiões em 2013 ^[182]	23
Figura 2.26 - Distribuição dos principais usos do Tolueno ^[177]	23
Figura 2.27 - Caminho reacional proposto por Lars e Andersson ^[183]	23
Figura 2.28 – Distribuição das principais utilizações do benzaldeído. ^[199]	25
Figura 2.29 - Distribuição das utilizações e mercado em 2019 ^[208]	26
Figura 2.30 - Mercado do benzoato de metilo previsto até 2024 ^[208]	27
Figura 2.31 - Esquema da reação de hidrogenação de um composto orgânico de enxofre.....	27
Figura 2.32 - Principais constituintes de enxofre presentes no diesel.....	28
Figura 2.33 - Esquema do processo de dessulfurização oxidativa. Adaptado de ^[113]	29
Figura 2.34 - Variação do cetane number com o número de carbonos e estrutura da molécula ^[229]	29
Figura 2.35 - Evolução da produção de biodiesel e glicerol entre 2000 e 2011 ^[230]	30
Figura 2.36 - Aplicações industriais para o glicerol ^[232]	31
Figura 2.37 - Maiores produtores de biodiesel a nível mundial. Valor em 10 ⁵ m ³ . ^[233]	31
Figura 2.38 - Principais reações e produtos possíveis através da transformação do glicerol ^[236] ...	32
Figura 2.39 - Produtos possíveis na oxidação do glicerol ^[237]	33
Figura 3.1 - Tpm após recristalização	36
Figura 3.2 - Amostra de Tpms	37
Figura 3.3 – Lado direito: Complexo [AuCl ₂ Tpms]Cl precipitado. Lado esquerdo: Complexo [AuCl ₂ Tpms] precipitado	37
Figura 3.4- a) Complexo [AuCl ₂ Tpms]Cl. b) Complexo [AuCl ₂ Tpms]	38
Figura 3.5- Amostra de aptes@SBA-15	39
Figura 4.1- Esquema do Tpm com numeração dos hidrogénios.....	43
Figura 4.2- Comparação entre o Tpm antes (vermelho) e após (azul) recristalização.....	43
Figura 4.3 – Esquema do Tpms com numeração dos hidrogénios.....	44
Figura 4.4 – Espectro de RMN de protão do Tpms	44
Figura 4.5 - Esquema do AuTpm com numeração dos hidrogénios	45
Figura 4.6 - Representação esquemática do AuTpms.....	46
Figura 4.7 - Moléculas de AuTpms presentes no cristal analisado	46
Figura 4.8 - Espectro de RMN de protão para o AuTpms	47
Figura 4.9 - Espectro de RMN de carbono do AuTpms	48
Figura 4.10 Espectro de IV para os comprimentos de onda entre os 3200-1100 cm ⁻¹	49

Figura 4.11 - Espectro de FAR-IR	49
Figura 4.12 - Esquema reacional da oxidação peroxidativa do tolueno	49
Figura 4.13 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) na presença de diferentes oxidantes; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de diferentes oxidantes.....	50
Figura 4.14 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) na presença de aditivo; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de aditivo.....	51
Figura 4.15 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) na presença de aditivo; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de aditivo.....	52
Figura 4.16 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) para diferentes quantidades de oxidante; b) Seletividade para o benzaldeído para diferentes quantidades de oxidante.	53
Figura 4.17 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) para diferentes temperaturas; b) Seletividade para o benzaldeído para diferentes temperaturas.	54
Figura 4.18 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) para diferentes quantidades de catalisador; b) Seletividade para o benzaldeído para diferentes quantidades de catalisador.	55
Figura 4.19 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) durante 24 horas utilizando AuTpm; b) Seletividade para o benzaldeído durante 24 horas utilizando AuTpm.	56
Figura 4.20 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) durante 24 horas utilizando AuTpms; b) Seletividade para o benzaldeído durante 24 horas utilizando AuTpms.	57
Figura 4.21 - a) Catalisador AuTpms suportado em aptes@SBA-15. b) Catalisador AuTpm suportado em aptes@SBA-15	58
Figura 4.22 - Esquema reacional da oxidação do álcool benzílico	59
Figura 4.23 - a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) b) Seletividade para o benzaldeído	59
Figura 4.24 – a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) na presença de diferentes oxidantes; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de diferentes oxidantes.....	60
Figura 4.25 – a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) na presença de diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	61
Figura 4.26 - a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) a diferentes temperaturas; b) Seletividade para o benzaldeído a diferentes temperaturas.....	62
Figura 4.27 - a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) para diferentes quantidades de catalisador b) Seletividade para o benzaldeído para diferentes quantidades de catalisador	63
Figura 4.28 – Esquema reacional da esterificação oxidativa do benzaldeído.....	64

Figura 4.29- a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) a diferentes temperaturas; b) Seletividade para o benzoato de metilo a diferentes temperaturas.....	65
Figura 4.30 – a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes tipos de oxidante; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes tipos de oxidante.....	66
Figura 4.31 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes quantidades de metanol; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes quantidades de metanol	67
Figura 4.32 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	68
Figura 4.33 - a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) b) Seletividade para o benzaldeído	69
Figura 4.34 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes quantidades de metanol; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes quantidades de metanol	70
Figura 4.35 – Rendimento do benzoato de metilo, ácido benzoico e seletividade ao benzoato de metilo para o catalisador AuTpm durante 8 horas.....	71
Figura 4.36 - Rendimento do benzoato de metilo, ácido benzoico e seletividade ao benzoato de metilo para o catalisador AuTpm durante 8 horas	71
Figura 4.37 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	72
Figura 4.38 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes quantidades de catalisador; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes quantidades de catalisador	73
Figura 4.39 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes temperaturas; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes temperaturas	74
Figura 4.40 - Resultado da dessulfurização variando o rácio enxofre/catalisador	75
Figura 4.41 - Resultado da dessulfurização utilizando diferentes oxidantes.....	76
Figura 4.42 - Produtos possíveis de observar nas reações de oxidação do glicerol realizadas	77
Figura 5.1 - Proposta de escorpionato para imobilização em suporte baseado em ^[62]	80

Índice de tabelas

Tabela 1- E-factor na indústria química ^[165]	17
Tabela 2 – Composição típica do glicerol ^[231]	30

Tabela 3 – Desvio químico e número de prótons do Tpm analisado por RMN	43
Tabela 4 – Desvio químico e número de prótons do Tpms analisado por RMN	44
Tabela 5 - Desvio químico e número de prótons do AuTpm analisado por RMN.....	45
Tabela 6 - Distâncias entre átomos em Å e ângulos em graus mais relevantes no cristal	47
Tabela 7 - Comparação entre os valores teóricos e os obtidos na análise elementar	48
Tabela 8 – Oxidação do tolueno com diferentes oxidantes na presença de AuTpms e AuTpm a ...	50
Tabela 9 - Comparação dos resultados obtidos na ausência e presença de aditivo para o AuTpms ^a	51
Tabela 10 - Oxidação do tolueno com diferentes razões de aditivo na presença de AuTpms e AuTpm ^a	52
Tabela 11 - Resultados obtidos para os diferentes razões de oxidante/substrato para a oxidação do tolueno ^a	53
Tabela 12 - Oxidação do tolueno a diferentes temperaturas na presença de AuTpms e AuTpm ^a .	54
Tabela 13 - Oxidação do tolueno na presença de diferentes quantidades de AuTpms e AuTpm ^a .	55
Tabela 14 - Resumo das condições reacionais otimizadas para os catalisadores antes do estudo cinético para a oxidação do tolueno	56
Tabela 15 – Oxidação do tolueno ao longo de 24 horas utilizando o AuTpm ^a	56
Tabela 16 - Oxidação do tolueno ao longo de 24 horas utilizando o AuTpms ^a	57
Tabela 17 - Condições reacionais otimizadas para os catalisadores para a oxidação do tolueno...	57
Tabela 18 - Comparação entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos	58
Tabela 19 - Oxidação do álcool benzílico com diferentes oxidantes na presença de AuTpms e AuTpm a)	60
Tabela 20 - Oxidação do álcool benzílico com diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ na presença de AuTpms e AuTpm a	61
Tabela 21 - Oxidação do álcool benzílico a diferentes temperaturas na presença de AuTpms e AuTpm a	62
Tabela 22 - Oxidação do álcool benzílico na presença de diferentes quantidades de AuTpms e AuTpm a	63
Tabela 23 - Condições otimizadas para a oxidação do álcool benzílico.....	64
Tabela 24 – Esterificação do benzaldeído a diferentes temperaturas na presença de AuTpms e AuTpm a	65
Tabela 25 - Esterificação do benzaldeído com diferentes oxidantes na presença de AuTpms e AuTpm a)	66
Tabela 26 - Esterificação do benzaldeído com diferentes quantidades de metanol na presença de AuTpms e AuTpm a)	67

Tabela 27 - Esterificação do benzaldeído com diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ na presença de AuTpms e AuTpm a	68
Tabela 28 - Esterificação do benzaldeído com diferentes quantidades de metanol na presença de AuTpms e AuTpm a	70
Tabela 29 - Esterificação do benzaldeído com diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ na presença de AuTpms e AuTpm a	72
Tabela 30 - Esterificação do benzaldeído na presença de diferentes quantidades de AuTpms e AuTpm a)	73
Tabela 31 - Esterificação do benzaldeído a diferentes temperaturas na presença de AuTpms e AuTpm a	74
Tabela 32 - Melhores condições obtidas para a esterificação do benzaldeído	74
Tabela 33 - Dados cristalográficos do cristal AuTpms.....	v

1 Introdução

1.1 Motivação

Tanto a catálise heterogénea como homogénea são áreas atualmente bastante investigadas, nomeadamente catalisadores que permitam obter melhores resultados, suavizar as condições reacionais e minimizar o uso de solventes orgânicos e aditivos prejudiciais ao meio ambiente. Uma das vantagens da catálise homogénea é a grande número de complexos que se pode formar devido à variedade de ligandos e diferentes formas de coordenação ao centro metálico. Os escorpionatos por exemplo podem coordenar-se de diferentes formas podendo originar um número elevado de catalisadores metálicos com diferentes comportamentos catalíticos. Por outro lado, ocorrendo em meio homogéneo, a separação do catalisador do meio reacional torna-se muito difícil sendo em alguns casos até impossível, tornando o processo dispendioso. No caso da catálise heterogénea a variedade não é tão vasta, mas a separação do catalisador do meio reacional é bastante mais simples diminuindo o custo de operação com esse mesmo catalisador.

Como tal nos últimos anos têm sido realizados vários estudos onde se procura combinar o melhor das duas catálises: a variedade e seletividade da catálise homogénea e a possibilidade de heterogeneizar os catalisadores metálicos de modo a permitir a sua reutilização. A ideia passa por imobilizar os compostos de coordenação em suportes sólidos variados como nanotubos de carbonos, zeólitos, óxidos, aluminossilicatos, polímeros entre outros.

Como primeira abordagem são testadas a atividade e seletividade do complexo, em fase homogénea, otimizando posteriormente os parâmetros reacionais garantindo o maior rendimento e seletividade para a reação. Após a primeira fase de teste é escolhido o melhor suporte com base nos catalisadores utilizados, no substrato que está a ser utilizado nas reações e nos produtos que queremos obter. Na maioria dos casos a heterogeneização dos complexos revelam um aumento da atividade e seletividade dos mesmo quando comparada com a reação em fase homogénea.

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é investigar o ouro (III) como centro metálico de coordenação com diversos escorpionatos como ligandos, em reações de oxidação de tolueno, glicerol, álcool benzílico e derivados e de compostos de enxofre presentes no diesel. Os catalisadores sintetizados são utilizados em catálise homogénea e posteriormente suportados para investigar e comparar a sua atividade quando suportado.

O desafio deste projeto prende-se pela síntese de novos complexos e pela otimização das condições reacionais às quais ocorrem as diversas reações. Tendo em conta que se pretende utilizar

uma química sustentável tem de se então ter atenção quanto à escolha dos solventes assim como pelas condições às quais as reações ocorrem.

2 Estado de Arte

2.1 Compostos de Coordenação

Compostos de coordenação, vulgarmente chamados de complexos, são formados por um ou vários centros metálicos com orbitais d ou f incompletas e por ligandos com pares de eletrões não ligantes que se ligam ao centro metálico através de uma ligação covalente dativa. Os ligandos podem ser moléculas neutras, aniões ou catiões.

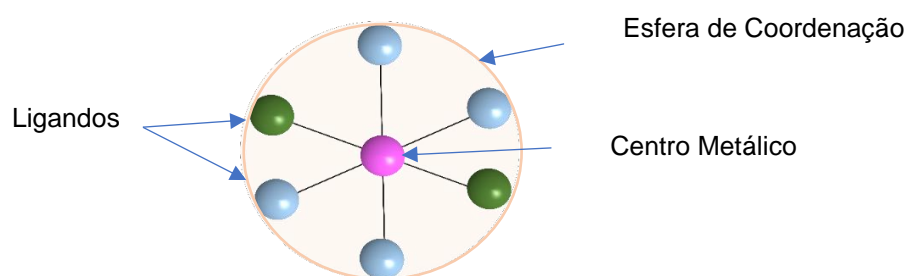


Figura 2.1 - Esquema exemplo de um complexo octaédrico

Os complexos começaram a surgir em 1893 através de Alfred Werner e o complexo de cobalto(III), onde este atribuiu ao número de átomos que circundavam um núcleo central de número de coordenação. [1]

2.1.1 Centro metálico

O centro metálico dos complexo é constituído por norma, por iões metálicos do bloco d e f pelo que possuem: vários estados de oxidação indo de valores negativos até valores altos como oito, números de coordenação que variam consoante o metal, entre dois e catorze, [2] diferentes propriedades magnéticas, reatividades assim como uma vasta quantidade de geometrias estando estas relacionadas com o número de coordenação. [3]

2.1.1.1 Ouro

O ouro é um metal nobre de elevado valor comercial, muitas vezes conhecido pelo seu uso em joalheria. Foi um dos primeiros metais preciosos a ser utilizado pelo ser humano tanto para demonstração de poder e riqueza assim como posteriormente na alquimia. [4] Durante muitos anos o

uso de compostos de ouro foi desvalorizado, devido à ideia preconcebida de que é inerte e com um valor comercial elevado,^[5] mas o paradigma mudou e ao investigar a sua atividade demonstrou-se que o ouro se comporta como um ácido de Lewis macio, tanto a nível homogéneo como heterogéneo, que demonstra ser ativo cataliticamente em diversas reações sendo um dos tópicos bastante explorados hoje em dia.

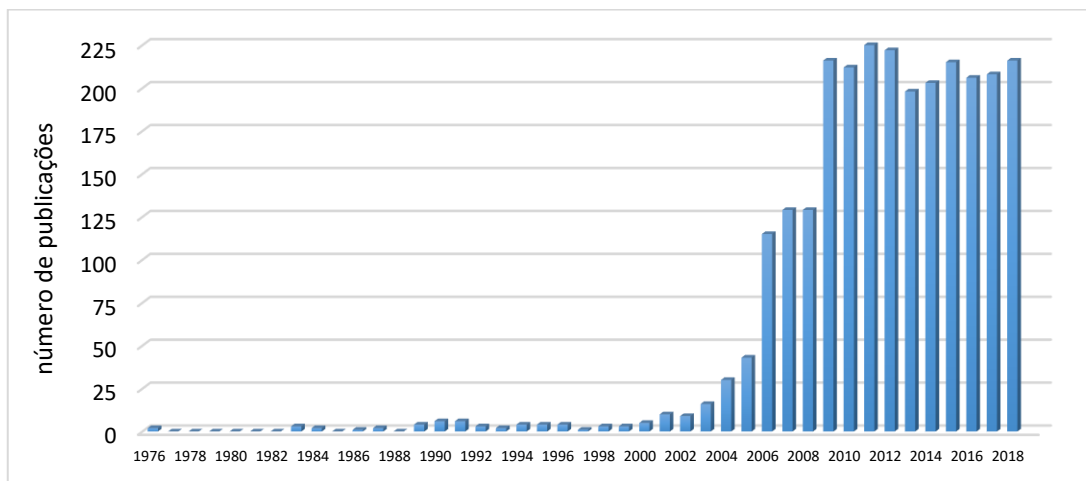


Figura 2.2- Publicações científicas sobre catalisadores homogéneos de ouro ao longo dos anos. Adaptado de ^[6]

O seu uso foca-se em complexos organometálicos, em nanopartículas suportadas e na utilização dos sais. O que torna o ouro um material pouco explorado até hoje é o elevado preço associado que afasta muitas possibilidades de uso, mas mesmo assim foi estudado para várias reações entre as quais se destacam: reações de hidrogenação,^[7] oxidação,^[8-10] acoplamento C-C,^{[11] [12]} redução de NO_x,^[13] mostrando uma elevada seletividade como catalisador. Como metal de coordenação este possui poucos estados de oxidação, de -1 a +3, sendo os mais comuns, +1 e +3.

A simples alteração do estado de oxidação do metal leva à alteração do mecanismo reacional como é exemplificado na Figura 2.3

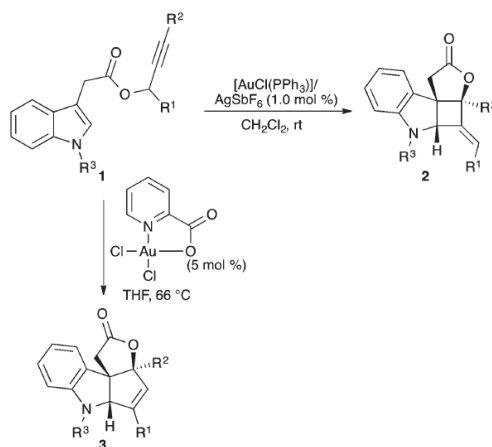


Figura 2.3 - Reatividade do Ouro(I) versus Ouro (III) na ciclização do reagente 1. ^[14]

Como é possível observar na Figura 2.3, o produto 2 é obtido utilizando um complexo de ouro(I) enquanto que o 3 é obtido quando se utiliza o complexo de ouro(III) partindo do mesmo substrato.

Sais de ouro(I) e ouro(III) são capazes de ativar a ligação C-H de compostos aromáticos, alcinos terminais e β -dicarbonilos formando nucleófilos que são capazes de reagir com vários eletrófilos. [8] O ouro tem a capacidade de ativar as ligações carbono-carbono duplas e triplas, funcionando como ácido de Lewis macio, permitindo assim a formação de ligações C-C, [15-17] C-O, [18-20] C-N [21-23] e C-S [24] [25] eficientemente. [8]

A aplicação de sais de ouro como catalisador começou ainda no século passado e hoje em dia faz parte dos catalisadores mais ativos a baixas temperaturas. [8] [26] Como reportado em 1991, o sal de ouro(III) NaAuCl_4 consegue catalisar a adição de água e metanol a alcinos terminais, mas este não possuía seletividade de região para alcinos internos não simétricos. [27] [28] O uso de AuCl_3 também é relevante para reações de ciclização de alcinos. [29] [30] Mas rapidamente se percebeu que os ligandos possuíam um papel fundamental na modelação da reatividade dos catalisadores de ouro na ativação de alcinos, alcenos e alenos. [14]

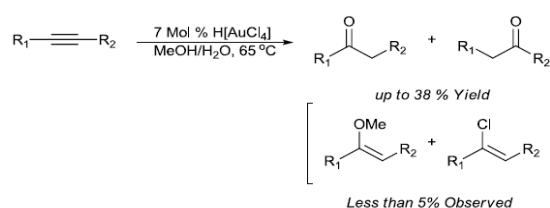


Figura 2.4 - Esquema da reação de Thomas usando sais de ouro [28]

A maioria dos complexos de ouro(I) possuem uma geometria linear correspondente a um número de coordenação de 2, mas é possível coordenar até 4 ligandos, tendo sido os primeiros ainda sintetizados no século passado. A primeira aplicação de sucesso em catálise foi observada em 1986 por Ito e Sawamura na reação aldol assimétrica de aldeídos com isocianoacetatos [31] mas a grande aplicação de complexos de ouro surgiu em 1998 na formação de acetais por adição de metanol a alcinos reportado por Teles *et al.* [32]. Muitos complexos de ouro(I) utilizando fosfinas como ligandos tem sido preparados [33] [34], sendo o mais conhecido quando utilizados volumosos ligandos de di-álquilo, bi-fenil-fosfinas para reações de acoplamento cruzado C-C e C-X, utilizando-se o ouro e o paládio como metais. [14] [35] [36] Como outros exemplos de ligandos e reações: o uso de fosfinas quirais para alcoxiciclização enantioselectiva [37], hidroaminação [38] intermolecular de etileno e alcenos com ureias cíclicas, [39] ciclopropanação estereoseletiva de olfinas, [40] hidrofluoração de alcinos, [41] ciclização de alcinos [42] [43] e álcoois, [44] alquilação, [45] funcionalização, [46] rearranjos, [47-49] reações de substituição [50] e adição. [51]



Figura 2.5 - Esquema da reação de Teles [32]

Os complexos de ouro(III) ganharam notoriedade nos últimos anos. Adotam normalmente uma estrutura quadrangular plana possuindo assim 4 ligandos havendo alguns, apesar de poucos casos de complexos com cinco ligandos. [52] Muita investigação foi desenvolvida na parte da síntese dos catalisadores [53], assim como na sua imobilização. [54] [55] A utilização dos mesmo ocorre em diversas reações de acoplamento C-C, [56-58] usando por exemplo bases de Schiff como ligandos, [59] oxidação, [55] redução, [60] carboxilação, [61] hidrogenação, [62] hidroxilação [63] e ciclo-adição [64] também para outros usos como é o caso de compostos fotoluminescentes. [65] Também no campo da medicina os compostos de ouro têm mostrado a sua relevância até antes do campo da química. O uso do ouro remonta à antiguidade, dos relatos começado na China Imperial [66] [67] e foi vulgarmente usado para o tratamento de artrites reumatóides. [68] A procura de novos medicamentos e agentes ativos continua e o ouro a ser explorado mais na área oncológica devido à sua semelhança geométrica com a *cis*-platina, já usada na medicação oncológica. [69-72]

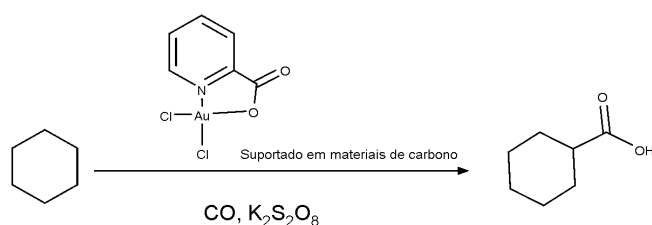


Figura 2.6 - Esquema da reação de carboxilação do ciclohexano [61]

2.1.2 Ligandos

Na química de coordenação um ligando é uma molécula ou ião com grupos doadores de elétrões, capazes de se ligarem coordenativamente ao átomo central.

A variedade de moléculas que se podem ligar ao centro metálico é bastante vasto, desde de moléculas orgânicas, inorgânicas assim como iões. Apesar de existirem também ligações metal-metal essas não são consideradas como ligandos devido à espécie a que pertencem, por norma são dois núcleos metálicos que agem como um de modo a compensar o número de elétrões à sua volta e tornando-se mais estáveis.

Os doadores são por norma N, O, P, S assim como iões halogenetos sendo os mais comuns. Apesar destes serem os átomos que cobrem a maioria dos ligandos doadores, existem ligandos que não possuem nenhum dos anteriores como é o caso de H_3C^- , sendo um dador de carbono bastante eficiente.

O ligando mais simples oferece para estabelecer a ligação um par de elétrões podendo serem partilhados vários como por exemplo no caso de anéis aromáticos.

Uma das propriedades dos ligandos chama-se denticidade, que se define pelo número de dadores coordenativos do ligando. Quando a coordenação é efetuada somente por um grupo dador estamos a falar de um ligando monodentado, mas existem moléculas como é o caso de escorpionatos que se podem coordenar por vários grupos tornando-os assim polidentados.

2.1.2.1 Escorpionatos

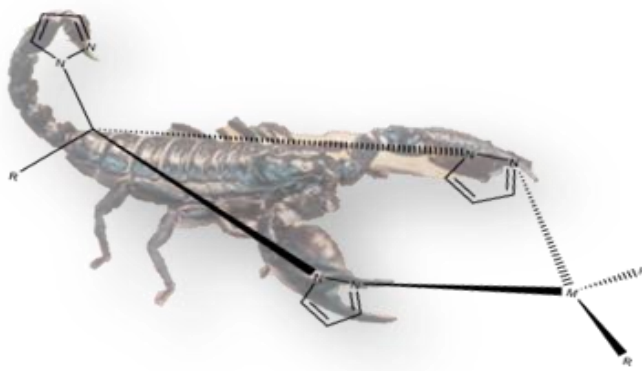


Figura 2.7 - Escorpionato

Em 1966 foram pela primeira vez sintetizado por Trofimenko os aniões, tris(pirazolilo)borato e di(pirazolilo)borato. Estes compostos seriam apelidados de escorpionatos, ^[73] pela sua estrutura e comportamento de como este se liga ao centro metálico num composto de coordenação. Dois dos anéis pirazolilos do composto comportavam-se como as pinças de um escorpião ligando-se ao centro metálico enquanto que o terceiro pirazolilo e/ou um grupo R, no caso dos escorpionatos com somente dois anéis pirazolilo, ligado ao átomo de boro roda para a frente como a cauda do escorpião podendo ou não ligar-se ao metal por cima.

A versatilidade em termos de substituintes ocorre por substituição dos hidrogénios presentes nos anéis pirazolilo assim como na substituição do grupo R. A substituição pode ocorrer por grupos alquilo, arilo, halogenetos e aromáticos por exemplo, variando assim a estereoquímica e propriedades eletrónicas do complexo.

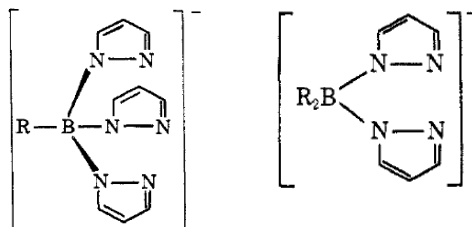


Figura 2.8 - Esquema do anião dipirazoliloborato (I) e do anião trispirazoliloborato (II) ^[74]

Os escorpionatos de boro foram complexados com vários metais como por exemplo: cobalto, ^[75] ferro, ^[76] cobre, ^[77] prata, ^[78] ósmio, ^[79] níquel, ^[80] ródio e irídio ^[81] entre muitos outros.

Apesar dos escorpionatos de carbono já serem conhecidos desde de 1937, ^[82] somente após as descobertas e publicações por Trofimenko é que em 1966 ^[83] e 1970 ^[84] se começa a utilizar os

mesmos. Têm como principal benefício a facilidade dos ligandos em formar complexos com metais reduzíveis, como prata(I) e paládio(II) que não são possíveis de obter com escorpionatos de boro. [85] Esses são chamados os escorpionatos de “segunda geração”. Nesse mesmo trabalho foi apresentada a complexação de hidro-tris(1-pirazolil)metano com vários metais como molibdênio, ferro, manganês e tungstênio.

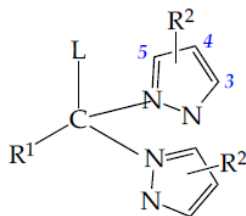


Figura 2.9 - Estrutura geral de um C-Escorpionato. [86]

Um escorpionato como apresentado na Figura 2.9, chama-se um hétero-escorpionato quando L não é um grupo pirazolilo e homo-escorpionato quando existem 3 grupos pirazolilo. O tempo consumido na síntese de tris(1-pirazolilo)metanos quando comparado na síntese de escorpionatos de boro é muito maior sendo esta a principal razão para um sub-desenvolvimento desta classe de ligandos apesar de toda a sua versatilidade em termos de funcionalização. [87] As posições R1 e R2 da Figura 2.9 são suscetíveis a serem manipuladas e alteradas conferindo assim diferentes efeitos no comportamento coordenativo do ligando.

É esperado que um substituinte no anel do pirazolilo, R2, produza um efeito na estereoquímica do ligando e posteriormente no complexo assim como nas propriedades de aceitador/doador de elétrons do mesmo. Tomando por exemplo a posição 3 do anel, grupos que se encontrem nessa mesma posição tendem a ser orientados para o sentido da ligação coordenativa do metal, [88] por exemplo metais com grande afinidade a formarem compostos de coordenação octaédricos na forma de *sandwich* como é o caso do Fe(II), são obrigados devido a este impedimento estereoquímico a não adotarem tal geometria.

Por outro lado, a substituição de R1 por diferentes grupos vai influenciar as propriedades dos complexos, como solubilidade por exemplo, assim como permitir a ligação dos mesmos a suportes sólido tornando-os bastante atrativos em aplicações catalíticas industriais. [55]

Com os escorpionatos de carbono estão reportados vários complexos incluindo: zinco, [89] vanádio, [90] ferro, [91] rênio, [92] cobre, [93] molibdênio, [94] prata, [95] rutênio [96] entre outros dos quais o ouro.

No caso de complexos de ouro com escorpionatos, os primeiros surgiram em 1982 por *Canty et al.* [97] sendo estes os chamados de “segunda geração” por serem escorpionatos de carbono. Em 2001 foram complexados escorpionatos de boro com ouro [98] sendo só em 2013 por *Martins et al.* [55] que escorpionatos neste caso de carbono voltam a ser complexados com o ouro como pode ser observado na Figura 2.10.

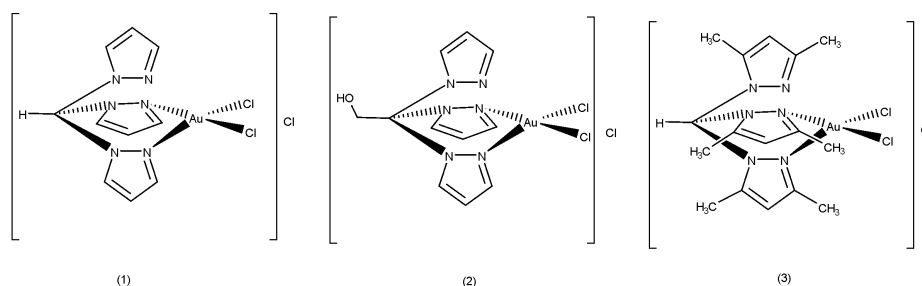


Figura 2.10 - Complexos de ouro com escorpionatos. (1) - complexo de ouro (III) hidrotris(pirazolil)metano; (2) - complexo de ouro (III) 2,2,2-tris(pirazolil)etanol; (3) - complexo de ouro (III) hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)metano [55]

2.1.3 Esfera de coordenação

A esfera de coordenação interna é definida como o grupo de ligandos que se encontram diretamente coordenados com o átomo central e onde ocorrem a adição, remoção e substituição de ligandos. A esfera de coordenação externa ocorre, nomeadamente, em complexos iônicos onde os contra iões e outras moléculas como água estão presentes e ligadas à esfera de coordenação interna.

2.2 Mecanismos da reação de oxidação

2.2.1 Oxidação de Alcanos e álcoois

A oxidação de alcanos e álcoois tem sido uma reação muito investigada assim como o seu mecanismo. Como já proposto para vários metais (V, Re, Fe, Cu) [91] [99-103] assim como para complexos de ouro [55], o mecanismo deverá ser radicalar envolve a formação de radicais ambos centrado no carbono e oxigénio. O mecanismo proposto por Shul'pin [101] [104], explicita a decomposição catalítica do oxidante através da oxidação e redução do metal formando radicais $\bullet OH$ e $\bullet OOH$. O radical carbónico $R_3C \bullet$ é formado após a perda do protão, R_3CH , pelo radical $\bullet OH$. A reação do $R_3C \bullet$ juntamente com O_2 leva à formação de $R_3COO \bullet$ que após reagir com o oxidante consegue formar R_3COOH . Posteriormente existe uma decomposição assistida pelo metal que ao reduzir-se e oxidar-se leva à decomposição do R_3COOH em $R_3COO \bullet$ e $R_3CO \bullet$. O radical $R_3CO \bullet$ irá formar o álcool respetivo R_3COH ativando outro alcano para a reação, propagando assim a reação radicalar, enquanto que o aldeído é formado juntamente com álcool pela reação de dois radicais $2 R_3COO \bullet$. [105]

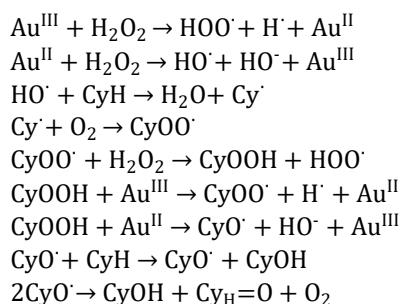


Figura 2.11 - Mecanismo proposto para oxidação de ciclohexano utilizando complexos de ouro (III). Adaptado de [55]

2.2.2 Esterificação oxidativa

A esterificação ocorre naturalmente entre um ácido e um álcool. A esterificação oxidativa permite a formação do éster sem que seja necessária a oxidação do aldeído ao ácido de modo a esterificar. Existem dois mecanismos propostos: um coordenativo e um radicalar.

O mecanismo coordenativo passa primeiro pela coordenação do oxidante ao centro metálico sendo posteriormente coordenado o aldeído. Nessa coordenação o oxigênio do aldeído forma uma ligação com o oxigênio do oxidante havendo também a ligação do segundo oxigênio do oxidante ao carbono do aldeído. Nessa altura ocorre uma transferência do próton do aldeído para um dos oxigênios do oxidante formando-se uma ligação dupla C=O. Posteriormente o álcool ataca nucleofílicamente o aldeído sendo então libertado o éster formado e água como consequência da oxidação, retornando o catalisador ao seu estado original e de novo apto para voltar a catalisar a reação. [106-108]

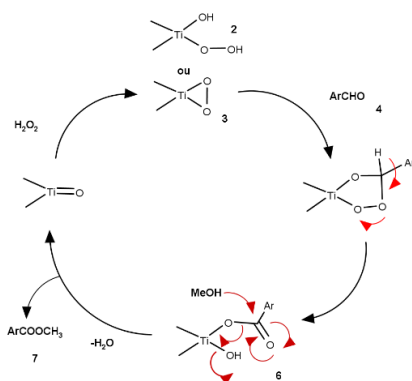


Figura 2.12 – Mecanismo coordenativo proposto para a esterificação oxidativa de aldeídos. Adaptado de [106]

O mecanismo radicalar, igualmente como o de alcanos, passa pela formação de um radical $\cdot OH$ ou de outro que consiga retirar prótons, através da oxidação e redução do metal. O radical $\cdot OH$ retira um próton do aldeído produzindo $R\dot{C}O$. O radical $\cdot OH$ juntamente com o álcool reagem com o $R\dot{C}O$ produzindo no final o éster e água como produto secundário. [109] [110]

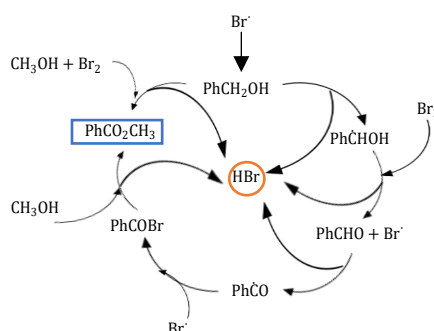
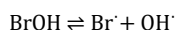
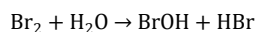
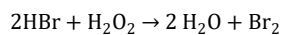


Figura 2.13 - Mecanismo radicalar proposto para a esterificação de aldeídos. Adaptado de [109]

2.2.3 Dessulfurização Oxidativa

Em termos da dessulfurização oxidativa o mecanismo da reação como nas anteriores depende do catalisador usado.

Um dos mecanismos propostos envolve inicialmente a formação de um intermediário através de um ataque nucleofílico do oxidante ao centro metálico, resultando num aumento do carácter eletrófilo do peróxido e conseqüentemente da sua reatividade. As oxidações dos compostos de enxofre seguem o mecanismo de ataque nucleofílico ao intermediário rico eletronicamente. Ao oxidar o composto de enxofre, o catalisador é regenerado e existe a libertação do composto oxidado e do oxidante agora reduzido. O composto formado é assim uma sulfona. Este mecanismo catalítico encontra-se vastamente publicado e estudado na literatura. [111-115]

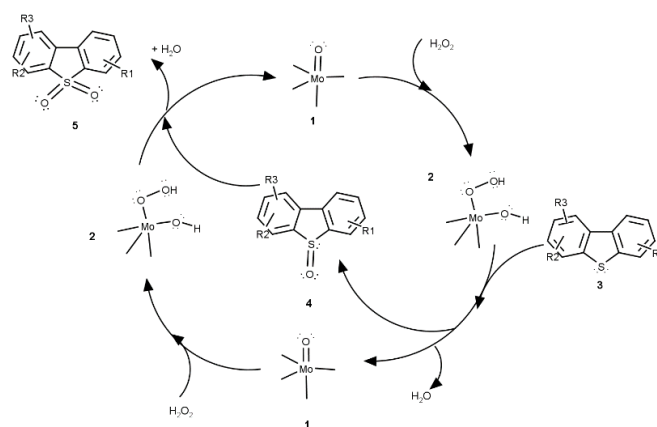


Figura 2.14- Mecanismo previsto para a oxidação dos compostos de enxofre. Adaptado de [115]

Outra proposta de mecanismo, relata um mecanismo radicalar utilizando um reagente de *Fenton* que passa por uma solução de peróxido de hidrogénio e um composto ferroso que possa ser oxidado de um estado +2 para um estado +3. [116] [117] No mecanismo, apresentado na Figura 2.15, a presença de ácido acético é recomendada de modo a melhor produzir os radicais pretendidos atuando como um co-catalisador. O mecanismo começa pela formação do ácido peracético resultante do equilíbrio entre o ácido acético e o peróxido de hidrogénio. Este é então decomposto em dois componentes radiculares: $\bullet\text{OOH}$ e $\text{CH}_3\text{CO}\bullet$. O catalisador de ferro (II) é então oxidado a ferro (III) produzindo $\bullet\text{OH}$ e OH^- . O radical $\bullet\text{OH}$ reage com o oxidante produzindo o radical $\bullet\text{OOH}$ e água. O radical $\bullet\text{OOH}$ é o responsável pela oxidação dos compostos de enxofre formando na sua oxidação $\bullet\text{OH}$. Para terminar a reação e recuperar o estado inicial do catalisador: o ferro é reduzido novamente para ferro (II) formando oxigénio molecular e um protão e o ácido acético é normalmente formado pela reação do radical $\bullet\text{OH}$ e $\text{CH}_3\text{CO}\bullet$.

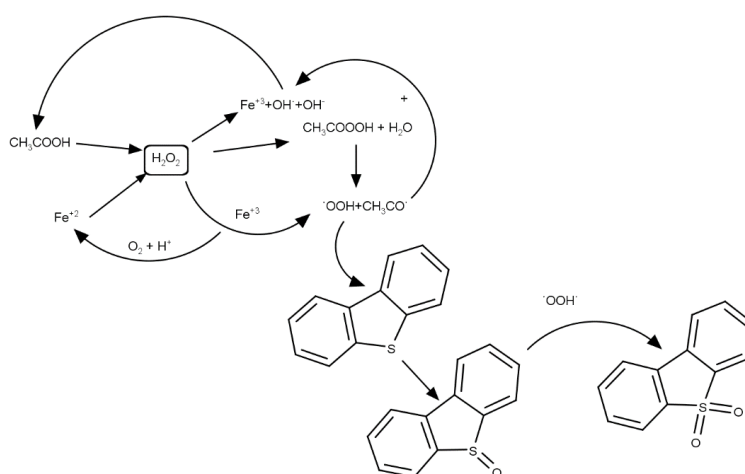


Figura 2.15- Mecanismo radicalar utilizando um catalisador de Fenton. Adaptado de [117]

2.3 Suporte catalítico

O suporte possui um papel fundamental na área catalítica, permitindo tornar heterogêneos catalisadores homogêneos facilitando a sua utilização, visto que a separação do efluente reacional é muito mais facilitada, diminuindo as suas perdas nas recuperações e no investimento.

Um suporte catalítico deve possuir uma área superficial elevada, visto que as reações ocorrem na superfície do mesmo, como consequência uma elevada porosidade que acarreta alguns problemas como as limitações difusionais internas.

Alguns suportes são: as sílicas porosas (SBA-15, MCM-41), alumina (Al_2O_3), carvão ativado, nanotubos de carbono, Alumino-silicatos amorfos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) e zeólitos.

2.3.1 Nanopartículas de Sílicas Mesoporosas

Materiais mesoporosos são classificados pela IUPAC como sendo materiais cujo diâmetro livre do poro se encontra no intervalo de 2 a 50 nm. ^[118]

Em 1992 uma equipa de investigadores da empresa Mobil Corporation descobriu a família dos silicatos e aluminossilicatos M41S, peneiros moleculares mesoporosos com uma estrutura porosa uniforme e larga. ^[119] Esta descoberta levou ao investimento da investigação sobre os materiais de sílica mesoporosos. ^[120-123] Entre todos os compostos da família M41S um dos mais explorado tanto na área farmacêutica, como material adsorvente assim como suporte na área da catálise é o MCM-41. Este possui uma geometria hexagonal, com poros de diâmetro compreendido entre 2,5 e 6 nm e o seu *template* é obtido usando um surfactante catiónico. Existem, no entanto, outras estruturas possuindo diferentes geometrias e tamanhos porosos. Por exemplo MCM-48 possui um arranjo cúbico ^[124] enquanto que o MCM-50 possui um arranjo semelhante a lamelas.

A Universidade da Califórnia Santa Barbara criou em 1998 através do uso de copolímeros em tribloco não iónicos anfipáticos novos materiais amorfos semelhantes aos M41S denominados SBA tendo sido o SBA-15 o primeiro a ser sintetizado. ^[125] Os SBA tornam-se diferentes dos seus semelhantes pelas seguintes razões: primeiro, o uso de surfactantes não iónicos e segundo, facto de possuírem poros mais largos, entre 4,6-30 nm, e paredes de sílica mais espessas. ^{[126] [127]}

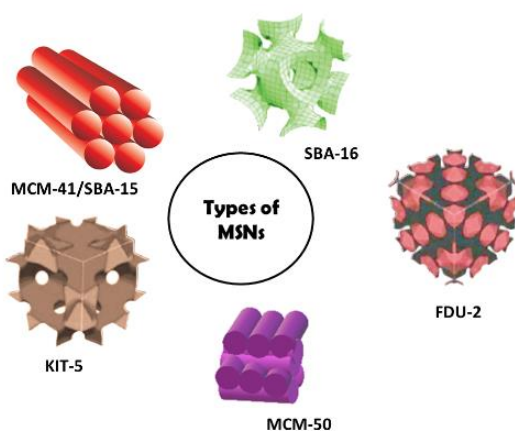


Figura 2.16 - Representação de alguns tipos de Sílica Mesoporosas ^[128]

2.3.1.1 SBA-15

O SBA-15 é de entre os SBA o mais conhecido e usado na indústria. Possuindo uma estrutura igual ao MCM-41, tornou-se um forte candidato para diversas aplicações. Possui uma geometria hexagonal, poros compreendidos entre 4,6 e 30 nm e paredes mais grossas. ^[125] Para além dos poros largos possui ainda uma elevada resistência térmica, química e mecânica sendo uma boa escolha na procura

de um suporte para reações catalíticas. Estudos recentes demonstram a existência de microporos, referidos como poros complementares, desordenados nas paredes do poro principal que permitem uma interconexão entre os poros mais largos e organizados. [129-131]

O SBA-15 tem sido bastante usado na indústria farmacêutica [132] assim como nas bio-refinarias. [133] Na área farmacêutica é estudado o seu uso como transportador dos compostos ativos dos medicamentos [134-136], enquanto que nas bio-refinarias existem algumas reações já estudadas como a produção de hidrogênio a partir do bio-etanol [137], produção de gasolina derivada dos desperdícios do óleo de palma [138], produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de palma [139] entre outras.

A sua síntese é semelhante das outras sílicas mesoporosas. Começa com o surfactante, uma molécula com uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica chamada assim anfipáticas, que a baixa concentração existe como uma mono molécula, mas quando a sua concentração aumenta no solvente, estas tendem a agrupar-se e combinar-se entre elas, formando micelas, de modo a reduzir a entropia do sistema. [124] A concentração à qual ocorre a formação da primeira micela designa-se concentração micelar crítica (CMC). A CMC depende da estrutura química de cada composto, como por exemplo o comprimento da cadeia hidrofóbica que quanto mais longa for, menor a concentração necessária para formar a primeira micela, por outro lado o aumento de pH ou temperatura resulta um aumento do CMC. É conhecido também que surfactantes não iónicos possuem CMC mais baixos que os iónicos. [140] [141] [142]

Existem dois mecanismos diferentes para formação dos materiais mesoporosos sendo o primeiro conhecido como “*cooperative self-assembly*” e o segundo como “*true liquid crystal template*”. O primeiro consiste na agregação simultânea das micelas com a fonte de sílica sendo então posteriormente organizadas formando a geometria desejada. O segundo consiste na agregação dos surfactantes com o aumento da concentração formando as micelas. Primeiramente adquirem uma forma cilíndrica e posteriormente uma forma hexagonal de cilindros compactos. Se a concentração for aumentando, a forma passa a cúbica e por último laminar. Somente após a formação da estrutura composta totalmente por micelas é que ocorre a adição do agente inorgânico. É importante notar que uma elevada concentração de surfactante, baixas temperaturas e um baixo grau de polimerização dos silicatos suportam sempre a formação de micelas cilíndricas assim como uma mesofase hexagonal. [140]

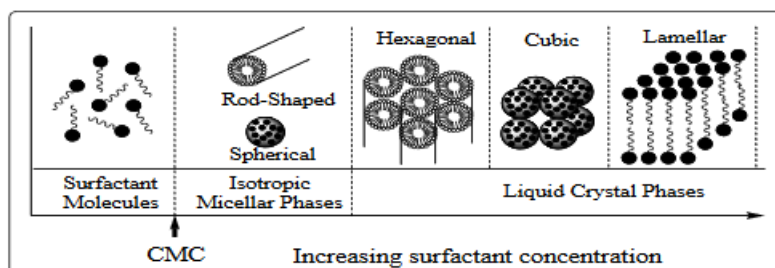


Figura 2.17 - Sequência do sistema binário água-surfactante [143] [144]

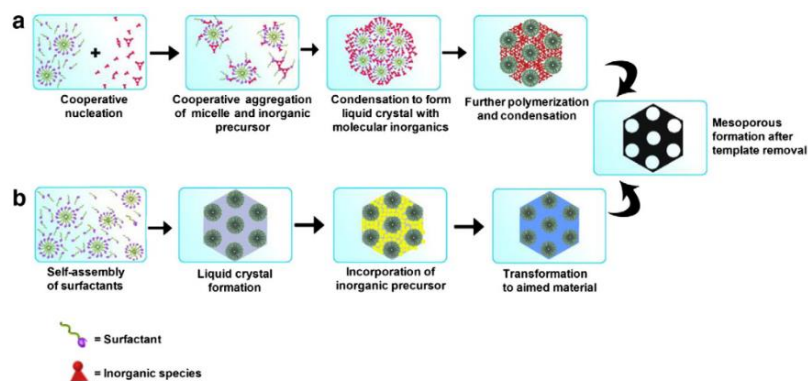


Figura 2.18 - Formação da estrutura mesoporosa (a) via "cooperative self-assembly" (b) via "true liquid crystal template" [145]

De modo a formar o material, o precursor que no caso do SBA-15 é habitualmente TEOS, precisa de condensar de modo a formar um polímero que possua a geometria desejada. Assim sendo ocorre o processo de sol-gel [146]. Sol é definido como um coloide de pequenas partículas que se encontram dispersas num líquido que, neste caso específico, através de reações hidrólise e condensação dão origem a um gel que se caracteriza como sendo uma massa rígida não fluída e que possui uma rede contínua. [147-150]

A síntese de géis de elevada qualidade envolve o controlo de vários parâmetros assim como a temperatura, o pH, o tempo que a mistura fica a maturar e até os rácios entre os reagentes por exemplo o rácio entre o agente de sílica e o surfactante. [151]

As reações presentes na Figura 2.19 demonstram a ocorrência do processo de sol-gel. Na primeira, (1.1) ocorre a hidrólise do alcoxissilano gerando um grupo silanol. O segundo passo do processo passa pela condensação de dois grupos silanois libertando assim uma molécula de água eq. (1.2) ou com um grupo alcoxissilano libertando uma molécula de álcool (1.3). Estes dois passos são determinantes para o crescimento dos polímeros que ao agregarem-se formam um sol e que se dispersam em pequenos *clusters* de sílica. A condensação desses *clusters* à volta das micelas do surfactante permite assim que a formação da rede tomando a geometria que tinha sido anteriormente obtida pelas micelas. No interior encontra-se o agente surfactante, assim como os produtos secundários da condensação, água e álcool.

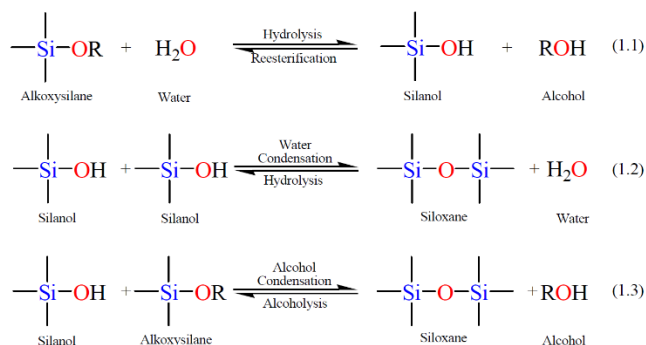


Figura 2.19 - Esquema reacional genérico do processo sol-gel [144]

De modo a obter o material desejado o surfactante assim como a água e o álcool terão de ser eliminados, como tal após decorrido o tempo de maturação do SBA-15, este é filtrado e seco. Posteriormente é calcinado, removendo os surfactantes, assim como qualquer água ou álcool que pudesse estar adsorvida nos poros do SBA-15.

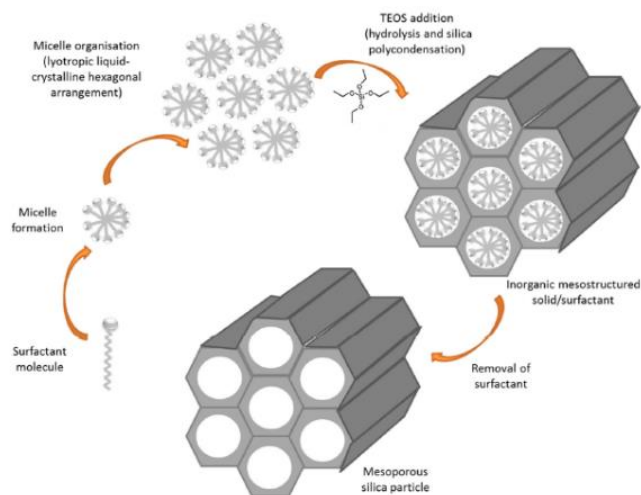


Figura 2.20 - Síntese do SBA-15 [152]

2.3.1.2 SBA-15 funcionalizado com APTES

A funcionalização do SBA-15 é necessária de modo a criar centros de imobilização onde os metais possam ancorar mantendo-se no suporte. Como tal existem dois métodos disponíveis para tal: co-condensação (*one pot synthesis*) e técnica de enxerto (pós-síntese). O primeiro método é efetuado ainda durante síntese do material em si. Baseia-se na co-condensação entre o tetra-alcoxissilano e um ou mais precursor organoalcoxissilano (Si-C) através do processo sol-gel. Enquanto que os alcoxissilanos são utilizados para a formação da estrutura da rede, os organoalcoxissilanos contribuem também para a criação da rede como também na funcionalização dos grupos na superfície. O segundo ocorre após a síntese completa do SBA-15 sendo efetuado por modificação e condensação do grupo silanol da molécula ativa com os grupos silanóis terminais e também com os silanóis geminais [153] produzindo assim grupos ativos como aminas, tióis, halogenetos possíveis de ancorar os catalisadores. [154-156]

A co-condensação possui como vantagens: a simplicidade na sua incorporação e a produção de SBA-15 com uma grande quantidade de grupos funcionais assim como uma superfície funcionalizada mais homogénea [157], tendo como principal desvantagem o abrandamento da produção da matriz mesoporosa levando até a produção de SBA-15 menos ordenados [158].

A técnica pós-síntese tem como vantagem a produção de materiais de alta qualidade visto que a matriz já se encontra formada e ordenada, mas possui algumas desvantagens como diminuição do tamanho do poro aumentando a resistência a difusão [155] e limitações de quantidade de grupos disponíveis levando a baixas concentrações de centros de imobilização [159].

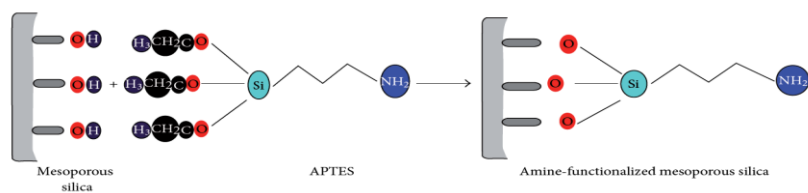


Figura 2.21 - Funcionalização do SBA-15 com o APTES por pós-síntese [160]

2.4 Princípios da Química Verde

Hoje e mais do que nunca, é necessário aplicar um conceito de química mais segura e amiga do ambiente. Quando se fala em química verde, há de que ter em atenção que qualquer processo químico terá um determinado impacto ambiental, por isso uma química verde é de facto uma química mais ambientalista, segura e sustentável, mas que terá sempre um impacto ambiental.

O conceito surgiu nos anos 90 por Paul Anastas e John Warner [161] quando estes criaram doze princípios detalhados de modo a guiar tanto a indústria como os investigadores a reduzir o impacto ambiental e os efeitos negativos dos químicos na saúde pública.

De modo a diminuir esse impacto existem alguns princípios e regras que se tentam implementar de modo a garantir que os procedimentos estão de acordo com os princípios da química verde. Sendo os doze princípios os seguintes [162] [163]:

I. Prevenção

“É melhor prevenir a formação de resíduos que tratar e limpar após a sua criação.”

De modo a avaliar a quantidade de desperdício que é produzido usa-se normalmente, o E(nviromental)-factor descrito por Roger Sheldon. [164] Este define-se como sendo o rácio entre a massa de resíduo produzido pela massa de produto desejado obtido.

$$E - factor = \frac{kg \text{ de resíduo produzido}}{kg \text{ de produto obtido}} \quad Eq. 1$$

O E-factor tem em conta o rendimento do processo e inclui as matérias primas, perdas de solventes e em princípio o combustível usado, sendo este por vezes difícil de mensurar. No entanto, existe uma exceção que é a água, pois esta aumentaria por muito o fator caso fosse considerada. Como tal, simplesmente tem-se em conta os sais inorgânicos e compostos orgânicos que ela possa apresentar no final do processo.

Como se observa um E-factor de 0 seria o resultado ideal pois seria uma produção isenta de produção de resíduos, enquanto que quanto maior for o E-factor maior a produção de resíduos na obtenção do produto desejado.

Tabela 1- E-factor na indústria química [165]

Segmento industrial	Quantidade de produto (Ton)	E-Factor
Área Petrolífera	10 ⁶ -10 ⁸	<0.1
Química Comum	10 ⁴ -10 ⁶	<1-5
Químicos finos	10 ² -10 ⁴	5-50
Farmacêutica	10-10 ³	25-100

Observando a Tabela 1 podemos concluir que a indústria farmacêutica possui um grande E-factor, o que implica que no fator de desperdício possuem uma pegada ambiental muito grande, mas quando os princípios da química verde são aplicadas incluindo a produção em massa intensiva [166] este fator desce significativamente.

II. Economia Atômica

“Métodos de síntese devem ser projetados de modo a maximizar a incorporação de todos os materiais usados durante o processo no produto final.”

Eficiência ou economia atômica de uma reação é a medição da quantidade de átomos dos reagentes que se encontram presentes no(s) produto(s) que possuem valor comercial. Este princípio foi desenvolvido por Barry Trost [167]. A economia atômica define-se como sendo a percentagem mássica dos átomos dos reagentes que se encontra presente nos produtos principais. Eq. 2

$$\% \text{Economia atômica} = \frac{\text{massa dos átomos presentes nos produtos principais}}{\text{massa dos átomos presente em todos os reagentes}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

A eficiência atômica veio assim demonstrar que apesar de uma reação poder ter 100% de rendimento, nem toda a massa atômica disponível é utilizada na produção do produto desejado. Reações de adição, isomerização e rearranjos são exemplos de reações onde a economia atômica é de 100 % enquanto que reações de Wittig por exemplo possuem uma baixa economia atômica.

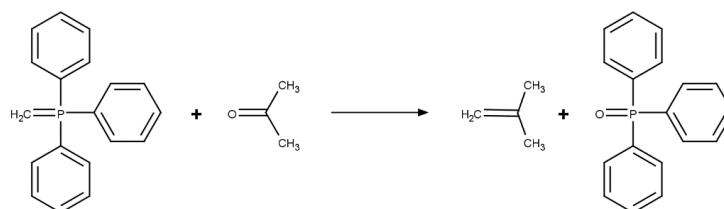


Figura 2.22 - Reação de Wittig

A partir da reação de Wittig (Figura 2.22) determinamos que a massa de átomos do produto (isobutileno) como sendo 56,11(g/mol) e dos reagentes tendo um total de 334,26(g/mol). Assim, utilizando a Eq. 2 é possível chegar a uma eficiência atômica de 17%. O valor baixo deve-se ao peso

tomado pela trifenilfosfina que não é contabilizada como produto pois esta não possui valor para a reação.

Assim sendo, processos em que se maximize a utilização atômica são preferenciados.

III. Sínteses Químicas menos perigosas

“As sínteses devem ser concebidas para usar e gerar substâncias que possuem pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e ambiente.”

Durante as sínteses a utilização de produtos perigosos, assim como a formação dos mesmos, é algo que deve ser evitado. No entanto, não sendo sempre possível, muitas reações usam químicos tóxicos ou perigosos.

A sua utilização não só coloca em risco as pessoas com as quais se encontram em contacto ou que manipulam a síntese como aumenta o custo do processo, pois as medidas de segurança serão superiores assim como o dano ao equipamento mais frequente (por exemplo quando usado ácidos fortes concentrados a nível industrial). Por outro lado, a sua formação acarreta o problema que não podem ser despejados para o meio-ambiente sem tratamento prévio e ou até a sua degradação.

Como tal deve-se apostar na investigação de novas sínteses, caminhos reacionais ou catalisadores de modo a minimizar, idealmente eliminar, todas as fontes de perigo.

IV. Químicos mais seguros

“Os produtos químicos devem ser desenvolvidos e projetados de modo a preservar a eficácia da sua função ao mesmo tempo que a sua toxicidade é reduzida.”

Este princípio encontra-se relacionado com o anterior, uma vez que os químicos devem ser capazes de produzir os produtos que precisam de modo a cumprirem o seu papel quer na área industrial e de síntese assim como na área médico-farmacêutica minimizando a sua toxicidade. Este princípio exige que o químico tenha conhecimento não só de química, mas também de toxicologia ambiental (como é que o composto afeta o ambiente) e humana (o efeito fisiológico do mesmo devido à exposição).

V. Solventes e auxiliares mais seguros

“O uso de substância auxiliares, por exemplo solventes ou aditivos, devem-se tornar menos necessários sempre que possível, ou inofensivos quando utilizados.”

A maioria das reações químicas ocorrem na presença de solvente e/ou na presença de outros aditivos que promova a reação. O solvente é responsável por entre 50-80% do volume reacional e pela transferência de massa e energia. A escolha do solvente é de facto uma escolha que não deve ser

tomada de ânimo leve: são responsáveis pela maioria do consumo energético (reação, destilação, secagem sobre vácuo, bombas).

Assim sendo o solvente deve ser tal que permita trocas de calor e massa facilmente (reduzindo o consumo energético), possuir baixo ou nenhum risco de inflamabilidade, volatilidade ou explosão, ser possível de reutilizar e seguro de libertar para o ambiente tendo pouco impacto na estabilidade do mesmo.

VI. Eficiência e integração energética

“Necessidades energéticas devem ser reconhecidas pelo seu impacto económico e ambiental e por isso devem ser minimizados. Os métodos de síntese devem ser conduzidos à pressão e temperatura ambiente.”

A energia é um ponto chave no século 21. A maioria da sua produção decorre do uso de combustíveis fósseis que por sua vez são conhecidos pelo seu impacto nas alterações climáticas e mais do que nunca as reduções energéticas são importantes a nível industrial.

O consumo energético, tirando as matérias primas que ascendem a cerca de 50% dos custos, possui um valor significativo nas contas das empresas, como tal a adaptação de novas sínteses permite a redução da energia necessária para a reação ocorrer. A remoção de solventes ou a remoção de impurezas pode levar ao aumento do consumo energético.

A integração energética é de facto uma mais-valia para a diminuição dos custos energéticos, pois a energia produzida numa parte do processo pode ser utilizada noutra parte onde seja necessária.

VII. Uso de fontes de matéria prima renováveis

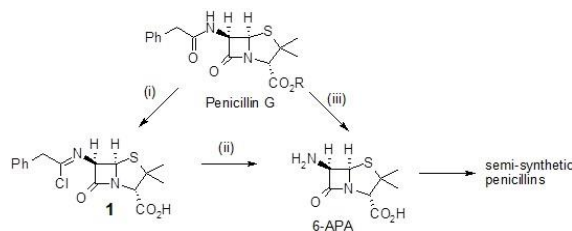
“A matéria prima deve ser renovável em vez não-renovável sempre que seja tecnicamente e economicamente viável.”

Este princípio tem maior peso para a petroquímica, visto que a matéria prima sendo o petróleo é uma fonte não renovável e onde as suas reservas estão se a aproximar do pico de Hubbert mas também em todas as áreas onde a fonte de matéria se possa esgotar a médio longo prazo. O uso de fontes renováveis e/ou o aproveitamento de matérias primas que não estão a ser usadas atualmente (por exemplo, a biomassa) permitiriam processos mais sustentáveis.

VIII. Redução de derivados

“Derivações desnecessárias (por exemplo proteção/desprotenção) deve ser evitável sempre que possível.”

Grupos de proteção e derivações são bastante utilizados de modo a sintetizar uma determinada molécula. No entanto estes passos extras criam um aumento do desperdício criado no passo reacional, estando intrinsecamente ligado aos primeiros princípios apresentados. Uma das alternativas passa pelo uso de enzimas, sendo estas extremamente específicas atuam simplesmente no local certo de modo a ocorrer a reação desejada sem a necessidade de adicionar outros reagentes e mantendo ou até diminuindo o E-factor por exemplo.



(i) TMSCl then PCl_5 , PhNMe_2 , CH_2Cl_2 , -40°C (ii) $n\text{-BuOH}$, -40°C , then H_2O , 0°C (iii) Pen-acylase, water

Figura 2.23 - Processo industrial da produção de penicilina. (I) e (II) - método químico. (III) - usando enzima [162]

IX. Uso a Catalisadores

“A utilização de catalisadores, sempre que possível o mais seletivo possível, é preferível ao uso tradicional dos reagentes.”

A contribuição dos catalisadores na produção química é bastante notável e é uma área bastante desenvolvida hoje em dia. Os catalisadores permitem alterar os reagentes, aumentado a economia atômica, reduzir o desperdício criado na reação e aumentar a eficiência energética baixando a temperatura e pressão de trabalho. Como os próprios não são consumidos no decorrer da reação a sua reutilização inúmeras vezes permite que estes não contribuam para o desperdício.

X. Compostos biodegradável

“Os produtos químicos devem ser sintetizados de modo a que no fim da sua função este não persista no ambiente e se degrade em produtos inócuos.”

Pelos princípios da química verde, o composto ideal seria aquele que quando tivesse cumprido o seu propósito se desintegre em produtos não nocivos e sem impacto ambiental ou na saúde pública. Produtos orgânicos tornam-se poluentes pois estes acumulam-se na atmosfera formando ozono nas camadas baixas da atmosféricas ou decompondo o mesmo no topo da mesma como os famosos CFCs. Estes podem ser substituídos por compostos que se decomponham em água, através da radiação UV ou através de meios biológicos.

XI. Prevenção e análise da poluição em tempo real

“Metodologia analítica precisa de ser desenvolvida de modo a ser possível controlar e monitorizar em tempo real a formação de substâncias perigosas.”

Monitorização da reação em tempo real é usada de modo a prevenir a libertação de produtos perigosos e poluentes devido a reações secundária ou acidentes. Com estes sistemas em tempo real, os erros e os sinais de alerta podem ser corrigidos de modo a parar e diminuir a produção destes compostos e evitar perdas de matérias primas e produto.

XII. Química mais segura para prevenção de acidentes

“Os reagentes utilizados e os processos formados ao longo do processo devem ser escolhidos de modo a minimizar o potencial para acidentes químicos.”

Trabalhar com produtos químicos acarreta sempre risco na sua utilização. Apesar de ser o princípio mais ignorado dos doze princípios, este encontra-se intrinsecamente ligado aos anteriores e só atingível quando um ou mais são cumpridos. Sempre que possível deverá ser eliminada a fonte de perigo que possam ocorrer ao longo do processo e nos sítios onde tal eliminação não pode ser efetuada deve-se ter em contas todas as maneiras de minimizar os riscos.

2.5 Substratos e Principais Produtos

2.5.1 Tolueno

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são conhecidos por serem dos principais poluidores atmosféricos. A sua libertação na atmosfera acarreta problemas a nível de saúde pública, ambientais e estruturais nas construções. São considerados compostos orgânicos voláteis em Portugal de acordo com o Dec. Lei nº 127/2013 de 30 de agosto, todos os compostos orgânicos com pressão de vapor igual ou superior a 0,01 kPa a 293,15 K ou com uma volatilidade equivalente nas condições de utilização específicas. ^[168] Grande parte dos COVs são aromáticos simples presentes principalmente na chamada classe BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno). Apesar do risco que apresentam, são bastante usados na indústria como solventes, agentes extratores, precursores para algumas sínteses (produção de pesticidas e polímeros)

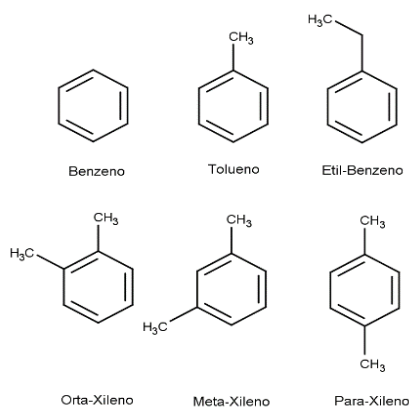


Figura 2.24 - Principais constituintes dos COVs

O risco da emissão destes compostos deve-se à sua capacidade de formar ozono troposférico e poluentes secundários que incluem aerossóis orgânicos que por sua vez são responsáveis pelo smog fotoquímico. Modelos reportam que cerca de 30% deste efeito é causado devido à presença destes compostos na atmosfera. ^[169] Apesar da sua vasta utilização estes acarretam algumas preocupações como o facto de serem extremamente voláteis, explosivos e inflamáveis. Em termos de saúde, é comprovado hoje em dia que existem vários riscos afetando o sistema respiratório, nervoso e neurológico assim como aumentando o risco do desenvolvimento de certos tipos de cancro. ^[170-174]

Como é possível observar pela Figura 2.24 um dos compostos que é considerado um COV é o tolueno. O tolueno é obtido durante a produção de gasolina no processo de *reforming* da nafta, correspondendo a mais de 70% do tolueno produzido sendo que o restante provém do *pygas*. ^[175]

O tolueno possui um elevado valor comercial, o seu mercado foi avaliado em 16,597 milhões de dólares em 2016, atingindo um valor de 28,84 milhões em 2018. A previsão da taxa de crescimento anual (TCA) é de cerca de 5,8% atingindo um valor em 2023 de 35,9 milhões de dólares correspondente a 34 milhões de toneladas. ^[176-179]

Nos países da União europeia (EU27), foram produzidas em média 1,795 milhões de toneladas por ano de tolueno entre 2007-2011 sendo que em 2012 foram produzidas 1,412 milhões de toneladas ^[180]. Anualmente são produzidas em média 19 milhões de toneladas mundialmente sendo que 11 milhões, em 2009, foram usados na produção de benzeno e xileno, 2,5 milhões para o mercado dos solventes e 1 milhão de toneladas para a produção de Di-isociano tolueno (TDI). ^[181]

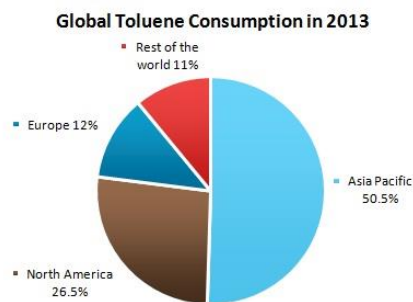


Figura 2.25 - Distribuição do Consumo de Tolueno por regiões em 2013 [182]

A utilização do tolueno pela indústria química assim como no uso na vida corrente é bastante ampla. O tolueno é principalmente utilizado como aditivo da gasolina de modo a aumentar o número de octanas assim como na produção de outros compostos químicos como o benzeno, TNT, TDI, xileno entre outros. Estes produtos são os que estimula o mercado do tolueno a crescer. [177]

Distribuição dos principais usos do Tolueno

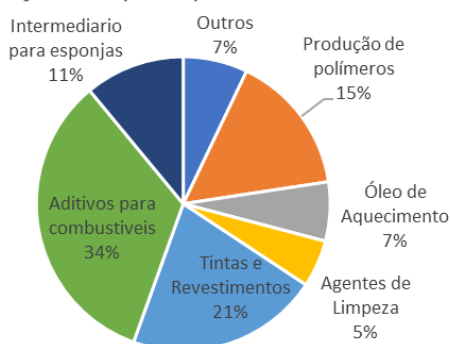


Figura 2.26 - Distribuição dos principais usos do Tolueno [177]

Apesar de possuir uma grande versatilidade e inúmeras utilizações, este ainda é emitido para a atmosfera. No ano de 2011 mais de 867 mil toneladas de tolueno foram emitidas só nos Estados Unidos e em 2015 cerca de 10 mil toneladas emitidas foram provenientes da indústria. [170] De modo a diminuir as emissões trazendo ao tratamento viabilidade económica, a oxidação é uma maneira eficaz pois produz vários compostos de valor significativo para a indústria assim como precursores para novos compostos.

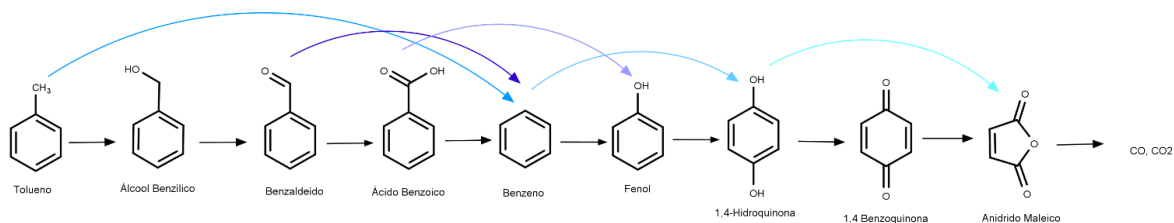


Figura 2.27 - Caminho reacional proposto por Lars e Andersson [183]

Dos vários produtos que podem ser obtidos a partir da oxidação do tolueno, o ácido benzoico, álcool benzílico e o benzaldeído são os mais requisitados pela indústria.

2.5.2 Álcool benzílico

Um dos produtos secundários da oxidação do tolueno, o álcool benzílico possui variadas aplicações assim como uma fonte primária na produção do benzaldeído e do ácido benzóico.

O álcool benzílico aparece naturalmente em frutos, chás e óleos essenciais como jasmim, jacinto e ilangue-ilangue. ^[184] Industrialmente a sua produção ocorre através da cloração e consequente hidrólise do tolueno. ^[185] Sendo um álcool este possui um grande interesse nas sínteses orgânicas pela formação de ésteres que são excelentes grupos protetores.

O álcool benzílico é geralmente utilizado como solvente para tintas, ceras, resinas e pode ser utilizado como decapante. Sendo um precursor para vários esteres e éteres este é utilizado na indústria da perfumaria, dos sabores e sabonetes. ^[186]

Na indústria farmacêutica este é utilizado como excipiente, agente ativo nos champôs anti piolhos ^[187], agente antimicrobiano, anestético local e como já referido precursor para muitos compostos.

Em termos de mercado a América do Norte possui o maior segmento em 2015 sendo o maior produtor e consumidor de álcool benzílico e deverá continuar até pelo menos até 2025 devido ao aumento no consumo e na utilização do álcool benzílico nas tintas, coberturas, farmacêutica e produtos de cuidado pessoal. Apesar de se manter na liderança o aumento de mercado será mais lento assim como na Europa. A região da Ásia Pacífica será onde o mercado mais crescerá nos próximos 10 anos. ^[188]

O valor de mercado em 2015 foi de 198 milhões e deverá chegar a 299 milhões de dólares em 2024 com uma TCA de 4,7%. ^[189] Em termos de distribuição dos usos, tintas e coberturas têm mais de metade do *share* de mercado com 60% em 2015 podendo crescer mais de 4,4% até 2025 ^[190], mas espera-se que o share da indústria farmacêutica cresça consideravelmente até 2024. ^[189]

2.5.3 Benzaldeído

O benzaldeído é entre os produtos de oxidação do tolueno o mais desejável nomeadamente para a indústria farmacêutica e aromática devido ao seu aroma de amêndoa. ^[191-193] Tradicionalmente era produzido através da cloração do tolueno e posterior hidrólise, mas esta inclui-a impurezas cloradas que não podem se encontrar presentes aquando da utilização na indústria alimentar ou farmacêutica. Existe, porém, a oxidação do tolueno em fase gasosa, é efetuada a elevadas pressões (0,5 - 2,5 MPa). ^[194] Geralmente mantém-se a conversão abaixo dos 4% de modo a garantir uma seletividade de 70% evitando assim a oxidação excessiva e combustão não produzindo assim ácidos carboxílicos, fenóis, oxido e dióxido de carbono. ^{[185] [195] [196]}

O benzaldeído pode ser classificado em dois tipos: grau de FCC e grau técnico, sendo o último o mais usado correspondente a cerca de 68,5% da produção global de benzaldeído em 2016, com utilização nos perfumes, corantes, produção de medicamentos e aromas alimentícios enquanto que o grau de FCC é utilizado na sua maioria na industria de produtos de higiene pessoal. [197] [198]

Distribuição dos principais usos do Benzaldeído

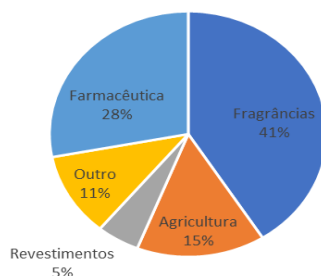


Figura 2.28 – Distribuição das principais utilizações do benzaldeído. [199]

O uso do benzaldeído para aplicação em sabores e frangâncias representam cerca de 30% do mercado em 2018, [200] tendo tendência a aumentar devido ao aumento do consumo destes produtos e estima-se que o mercado total de frangâncias e sabores cresça uma média de 5% ao ano somente no mercado norte-americano até 2024 [198] e ultrapasse globalmente os 30 bilhões de dólares antes de 2025 [200].

No caso da indústria agroquímica o benzaldeído é utilizado como um intermediário para a produção de certos pesticidas como o Metamitron, herbicida contra as ervas daninhas, Permetrina, inseticida, repelente e anti ácaros e Fenvalerato, inseticida. O benzaldeído também é usado tradicionalmente como matéria prima para a produção do Difenzoquat, herbicida popular que inibe o crescimento da aveia selvagem nas plantações de trigo e cevada. [200] Este mercado demonstra crescimento devido à urbanização crescente e à diminuição da quantidade de terra disponível para agricultura por habitante, assim sendo é necessário um aumento da produção dos bens alimentares sendo necessário então o uso dos pesticidas e herbicidas aumentando assim o consumo de benzaldeído. [198]

Também na indústria farmacêutica o benzaldeído possui um grande valor e impacto devido à sua reatividade servindo como matéria prima para inúmeros intermediários como o alfa-fenilglicina, na produção da pseudoefedrina, alívio da congestão nasal, como muitos medicamentos para a hiper tensão que utilizam o benzaldeído como matéria prima. [200] O consumo de medicamentos tem tendência a crescer tendo em conta o aumento dos casos de hipertensão e de pessoas hipertensas todos os anos assim aumentará a necessidade de benzaldeído.

O preço médio do benzaldeído foi de 2116 USD/MT em 2012 tendo aumentado para 2191 USD/MT em 2016 [197] tendo registado em 2014 um valor de vendas de 170 milhões de dólares, 77,5 MT, [201] e estando previsto crescer com uma TCA de 3,9% de 210 milhões de dólares em 2019 para 270 milhões de dólares em 2024 correspondente a 117 MT de vendas. [197]

Em termos de consumo a Europa assume-se como a região onde existe o maior consumo nos últimos anos e prevê-se que continue assim, seguida da China que detêm um consumo do mercado de 28% em 2016 seguida pelos Estados Unidos da América com 16% e a Índia com 8,8%, sendo que os três primeiros encontram-se também como os maiores produtores de benzaldeído tendo quase a totalidade do mercado. [197]

2.5.4 Benzoato de metilo

Os esteres são uns dos produtos mais requisitados pela indústria e consumidores devido à sua utilização na indústria aromática e alimentícia, como diluentes, intermediários e também na medicina. Normalmente são obtidos numa reação em dois passos a partir do aldeído, mas esta utiliza reagentes e solventes com um elevado perigo ambiental como produzem uma grande quantidade de desperdício. [202] [203] [204]

Assim a esterificação oxidativa direta torna-se uma reação importante não só pelas condições suaves em que pode ser aplicada assim como os excelentes resultados obtidos.

No caso do benzoato de metilo o mesmo é obtido por condensação do ácido benzóico, produto da oxidação total do tolueno, com o metanol na presença de um ácido forte [185]. Através da esterificação oxidativa é possível a produção do benzoato de metilo com utilização de benzaldeído, metanol e um oxidante verde como o H_2O_2 e o t-BuOOH.

A utilização do benzoato de metilo é comum à dos restantes esteres sendo elas em perfumaria, solvente de celulose, resinas, aditivo alimentar, utilização no tingimento de fibras e pesticidas. [205] É utilizado também na apicultura pois as abelhas das orquídeas macho são atraídos pelo seu aroma sendo assim a sua captura facilitada. [206] Também é utilizado no treino de cães polícia especialmente na deteção de cocaína, pois esta quando hidrolisada produz benzoato de metilo sendo este o químico farejado pelos cães. [207]

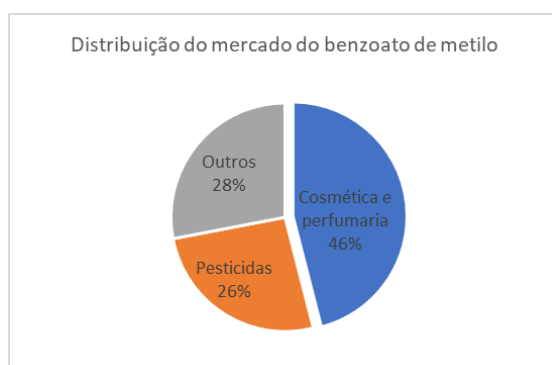


Figura 2.29 - Distribuição das utilizações e mercado em 2019 [208]

Atendendo que os outros produtos anteriormente falados possuem uma tendência de crescimento até 2025 e os seus setores de utilização também nomeadamente os pesticidas, cosmética e perfumaria é provável que o mesmo aconteça com o benzoato, sendo que o benzoato de metilo possui uma grande importância nomeadamente na indústria da perfumaria e cosmética onde a sua utilização aparece em vários aromas. [209]

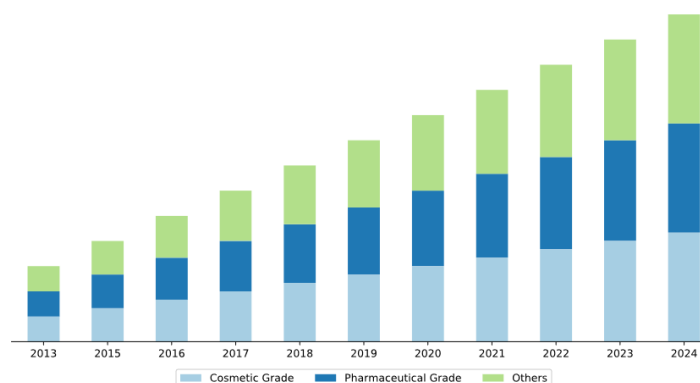


Figura 2.30 - Mercado do benzoato de metilo previsto até 2024 [208]

2.5.5 Compostos de enxofre

Os combustíveis fósseis ainda possuem um papel muito importante no quotidiano da vida pessoal de toda a gente, mas os mesmos são responsáveis por inúmeras emissões de gases de efeito estufa assim como compostos que provocam o fenómeno de chuva ácida, entre outros.

Compostos orgânicos de enxofre presentes no diesel são um dos principais responsáveis por vários problemas ecológicos assim como a corrosão dos motores e a desativação e criação de *fouling* dos catalisadores presentes na refinaria. A nível ambiental, a queima de combustíveis com um elevado teor nestes componentes provoca a formação de principalmente SO_2 sendo este um dos principais responsáveis pela chuva ácida. Quando o SO_2 contacta com a água presente na atmosfera, forma o ácido sulfúrico. Este acidifica a água causando a destruição de florestas, acidificação do meio aquático, por exemplo rios e aquíferos e a deterioração de monumentos e edifícios. [210]

Hoje em dia o processo utilizado nas refinarias é a hidrodessulfurização. O processo envolve a hidrogenação da fonte de enxofre obtendo o composto orgânico hidrogenado e H_2S .

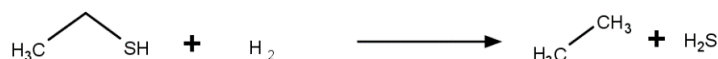


Figura 2.31 - Esquema da reação de hidrogenação de um composto orgânico de enxofre

Entre os principais compostos presentes na alimentação do processo encontram-se os tióis, sulfetos e dissulfetos orgânicos, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno entre outros. Os tiofenos são relativamente fáceis de hidrogenar estando a maior dificuldade nos compostos aromáticos e substituídos como o caso do dibenzotiofeno assim como o substituinte 4,6-dimetil-dibenzotiofeno.

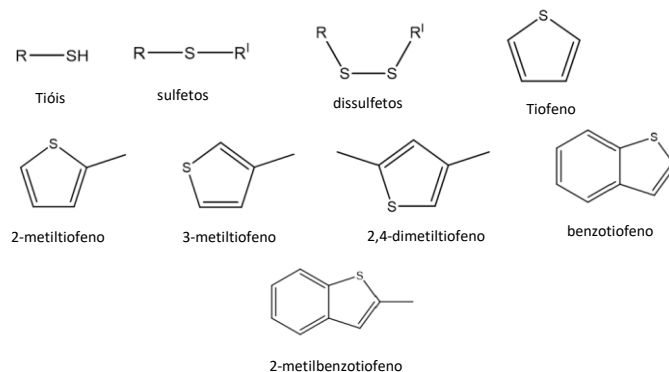


Figura 2.32 - Principais constituintes de enxofre presentes no diesel

O processo apesar do seu enorme sucesso, atingindo no mínimo um valor de 10 ppm de enxofre presentes no diesel permitido pela União europeia [211], acarreta grandes custos pois é efetuado a temperaturas e pressões elevadas (300°C-400°C e 30-130 atm) [212], na presença de catalisadores de metais de transição (níquel, cobalto e molibdênio), uma elevada concentração de hidrogénio que aumenta o custo do processo onde é realizado e o risco visto que o manuseamento de hidrogénio acarreta elevadas questões de segurança e não possui muita eficácia na remoção dos compostos aromáticos como o benzotiofeno. [213] [214] A Hidrodessulfurização cria ainda como produto da reação H₂S que segue para o processo de Claus de modo a produzir enxofre puro e vapor de água que será posteriormente utilizado como utilidade.

A dessulfurização oxidativa é assim uma alternativa viável tendo sido patenteada por *Ford et al.* em 1967. [215] Este processo envolve inicialmente uma extração líquido-líquido em solvente polar na qual os compostos indesejados de enxofre são extraídos para a fase polar. Após ter sido atingido o equilíbrio inicia-se o passo de oxidação destes deslocando assim o equilíbrio e removendo mais compostos de enxofre do diesel. O passo oxidativo pode ser efetuado em condições reacionais suaves utilizando o oxidante adequado. O processo é realizado na presença de vários catalisadores já descrito na literatura nomeadamente desde de líquidos iónicos [216] [217], ácidos e heteropoliácidos [218-220], catalisadores de titânio [221-223] e polioxometalatos. [224-228] Os processos já descritos resultam dessulfurização acima dos 90% utilizando temperaturas abaixo dos 100 °C, um tempo de reação máximo de 2,5 horas utilizando oxigénio molecular (O₂) ou peróxido de hidrogénio (H₂O₂) como oxidante.

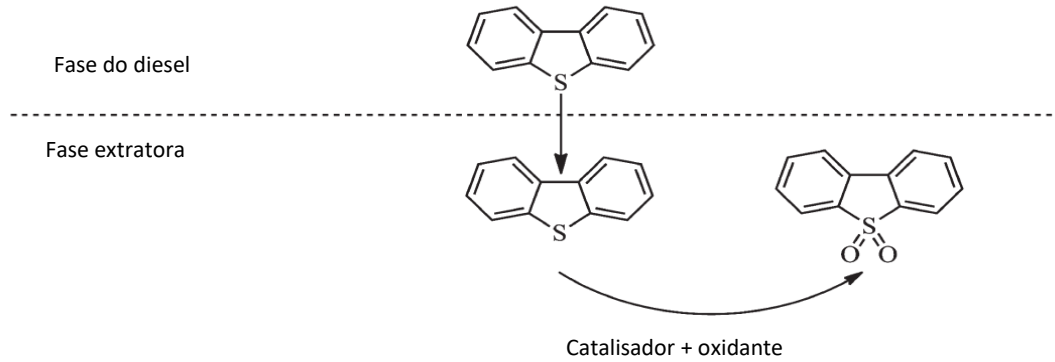


Figura 2.33 - Esquema do processo de dessulfurização oxidativa. Adaptado de [113]

Apesar da eficácia do procedimento, este ainda acarreta alguns problemas, entre as quais a escolha do catalisador de tal modo a que não oxide os constituintes do diesel, pois este quer se constituído por alcanos lineares de cadeias longas, saturadas e não oxigenadas. A escolha do solvente de extração de modo a apenas extrair os compostos de enxofre e não outros existentes no diesel assim como a escolha do oxidante. O peróxido de hidrogénio tem sido o oxidante preferencial face ao t-BuOOH pois apesar de ambos serem considerados oxidantes ecológicos e conseguirem oxidar os compostos de enxofre, o H_2O_2 após ser reduzido forma somente como sub-produto água. O sub-produto após redução do t-BuOOH é um hidrocarboneto oxigenado que passa para a fase do diesel diminuindo assim o *cetane number* do diesel.

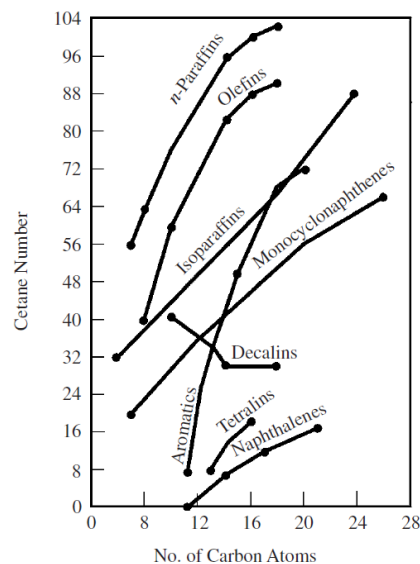


Figura 2.34 - Variação do cetane number com o número de carbonos e estrutura da molécula [229]

2.5.6 Glicerol

No início deste século a temática da produção de biodiesel e a sua mistura com diesel convencional tornou-se apelativa sendo então implementada a larga escala.

Com o aumento da produção do biodiesel surge a problemática relacionada com a produção excessiva e o excedente de glicerol, produto secundário da produção do biodiesel, provocando o decréscimo a valores históricos do preço do mesmo. Desde da sua descoberta, o glicerol foi considerado um material de excelência pela sua versatilidade industrial, sendo denominado por diversos autores como um “*building block*” para a indústria química.

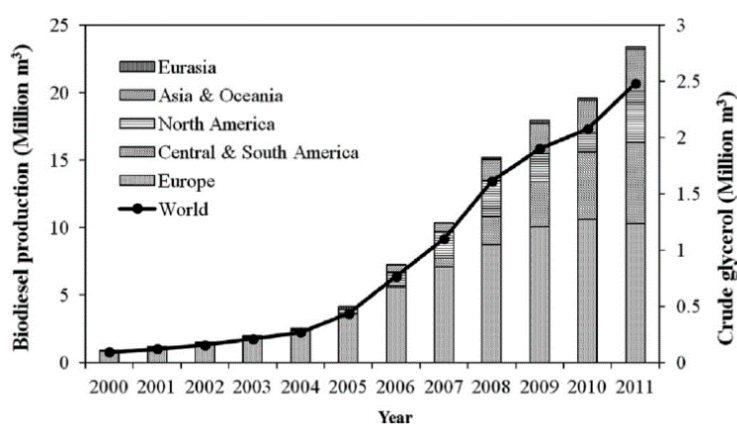


Figura 2.35 - Evolução da produção de biodiesel e glicerol entre 2000 e 2011 [230]

A produção de biodiesel gera aproximadamente 10% em volume de glicerol altamente contaminado com metanol e outras substâncias resultantes do processo de produção do mesmo, fazendo com que este não possa ser utilizado para os fins tradicionais (indústria cosmética, farmacêutica e de produtos de higiene básica), sem que exista um processo de purificação prévio.

Tabela 2 – Composição típica do glicerol [231]

Material	%m/m
Glicerol	65-85
Cinzas	4-6
Metanol	23,4-37,5
Água	1-3
Sódio	0,1-4
Potássio	0,1-5
Ferro	7-11 ppm
Fosforo	60-110 ppm

O processo tradicional de purificação do glicerol envolve altas temperaturas e destilação a vácuo fazendo com que as empresas produtoras de biodiesel vejam esse mesmo processo como um encargo que nem todas o podem suportar.

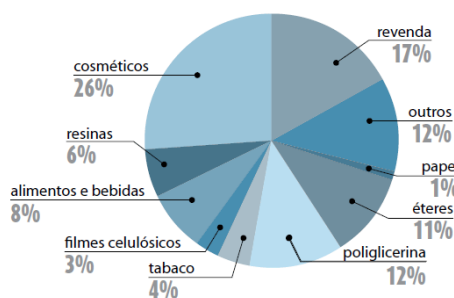


Figura 2.36 - Aplicações industriais para o glicerol [232]

Os maiores produtores a nível mundial de biodiesel são os EUA, a Alemanha e o Brasil. Apesar do aumento nos últimos anos da produção de biodiesel e até do mercado do glicerol [233] proveniente essencialmente da produção do biodiesel não corresponde as especificações pretendidas o chamado glicerol Kosher com uma pureza acima dos 99% ou para o grau técnico que é de 95%. Assim sendo, a maioria do glicerol que é produzido atualmente possui pouco valor comercial, sendo somente o necessário purificado de modo a suprimir as necessidades das restantes indústrias.

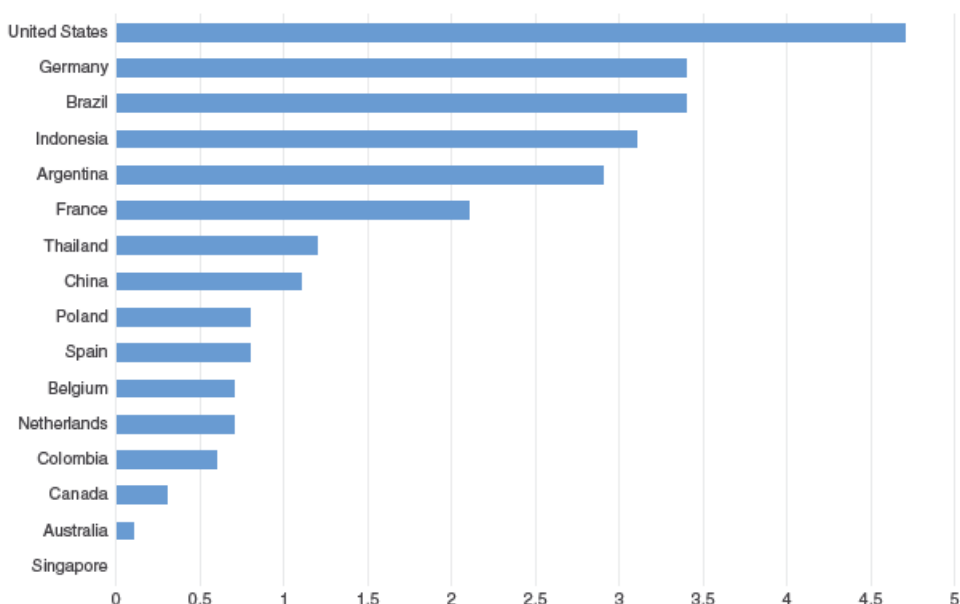


Figura 2.37 - Maiores produtores de biodiesel a nível mundial. Valor em 10⁵ m³. [233]

Olhando para a evolução do preço do glicerol podemos observar que o mesmo é bastante volátil. Antigamente o preço era bastante elevado, dependia do período do ano, do preço do petróleo e até das necessidades das indústrias de sabão, mas desde de 2004 essa produção foi interrompida tendo sido substituída pelo glicerol proveniente da produção de biodiesel levando empresas dedicadas à produção do glicerol a fechar e o preço a cair. Em 2006 o preço atingiu os 50 dólares tonelada um preço recorde baixo, aumentando no ano de 2008, ano da crise económica, devido ao grande declínio da produção temporária de biodiesel na Europa e nos USA atingindo os 830 dólares por tonelada. [234]

Apesar desse aumento a indústria do biodiesel recuperou tendo voltado a produção normalizada e aumentando ao longo dos anos. Em 2014 o glicerol proveniente do biodiesel registou valores de 0 euros

por tonelada levando os produtores a pagar para conseguirem eliminar o glicerol crúde não desejado. [233] [235]

Olhando para os dados é imprescindível arranjar soluções de modo a valorizar um subproduto que ocorre em grande escala. Observando a Figura 2.38 é possível relatar a versatilidade do glicerol enquanto matéria prima. De facto, a empresa Arkema, nomeadamente Jean-Luc Dubois desenvolveu várias patentes e artigos onde tratam a transformação do glicerol em acroleína, produto bastante desejável em várias indústrias e atualmente obtido através do propileno. Este projeto não possui de facto viabilidade na Europa devido à baixa quantidade de glicerol produzido na Europa e às necessidades em termos de glicerol mais purificado. Mas no decorrer da cadeira de Engenharia Química, o grupo onde estava integrado desenvolveu fábrica economicamente sustentável no Brasil para produção de acroleína, mostrando que nos mercados corretos é possível obter viabilidade económica.

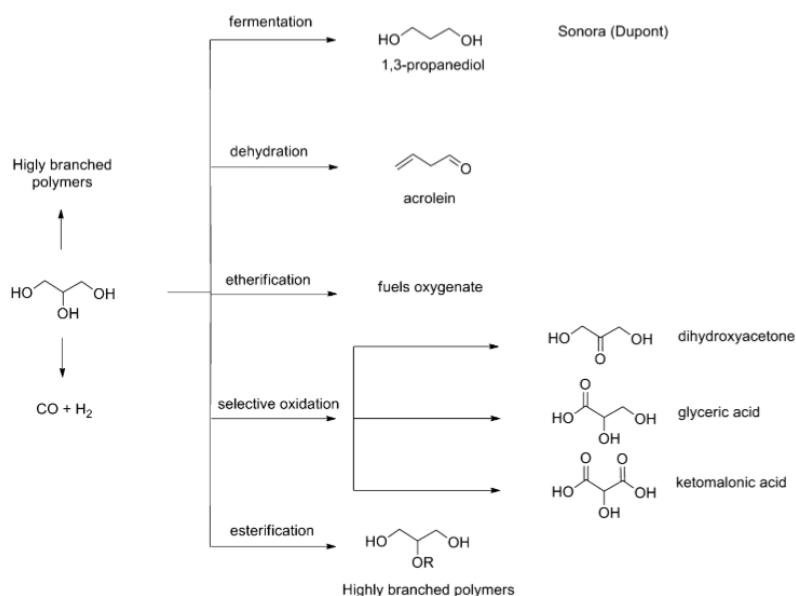


Figura 2.38 - Principais reações e produtos possíveis através da transformação do glicerol [236]

Outra solução para o excedente de glicerol passa pela sua oxidação a produtos de valor comercial acrescido. Este sendo um álcool é facilmente oxidado podendo originar uma grande variedade de formas oxidadas com interesse económico e industrial.

Tendo em conta a Figura 2.39 é possível observar a quantidade de produtos possíveis de obter do glicerol, sendo os mais relevantes economicamente: a dihidroxi-acetona (DHA), o ácido glicólico, o ácido oxálico, o ácido tartrónico, o ácido láctico e o ácido glioxílico.

medicinais, pode ser utilizado como agente protetor contra a corrosão nas caldeiras ou equipamento com elevadas temperaturas onde exista vapor, devido à sua capacidade de absorver oxigênio. ^[248] Essa capacidade pode ser útil na indústria alimentar de modo a proteger os alimentos da oxidação. Apesar das inúmeras utilidades estas são teóricas devido ao elevado valor que este apresenta de 1564 dólares por grama. ^[237] Assim sendo a sua utilização está confinada a indústrias de elevado valor como a indústria farmacêutica.

O ácido láctico como muitos dos outros produtos encontra na indústria farmacêutica uma fonte de utilização, este possui propriedades ao nível da pele que melhoram o colagénio e elasticidade da mesma, acelera a exfoliação assim como a renovação celular, efeitos desejados nos produtos anti acne e anti idade. Outra grande utilização é como monómero para a produção de ácido poliláctico, PLA, um bioplástico biodegradável sendo que ocupa 27,9% da utilização de ácido láctico. Tendo estas indústrias um crescimento exponencial, a necessidade de ácido láctico aumenta estado prevista uma TCA de 16,9% de 2015 a 2022 chegando a um mercado de 1844 kT. ^[249] ^[250]

O ácido glioxílico tem como mercado principal a produção de aromas com a vanilina. Também é usado na indústria da cosmética sendo utilizado principalmente em produtos para a pele e cabelos sendo um excelente hidratante, regenerador e alisador assim como intermediário na indústria farmacêutica ^[251] ^[252]. Espera-se que atinja o valor de mercado de 894 milhões de dólares em 2023 com uma TCA de 5,27%. ^[253]

3 Materiais e Métodos

3.1.1 Procedimento da síntese do hidro-tris(1-pirazolil)metano ^[254]

Pesar 5,00 g de pirazol e 1,1750 g de brometo de tetra-n-butilamónio e colocar num balão de fundo redondo de 500 ml. Adicionar 73,5 mL de água destilada ao balão pondo a solução em agitação. Deixar todo o sólido em solução dissolver por completo. Entretanto pesar 46,750 g de carbonato de sódio.

Após a dissolução total do pirazol e do catalisador, inicia-se a adição gradual do carbonato de sódio, mantendo uma agitação o mais constante e vigorosa possível. Adicionar pequenas quantidades de cada vez, e aguardar o tempo necessário para a que a dissolução do carbonato de sódio seja completa ou quase. Após a adição do carbonato de sódio é possível contestar um aquecimento do balão assim como um excesso de carbonato de sódio não dissolvido.

Deixar o balão arrefecer até a temperatura ambiente mantendo a agitação.

Quando a solução do balão se encontrar à temperatura ambiente, adicionar 36,75 mL de clorofórmio e colocar o balão no banho que se encontra a 70 °C e ligar a bomba de circulação que assegura o arrefecimento na montagem de refluxo.

Ao fim de cerca de 30 minutos desde do início do refluxo a solução já apresenta uma tonalidade amarela suave. Deixar a mistura reacional refluxar durante 3 dias. Ao fim de 24 horas, a solução apresenta uma cor amarela, ao fim de 48 horas a solução apresentará uma cor amarela torrado e finalmente ao fim de 72 horas de refluxo a solução apresentará uma cor castanha e verifica-se a existência de duas fases imiscíveis no balão.

Após as 72 horas de refluxo parar a reação desligando primeiro a agitação e o aquecimento e passada 1 hora a refrigeração.

Quando a solução atingir a temperatura ambiente filtrar, usando sobre o filtro uma camada de celite.

O carbonato de sódio em excesso ficará no filtro, e verifica-se a existência de duas fases imiscíveis no filtrado contido no kitasato.

Adicionar ao filtrado, 125 mL de éter etílico e 75 mL de água destilada, e transferir a solução final para uma ampola de decantação de 500 mL.

Após agitação e de aliviar a pressão deixa-se assentar a ampola é de notar a existência de duas fases, sendo a superior orgânica possuindo uma cor acastanhada e a outra sendo transparente ou amarela suave.

Separa-se cada fase para um copo de 400 mL. Na fase aquosa realizar 3 extrações com éter etílico, utilizando em cada 50 mL de éter. Obtém-se assim duas fases, uma aquosa que é desprezável e outra orgânica que contém na sua maioria éter.

Juntar todas as frações orgânicas dentro de uma ampola de decantação e adicionar à mesma 50 mL de uma solução aquosa de cloreto sódio saturada. Após uma pequena agitação e de repousar é possível notar a existência de duas fases, sendo a superior uma fase orgânica com cor alaranjada e uma inferior transparente. Entre as duas fases é possível notar pequenas emulsões que se opta por desprezar, juntamente com a fase aquosa.

À fase orgânica separada, adicionar 1,00 g de carvão ativado e manter a solução sobre agitação aproximadamente durante 5 minutos nunca ultrapassando no máximo os 10 minutos.

Filtrar a solução sobre um funil com um filtro de pregas garantindo que não existe passagem de carvão ativado para a solução que toma uma cor amarela clara.

Após a filtração, adicionar de sulfato de sódio, o suficiente de modo a cobrir o fundo do erlenmeyer e deixar durante 1 hora. De seguida filtrar e transferindo posteriormente a solução para um balão de fundo redondo. Levar a solução ao rota-vapor para evaporar a maioria do éter, não deixando o balão ir à secura. Evaporar o restante do éter na linha de vácuo, colocando o Schlenck sob agitação e em banho maria. Após a evaporação do éter é possível observar um sólido solto e amarelo claro. Deixar o sólido secar durante várias horas.

Foi obtido 3 gramas de composto correspondentemente a um rendimento de 58%.



Figura 3.1 - Tpm após recristalização

3.1.2 Procedimento da síntese do tris(1-pirazolil)metanossulfonato [255]

Pesar 1,3g de Tpm e meter a secar num *schlenk* sobre vácuo 30 a 60 minutos. Juntar 25ml Tetra-Hidro-Furano previamente seco ao Tpm ligando a agitação de modo a dissolver o Tpm. De modo a efetuar a reação preparou-se um banho de etanol de modo a atingir temperaturas negativas e assegurou-se a agitação o conteúdo reacional com a presença de um agitador largo suficiente para agitar fluidos viscosos. Ao banho de etanol adiciona-se azoto líquido cuidadosamente agitando suavemente o banho com a ajuda de uma espátula de modo a uniformizar a temperatura. Ter atenção que o vidro vai estar fragilizado com a baixa temperatura e pode partir se batermos com muita força com a espátula no vidro.

Quando ao adicionar o azoto líquido e a nuvem de fumo desaparecer significa que foi atingida sensivelmente a temperatura de -40°C . Continuamos a adicionar até o etanol atingir uma viscosidade parecida com um óleo espesso e nessa altura estamos sensivelmente a $-60/-70^{\circ}\text{C}$.

Na adição do azoto ao etanol este último irá forma pedaços sólidos que deve partir com cuidado e misturar no líquido de modo a homogeneizar e arrefecer o banho e ter também em atenção para não descer muito a temperatura que pode congelar o THF e aí não ocorrerá a reação.

Adiciona-se então 4,7 ml de butil-lítio gota a gota, no máximo de 0,1ml de cada vez. A reação sendo exotérmica é necessário ir controlando a temperatura do banho vendo a viscosidade do mesmo e adicionando azoto quando necessário.

O butil-lítio a ser apresentado não deve apresentar nenhum precipitado de modo a garantir o sucesso da reação. Na retirada do reagente deve ser injetado azoto de modo a preencher o espaço e garantir a preservação do mesmo.

Ao adicionar o reagente a solução terá uma cor amarela túrbida. Após a adição total do butil-lítio, deixa-se agitar durante 1 hora controlando de 15 em 15 minutos a temperatura do banho e corrigindo-a.

Ao terminar esse período, adicionar o complexo de trimetilamina com trióxido de enxofre, 1 grama. Manteve-se a agitação e deixou o banho aquecer lentamente até a temperatura ambiente deixando-se assim durante a noite cerca de 20 horas. Após esse tempo evapora-se o THF recorrendo ao rota-vapor

e adiciona-se posteriormente clorofórmio (15 ml) e deixando-a agitar durante 1 hora. O clorofórmio vai dissolver o Tpm que não reagiu e deixa o Tpms em suspensão.

Por último centrifuga-se a solução e separa-se o solvente que é deixado evaporar ao ar de modo a precipitar mais Tpms. O Tpms é posto a secar numa estufa e no final foram obtidos 1,8 gramas de composto correspondentemente a um rendimento de 85%.



Figura 3.2 - Amostra de Tpms

3.1.3 Síntese dos complexos de ouro (III) com ligandos C-escorpionatos ^[55]

Preparar uma solução saturada do ligando (Hidro-tris(1-pirazolil)metano (Tpm) ou Tris(1-pirazolil)metanossulfonato (Tpms)) e uma solução saturada aquosa do precursor de ouro HAuCl_4 .

De seguida, adicionou-se, gota a gota, a solução do sal de ouro à solução saturada do ligando escorpionato. No caso do Tpm, após a adição de poucas gotas foi possível observar a formação de precipitado, enquanto que no caso do ligando Tpms foi necessária a adição de maior volume de solução de sal de ouro antes de se iniciar o processo de precipitação do complexo de AuTpms .

Após a adição total da solução de sal de ouro, a mistura reacional ficou sob agitação durante ca. 3 horas.



Figura 3.3 – Lado direito: Complexo $[\text{AuCl}_2\text{Tpm}]\text{Cl}$ precipitado. Lado esquerdo: Complexo $[\text{AuCl}_2\text{Tpms}]$ precipitado

De seguida procedeu-se a uma filtração sob vácuo tendo o precipitado sido lavado com várias porções de etanol e éter dietílico. Foram isolados 2 precipitados de tom amarelado, um amarelo mais vivo e outro amarelo esverdeado correspondentes aos complexos $[\text{AuCl}_2\text{Tpm}]\text{Cl}$ e ao $[\text{AuCl}_2\text{Tpms}]$, respetivamente.

Os complexos de Au foram finalmente secos na linha de vácuo durante algumas horas. A síntese do complexo $[\text{AuCl}_2\text{Tpm}]\text{Cl}$ (designado AuTpm) resultou rendimento de 49% e a do $[\text{AuCl}_2\text{Tpms}]$ (AuTpms) um rendimento de 67%.

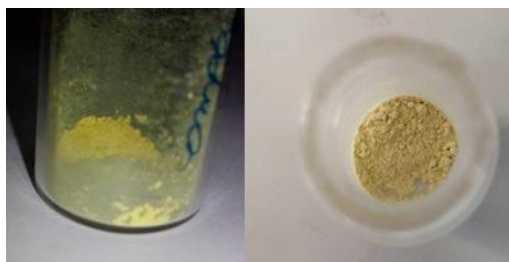


Figura 3.4- a) Complexo $[\text{AuCl}_2\text{Tpm}]\text{Cl}$. b) Complexo $[\text{AuCl}_2\text{Tpms}]$

3.1.4 Procedimento da síntese do Suporte SBA-15 ^[256]

Num balão de fundo redondo dissolver 3,46 gramas de Pluronic P123 em 62,8 gramas de água destilada e 2 gramas de HCl concentrado (35%) a 35°C. Após garantir a dissolução do pluronic P123 adicionar 5,58 gramas de tetraetoxissilano adicionado gota-a-gota e deixando a agitar durante 24 horas.

Após as 24 horas colocar a mistura reacional numa autoclave e num forno durante mais 24 horas a 100°C. O sólido obtido após este período é recuperado através de filtração sobre vácuo sendo inicialmente seco num exsiccador e posteriormente calcinado a 550°C durante 5 horas com uma rampa de 1°C por min.

O composto é posteriormente analisado por XRD.

3.1.5 Funcionalização do SBA-15 com APTES ^[257]

Para garantir a remoção completa da água adsorvida, começou-se por secar o SBA-15 durante 1 hora a 120°C e sob vácuo. Posteriormente uma mistura de 2 gr do material é adicionado a 100 mL de tolueno seco e 1,18 mL de APTES (5,06 mmol) e a mistura reacional foi mantida sob refluxo e atmosfera inerte durante 24 horas. O SBA-15 funcionalizado, APTES@SBA-15, foi isolado por filtração adicionado a 100 mL de tolueno seco e a mistura foi mantida sob refluxo durante 2 horas. Por fim, o sólido foi seco durante 3 horas a 120 °C.



Figura 3.5- Amostra de aptes@SBA-15

3.1.6 Imobilização do complexo metálico no suporte aptes@SBA-15

Preparar soluções dos complexos AuTpm e AuTpm_s num solvente em que este apresente elevada solubilidade, neste caso o acetonitrilo (0,1 mmol de catalisador em 5 mL de solvente). Após dissolução completa do catalisador foram adicionadas à solução 0,25 gr de APTES@SBA-15 e manteve-se a mistura sob agitação durante 72 horas. O composto obtido foi centrifugado e seco no exsiccador para posterior análise por ICP.

3.1.7 Procedimento de reação de Oxidação do Tolueno

Juntar num reator de vidro 3 mL de acetonitrilo, 531 μlitros de tolueno correspondentes a 5 mmol de substrato, o oxidante (H₂O₂ 30%/50% ou t-BuOOH 70%) numa quantidade entre 5-20 mmol, o catalisador (5-20 μmol) e com ou não a presença de aditivo (HNO₃, razão HNO₃/Cat 25-715) durante no máximo de 24 horas a uma temperatura de (25-100 °C) e 600 rpm.

No fim da reação é adicionado 10 ml de éter dietílico e 90 μlitros de cicloheptanona como padrão interno, sendo posto sobre agitação não mais que 5 minutos e recolhida uma amostras sendo analisada por cromatografia gasosa. Foram otimizados os parâmetros como temperatura, quantidade de catalisador, oxidante (quantidade e qualidade), a presença ou não de aditivos assim como o tempo reacional.

3.1.8 Procedimento de reação de Oxidação do Glicerol

Juntar num reator de vidro 4,5 ml de água destilada, 500 μlitros, da solução de glicerol 5 M, correspondentes a 2,5 mmol de substrato, 50 μlitros de nitrometano como padrão interno, o oxidante (H₂O₂ 30% ou t-BuOOH 70%) numa quantidade entre 1,25 – 10 mmol, o catalisador (2,5 -20 μmol), com ou não a presença de aditivo (HNO₃, NaOH e K₂CO₃) durante no máximo de 24 horas a uma temperatura de (25-100 °C) e 1100 rpm.

Foram otimizados os parâmetros como temperatura, quantidade de catalisador, oxidante (quantidade e qualidade), a presença ou não de aditivos assim como o tempo reacional.

3.1.9 Procedimento de reação de Oxidação do Álcool Benzílico

Juntar num reator de vidro 3 ml de acetonitrilo, 518 µlitros de álcool benzílico correspondentes a 5 mmol de substrato, o oxidante (H₂O₂ 30% ou t-BuOOH 70%) numa quantidade entre 590-2360 µlitros, o catalisador (5-20 µmol) e 50 µlitros de nitrometano como padrão interno durante no máximo de 24 horas a uma temperatura de (25-100 °C) e 600 rpm.

Foram otimizados os parâmetros como temperatura, quantidade de catalisador, oxidante (quantidade e qualidade), a presença ou não de aditivos assim como o tempo reacional. Ao fim de 5 e 24 horas é recolhida uma amostras sendo analisada por Cromatografia Gasosa.

3.1.10 Procedimento de reação de formação de Benzoatos

Juntar num reator de vidro de acetonitrilo (0-1,5 ml), metanol (1,5-3 ml), 518 µlitros de álcool benzílico ou 507 µlitros de Benzaldeído correspondentes a 5 mol de substrato, oxidante (H₂O₂ 30% ou t-BuOOH 70%) numa quantidade entre 295-2360 µlitros, o catalisador (5-20 µmol) e 50 µlitros de nitrometano como padrão interno durante no máximo de 24 horas a uma temperatura de (25-100 °C) e 600 rpm.

Foram otimizados os parâmetros como temperatura, quantidade de catalisador, oxidante (quantidade e qualidade), a presença ou não de aditivos assim como o tempo reacional. Ao fim de 5 horas, no caso da reação a partir do álcool benzílico, e no final da reação é recolhida uma amostras sendo analisada por Cromatografia Gasosa.

3.1.11 Procedimento de reação de Dessulfurização Oxidativa

Juntar num reator 1 ml de acetonitrilo e 1 ml do óleo modelo, previamente preparado contendo 500 ppm de Benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) perfazendo o total de 2000 ppm de enxofre numa solução de n-octano.

Utiliza-se na reação 3 µmol de catalisador, 75 µlitros de H₂O₂ 30% ou 100 µlitros de t-BuOOH 70% como oxidante (numa razão de Oxidante/S molar = 12) e uma potência de agitação de 2000 rpm. Primeiramente deixa-se a solução agitar, sem proceder à adição do oxidante, durante 10 minutos de modo a ser possível atingir o equilíbrio líquido-líquido entre o óleo e o acetonitrilo. Após esse tempo, adicionou-se o oxidante e deixou-se a reação ocorrer durante 4 horas. Foram tiradas amostras (20

μlitros da fase do óleo) nos seguintes tempos 10 min, 30 min, 1, 2, 3, 4 horas e adicionou-se o mesmo volume da solução de padrão interno de tetradecano, sendo os resultados analisados por GC

3.1.12 Análise de RMN de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos $[\text{AuCl}_2\text{Tpm}]\text{Cl}$ e $[\text{AuCl}_2\text{Tpms}]$ bem como dos respetivos ligandos foram obtidos num Bruker Avance 400MHz à temperatura ambiente. Os sinais foram calibrados utilizando os sinais do solvente deuterado utilizado em cada amostra.

3.1.13 Análise Elementar e ICP

A análise elementar assim como o ICP (Inductively coupled plasma) foram realizadas pelo Laboratório de Análises do IST, Lisboa. A análise elementar foi realizada de modo a averiguar a pureza do composto $[\text{AuCl}_2\text{Tpms}]$. O ICP foi realizado de modo a aferir a quantidade de ouro presente no suporte após impregnação

3.1.14 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa foi obtida utilizando um cromatógrafo modelo Gasoso Agilent 7820A com uma coluna DBWAX com 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,250 mm e uma espessura filme de 0,25 μm. O gás de arrasto utilizado foi o hélio.

A cromatografia gasosa realizada na Universidade do Porto foi efetuada utilizando um GC-FID Bruker 430-GC-FID utilizando hidrogénio como gás de arrasto (55 cm³/s) e uma coluna capilares SPB-5 Supelco (30 m X 0.25 mm X 25 μm).

3.1.15 Espectroscopia de massa

Os espectros de massa foram obtidos num Varion 500-MS ion trap mass spectrometer com azoto como gás de arrasto a 35,0 psi, e como gás de secagem a 350°C com pressão de 15,0 psi.

3.1.16 Medições por Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando o espectrômetro Bruker Vertex 70 usando pastilhas de KBr 4000-400 cm^{-1} e pastilhas de CsI 400-40 cm^{-1}

3.1.17 Difração de Raio X de cristal

Os dados de difração de raios X foram realizados pela Doutora Maria Fátima Guedes da Silva utilizando um Bruker D8 Quest Single Crystal Diffractometer

3.1.18 Micro-ondas

Para as reações efetuadas com micro-ondas utilizou-se Anton Paar Monowave 300 com sistema rotacional e um detetor de temperatura IR. Utilizou-se tubos de 10 mL de capacidade com diâmetro interno de 13 mm.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos ligandos Tpm e Tpms

A caracterização dos ligandos por RMN permite de modo rápido avaliar o resultado da reação assim como a pureza dos compostos obtidos. Sendo a integração da área do pico proporcional ao número de prótons a que este deu origem é possível determinar com base em razões o número de prótons equivalentes. Pelo desvio químico de cada próton podemos então diferenciar os prótons presentes dentro da mesma molécula e comparar com o da literatura de modo a avaliar o resultado da reação.

4.1.1 Caracterização do Tpm

Após a síntese descrita no subcapítulo 3.1.1 o Tpm foi analisado por RMN de modo determinar a pureza como também se a reação teria sido efetuada com sucesso. Nessa análise é avaliada a necessidade posterior de uma recristalização de modo a tornar o ligando mais puro. O ligando foi então dissolvido em acetona deuterada, e analisado à temperatura ambiente.

Como é observável pelo espectro de RMN presente no Anexo I, Figura I.1 o composto apresentado é o Tpm possuindo os prótons nos desvios químicos, presente na Tabela 3 , correspondentes à referência [254], no entanto, este encontrava-se com impurezas, sendo que as maiores correspondentes ao pirazol que não reagiu (7,61 e 6,31 ppm) [258] sendo necessário proceder a recristalização do mesmo de modo a obter um composto mais puro.

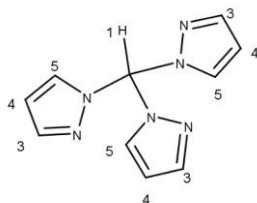


Figura 4.1- Esquema do Tpm com numeração dos hidrogénios

Tabela 3 – Desvio químico e número de prótons do Tpm analisado por RMN

Prótons (posição)	δ (ppm)	
1	8,74	1H s
3	7,86	3H d
4	6,40	3H dd
5	7,62	3H d

O Tpm foi então dissolvido em éter quente e deixado precipitar num banho de gelo sendo posteriormente analisado por RMN novamente. (Anexo I, Figura I.2).

Comparando os resultados antes (vermelho) e após (azul) da recristalização é possível observar uma elevada diminuição das impurezas principalmente nos picos correspondentes ao pirazol sendo obtido assim um produto mais puro e pronto para ser complexado.

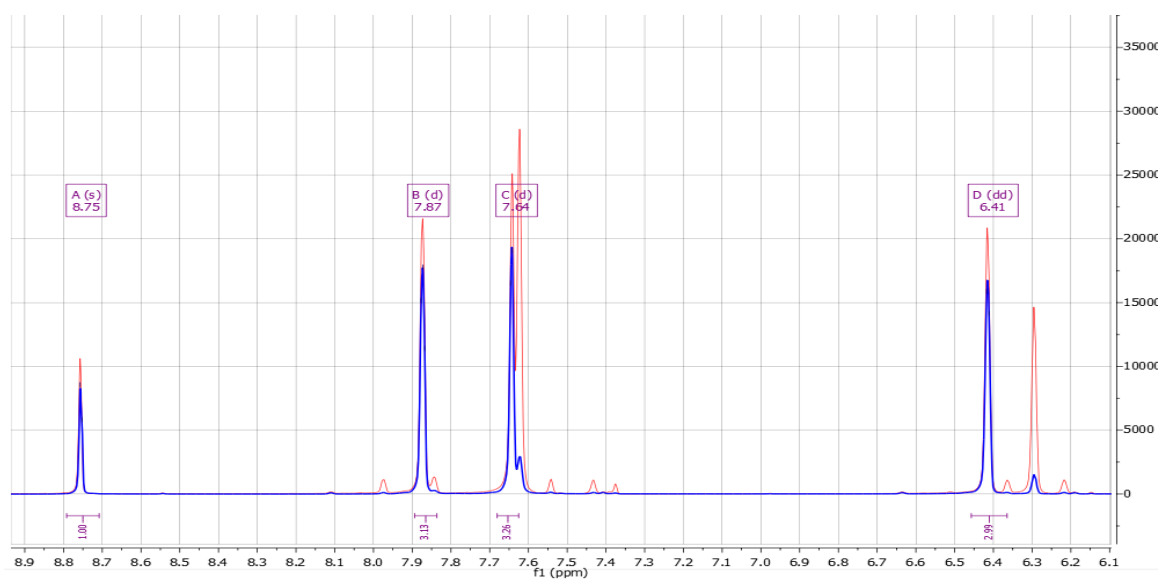


Figura 4.2- Comparação entre o Tpm antes (vermelho) e após (azul) recristalização.

4.1.2 Caracterização do Tpms

Após a síntese descrita no subcapítulo 3.1.2, o Tpms foi analisado por RMN de modo a averiguar o resultado da reação assim como a pureza do mesmo. O ligando foi dissolvido em DMSO deuterado e analisado à temperatura ambiente. O mesmo apresentava-se puro e com os prótons nos desvios químicos corretos, presentes na Tabela 4, assim como ilustrado na literatura ^[255], somente com alguns resíduos do solvente usado para a reação THF(3,58 e 1,73 ppm ^[259]), mas sem qualquer resíduo de Tpm que não reagiu. Conclui-se então que o ligando está com uma pureza aceitável para uso.

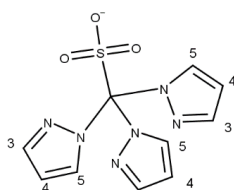


Figura 4.3 – Esquema do Tpms com numeração dos hidrogénios

Tabela 4 – Desvio químico e número de prótons do Tpms analisado por RMN

Prótons (posição)	δ (ppm)	
3	8,14	3H d
4	6,33	3H dd
5	7,41	3H d

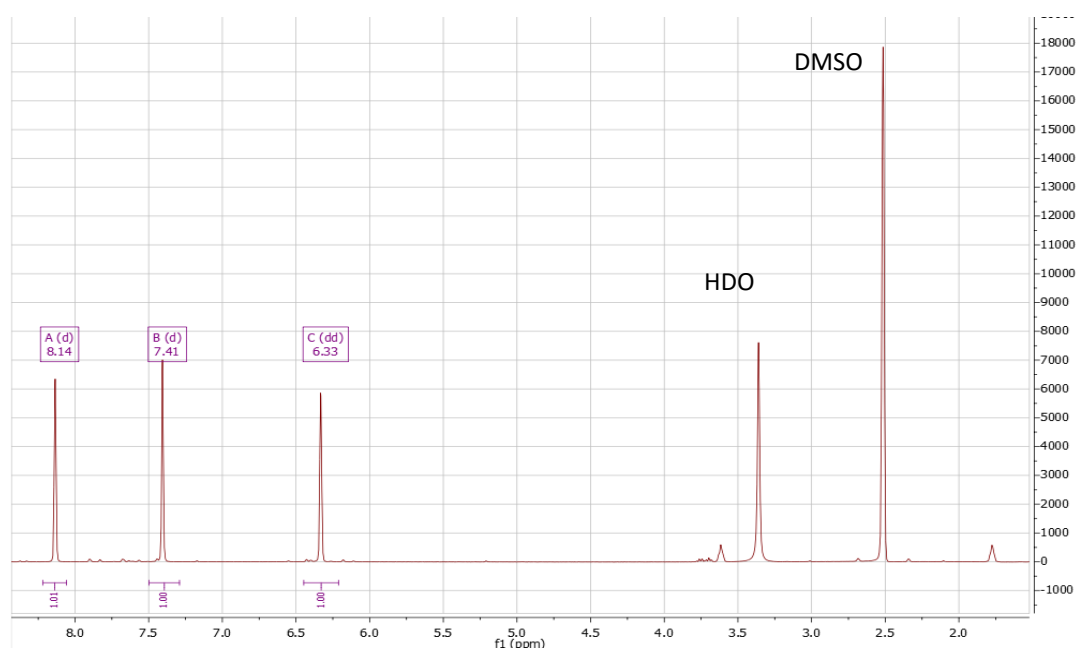


Figura 4.4 – Espectro de RMN de próton do Tpms

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Caracterização do AuTpm

O complexo $[\text{AuCl}_2\text{Tpm}]\text{Cl}$ foi sintetizado como descrito no subcapítulo 3.1.3, e tendo ele sido já sintetizado anteriormente ^[55] foi analisado por RMN e FTIR. A análise por RMN efetuou-se dissolvendo o complexo em metanol deuterado e analisado à temperatura ambiente. Através do espectro presente no anexo III pode ser observado os 4 prótons pertencentes ao Tpm apresentando agora um desvio relativo ao ligando devido à coordenação com o ouro. Os desvios apresentados, Tabela 5, encontram-se de acordo com os reportados anteriormente ^[55].

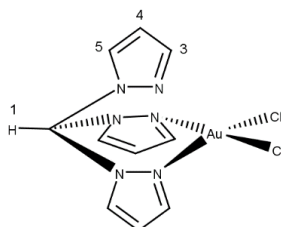


Figura 4.5 - Esquema do AuTpm com numeração dos hidrogénios

Tabela 5 - Desvio químico e número de prótons do AuTpm analisado por RMN

Prótons (posição)	δ (ppm)	
1	8,97	1H s
3	7,67	3H d
4	6,42	3H t
5	7,90	3H d

Através dos resultados obtidos podemos observar que não existe distinção entre os três anéis pirazolilo, demonstrando que o centro metálico não se encontra estático e à temperatura ambiente existe uma troca entre os 3 ligandos. De modo a observar a distinção entre os dois anéis que coordenam com o metal e o anel que fica livre, é necessário reduzir a temperatura até um mínimo de -53°C ao realizar a análise por RMN. ^[55]

Comparando os resultados da Tabela 3 com os apresentados na Tabela 5, observa-se que existe uma alteração dos desvios químicos, o H(1) sofre um maior desvio quando o Tpm encontra-se coordenado com o ouro, assim como uma troca, em termos de desvios químicos, entre dois hidrogénios do anel do pizarol, o H(5) que antes na complexação apresentava um desvio químico menor que o H(3) apresenta agora o maior desvio entre os dois.

A análise por FTIR encontra-se apresentada no anexo III.

4.2.2 Caracterização do AuTpms

Tendo em conta que o complexo nunca havia anteriormente sido sintetizado, foi elaborada uma caracterização mais intensiva. Foi efetuado: RMN de próton e carbono, FTIR, análise elementar assim como difração de raios-X de um cristal de modo a determinar qual a coordenação e estrutura.

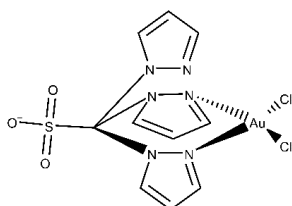


Figura 4.6 - Representação esquemática do AuTpms

4.2.2.1 Difração de raio-X de cristal único

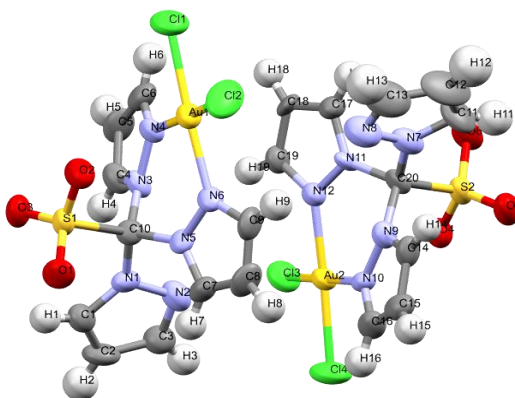


Figura 4.7 - Moléculas de AuTpms presentes no cristal analisado

Cristais de AuTpms adequados para análise estrutural por raios-X foram deixados crescer numa solução de acetona, onde se dissolveu o complexo, coberto com para-filme com alguns furos de modo a que a evaporação do solvente ocorresse lentamente. Os dados cristalográficos foram recolhidos e são apresentados na Tabela 33 presente no anexo IV. Foi determinado para o cristal que este pertence ao sistema de cristais ortorrômbicos, cristais caracterizados por possuírem três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares, mas com comprimentos diferentes entre eles.

No cristal analisado é observável a existência de duas moléculas do catalisador. O átomo de ouro encontra-se no centro e é coordenado por dois N-pirazolilo e dois cloros numa estrutura quadrangular plana. Da imagem obtida concluímos que o SO₃⁻ não coordena com o metal como acontece com alguns metais quando coordenados com este ligando.^[88] O arranjo do átomo central de carbono do Tpms apresenta uma geometria tetraédrica. As ligações Au-N tem um comprimento entre 2,05 e 2,06 Å e as ligações Au-Cl possuem comprimento entre 2,246-2,258 Å. Os valores são consistentes com os

reportados na literatura para complexos de ouro(III) (Au-N, 1,904–2,131; Au-Cl 2,238-2,320).^[260-266] As restantes distâncias relevantes assim como os ângulos encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Distâncias entre átomos em Å e ângulos em graus mais relevantes no cristal

Cl1-Au1	2,26	Au1-N6	2,05
Cl2-Au1	2,25	Au1-N4	2,06
C10-S1	1,86	C10-N1	1,44
C10-N3	1,47	C10-N5	1,48
Cl2-Au1-Cl1	89,2	Cl1-Au1-N4	90,3
N4-Au1-N6	90,5	Cl2-Au1-N6	90,3
N5-C10-N3	111	S1-C10-N5	110
N5-C10-N1	106	S1-C10-N3	111
N3-C10-N1	107	S1-C10-N1	113

4.2.2.2 RMN

A análise por RMN efetuou-se à temperatura ambiente, dissolvendo o complexo em DMSO. Observando a Figura 4.8 denota-se a existência de três grupos de prótons, como esperado, tal como no TpmS praticamente nos mesmos desvios químicos (Tabela 4). No entanto, como para o AuTpm não é possível distinguir os anéis pirazolilo que se encontram coordenados do que não se encontra existindo então à temperatura ambiente a troca entre os três anéis.

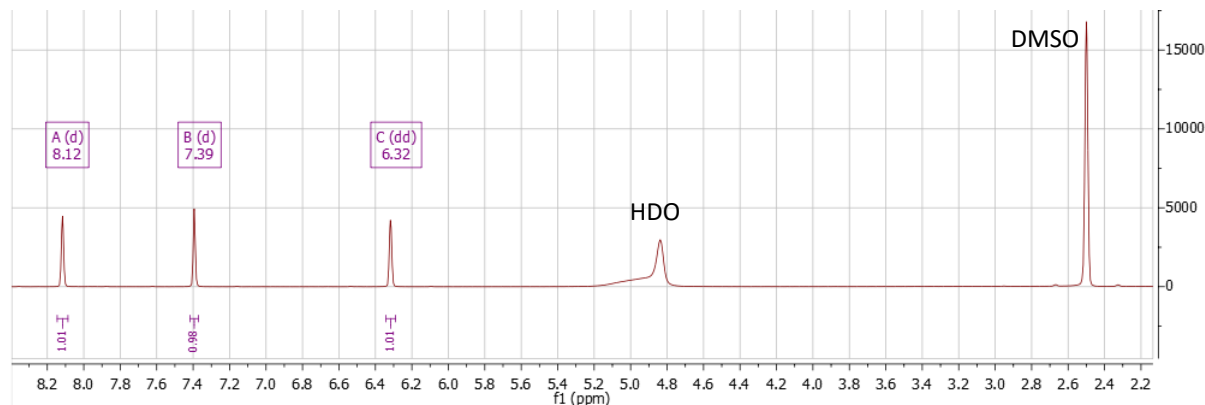


Figura 4.8 - Espectro de RMN de próton para o AuTpmS

Analisando também o espectro de carbono observa-se que os carbonos correspondentes ao TpmS encontram-se no mesmo desvio químico do ligando presente no anexo II.

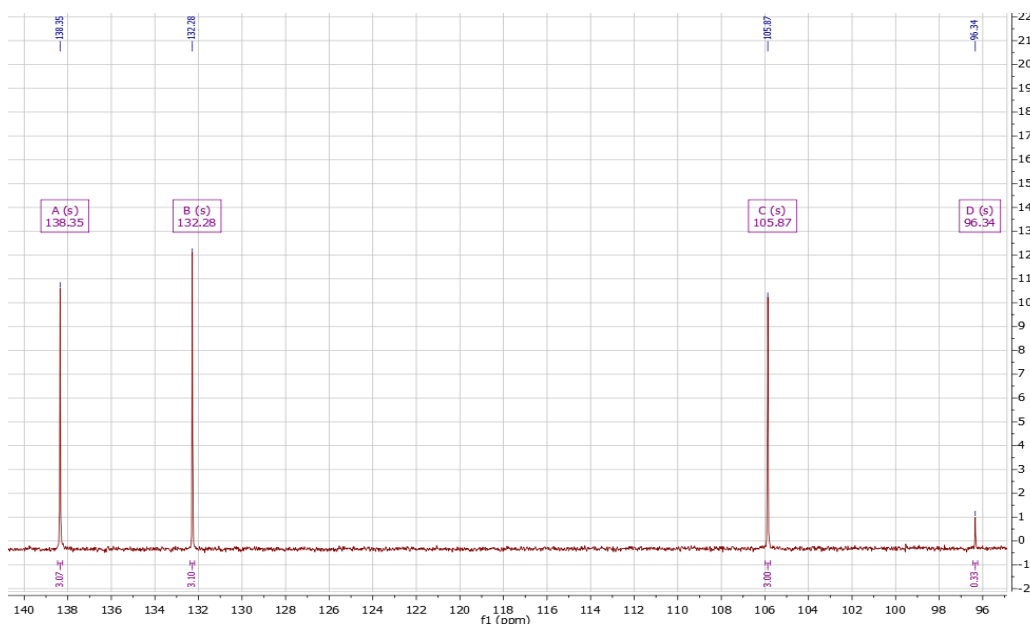


Figura 4.9 - Espectro de RMN de carbono do AuTpm

4.2.2.3 Análise Elementar

A análise elementar foi obtida através do laboratório de análises do IST. Quando comparado o resultado obtido pela análise com os valores previstos, presentes na Tabela 7, observa-se que os dois coincidem, dentro de um erro aceitável, sendo mais uma validação do resultado da reação.

Tabela 7 - Comparação entre os valores teóricos e os obtidos na análise elementar

Elemento	Valor Teórico (%)	Valor obtido (%)
Azoto	14,98	14,76
Carbono	21,40	21,35
Hidrogénio	1,62	< 2
Enxofre	5,71	5,73

4.2.2.4 FTIR

A análise de FTIR foi realizada como descrita no artigo ^[55] para o catalisador AuTpm. Para o infravermelho foi utilizado o brometo de potássio e para o FAR-IR o iodeto de cézio na fabricação da pastilha para análise.

Entre os 3200 e os 400 cm^{-1} , observa-se uma banda a 3136 cm^{-1} correspondente vibração CH, a 1610 cm^{-1} a vibração N=C, a 1512 cm^{-1} a vibração C=C e a 1286 cm^{-1} a vibração C-N dos anéis pirazolilo. Observa-se também um novo pico a 1323 cm^{-1} correspondente ao sulfonato introduzido pelo ligando e que difere do anterior.

No comprimento de onda entre os 400 e os 180 cm^{-1} observa-se uma banda a 353 cm^{-1} correspondente à ligação Au-Cl assimétrica e a 326 cm^{-1} correspondente à ligação Au-Cl simétrica.

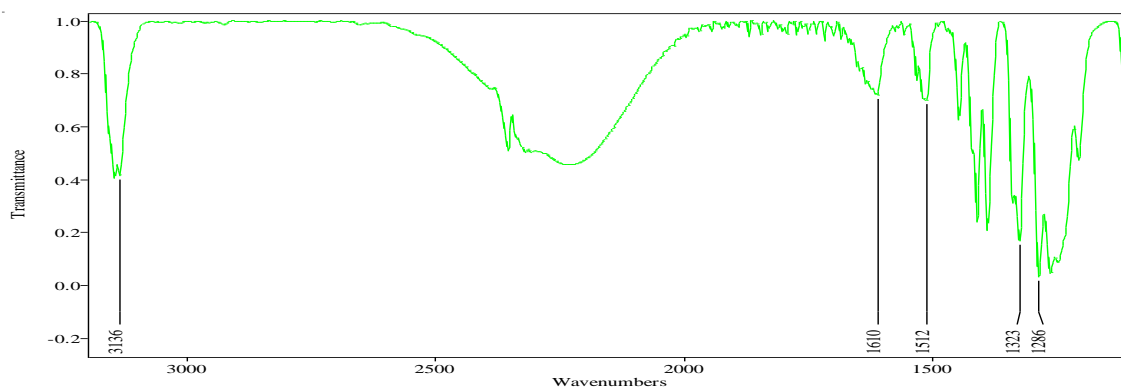


Figura 4.10 Espectro de IV para os comprimentos de onda entre os 3200-1100 cm^{-1}

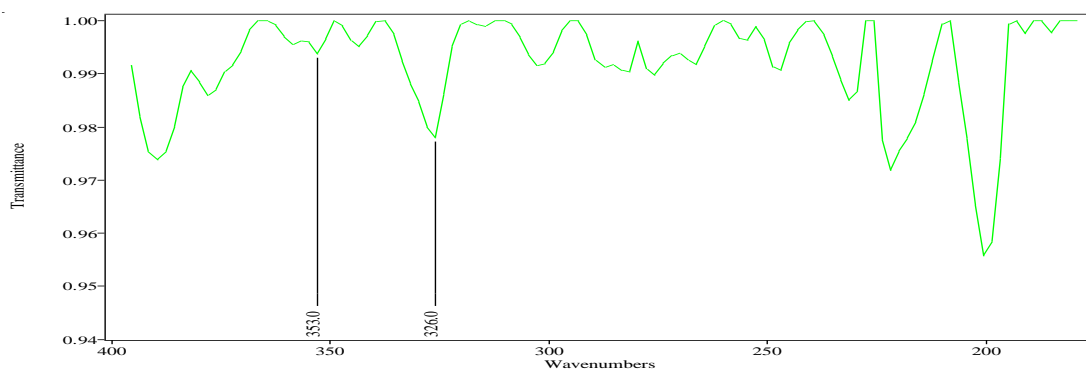


Figura 4.11 - Espectro de FAR-IR

4.3 Testes Catalíticos

4.3.1 Oxidação peroxidativa do tolueno

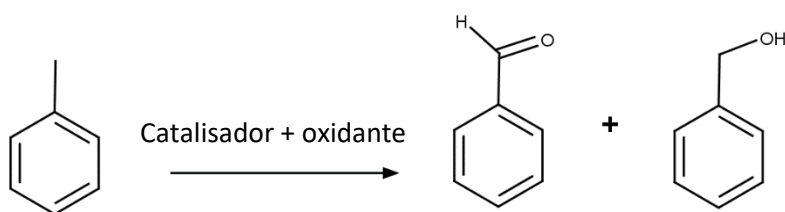


Figura 4.12 - Esquema reacional da oxidação peroxidativa do tolueno

A reação de oxidação do tolueno originou dois produtos principais, nomeadamente benzaldeído, álcool benzílico com rendimentos e seletividades que diferem de catalisador para catalisador. O *o*-cresol, *p*-cresol e ácido benzóico foram detetados em quantidades vestigiais e só contabilizados quando o rendimento for superior a 0,5%. Os resultados mais significativos obtidos na oxidação de tolueno (Figura 4.12) na presença de um excesso de oxidante são apresentados nas Tabela 8-18 e nas Figura 4.13-4.20. Foram identificados por cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama e quantificados com recurso ao método do padrão interno o benzaldeído, o álcool benzílico, o *o*-cresol, o *p*-cresol e ácido benzóico como produtos da reação.

4.3.1.1 Influência do tipo de oxidante

Na reação de oxidação do tolueno foram testados vários oxidantes, soluções aquosas de peróxido de hidrogénio a 30% e 50% (aq. H₂O₂ 30 ou 50%) e uma solução aquosa de hidroperóxido de *t*-butilo a 70% (aq. *t*-BuOOH 70%). As reações de oxidação foram realizadas na presença de 10 μmol de catalisador metálico, ausência de qualquer aditivo, com uma razão molar oxidante/substrato = 2, durante 24 h e a 80°C.

Na Figura 4.13 é possível observar que o catalisador AuTpms apresenta maior atividade catalítica com um rendimento total de 3,3% (benzaldeído + álcool benzílico) quando se utiliza uma solução de *t*-BuOOH (sol. aq. 70%) como oxidante, enquanto que para o catalisador AuTpm o maior rendimento de 4,5% ocorre quando se utiliza uma solução aq. de H₂O₂ a 30%. Em relação à seletividade é importante salientar que na presença de qualquer um dos catalisadores, AuTpm ou AuTpms, o aldeído é o produto maioritário quando se utiliza como oxidante a solução de H₂O₂ a 30% (77% de seletividade na presença de AuTpm e 73% na presença de AuTpms, respectivamente). A utilização do *t*-BuOOH e na presença de AuTpms origina uma seletividade mais baixa de 51%.

A existência de alguns subprodutos foi investigada, tendo sido identificados o ácido benzóico, *p*-cresol e *o*-cresol, no entanto, em quantidades vestigiais (<0,5%).

Tabela 8 – Oxidação do tolueno com diferentes oxidantes na presença de AuTpms e AuTpm a

Catalisador	Oxidante	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	H ₂ O ₂ 30%	1,1	73	4
	H ₂ O ₂ 50%	0,4	63	1
	<i>t</i> -BuOOH 70%	3,3	51	8
AuTpm	H ₂ O ₂ 30%	4,5	77	17
	H ₂ O ₂ 50%	0,5	50	1
	<i>t</i> -BuOOH 70%	2,0	66	6

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 10 mmol de H₂O₂ (aq. 30 ou 50%) ou *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de benzaldeído por mole de catalisador.

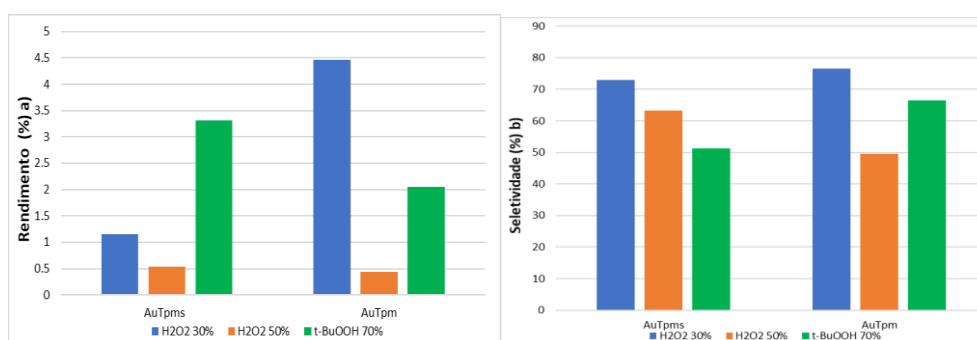


Figura 4.13 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) na presença de diferentes oxidantes; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de diferentes oxidantes.

4.3.1.2 Influência da quantidade de aditivo

As reações foram realizadas na presença de um aditivo ácido (HNO_3 cc.) para verificar se este influenciava a seletividade e rendimento do catalisador. Então foram adicionadas $250 \mu\text{mol}$ de HNO_3 ($n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}} = 25$). De acordo com os resultados da Tabela 9 constata-se que o efeito do aditivo varia consoante o oxidante utilizado. No caso do H_2O_2 , a presença de aditivo resulta num aumento de 2,4% no rendimento e num aumento de 10% na seletividade para o aldeído. Na reação em que é utilizado *t*-BuOOH observa-se um aumento de 8,1% no valor do rendimento total explicado pelo aumento da formação de ácido benzóico, com rendimento de 5%. Neste último caso apesar de um aumento mais significativo no rendimento total, verifica-se uma diminuição de 15% na seletividade fazendo com que a nível industrial as separações seguintes à reação de modo a isolar o benzaldeído puro ficassem mais dispensiosas. [267] Observando a todos os factos decidiu-se então obter pela utilização do H_2O_2 30% como oxidante

Tabela 9 - Comparação dos resultados obtidos na ausência e presença de aditivo para o AuTpm^a

Condição	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c
H₂O₂ 30% sem aditivo	1,1	73
H₂O₂ 30% com aditivo	3,5	83
<i>t</i>-BuOOH 70% sem aditivo	3,3	51
<i>t</i>-BuOOH 70% com aditivo	11,4	36

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpm_s (0.2 mol% vs. substrato), 10 mmol de H_2O_2 (aq. 30) ou *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar (%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzaldeído.

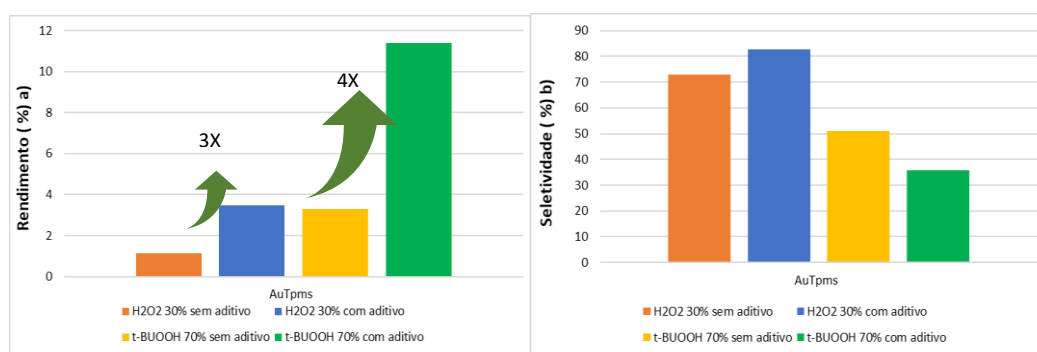


Figura 4.14 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) na presença de aditivo; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de aditivo.

Após ter sido selecionado o melhor oxidante, foram investigadas diferentes razões molares $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$ que permita maximizar o rendimento sem comprometer a seletividade do catalisador. Como já anteriormente estudado o uso de aditivos ácidos nomeadamente ácido nítrico concentrado promove a atividade catalítica assim como a seletividade. [100] [268] [269] Foi variado entre 25 e 715 como ilustra a Figura 4.15 e monitorizando o rendimento e a seletividade.

Para o catalisador AuTpms a melhor razão $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$ é 70 resultando num rendimento de 6,1%, ligeiramente inferior ao obtido para a razão $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}} = 140$ de 6,4%, mas resulta numa maior seletividade de 86,6%. O aumento da razão $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$ para o dobro não se justifica face ao ligeiro aumento no valor do rendimento e ainda pelo facto da perda de seletividade que diminui para 77,8%.

No caso do catalisador AuTpm a melhor combinação rendimento/seletividade ocorre para $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}} = 25$ para o qual se obtêm um rendimento de 6,3% e uma seletividade de 86,5%. Na realidade a melhor combinação é a razão 715 mas este valor é considerado excessivamente elevado para o uso de um aditivo considerando que não se observa um aumento equivalente no rendimento da reação. Além disso, para esse valor forma-se ácido benzóico o que demonstra a sobreoxidação do benzaldeído.

Contrariamente ao reportado para a reação da oxidação de ciclo-hexano utilizando escorpionatos de ouro [55], a presença de ácido favorece a atividade catalítica (tornando o H_2O_2 mais estável) [270] bem como a seletividade.

Tabela 10 - Oxidação do tolueno com diferentes rácios de aditivo na presença de AuTpms e AuTpm ^a

Catalisador	$n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	0	1,1	73	4
	25	3,4	83	14
	50	2,9	70	10
	70	6,1	87	26
	140	6,4	78	25
	360	4,9	86	25
	715	2,5	68	21
AuTpm	0	4,5	77	17
	25	6,3	84	27
	50	5,9	84	25
	70	6,2	87	27
	140	5,4	69	19
	360	5,0	88	22
	715	8,0	94	38

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 10 mmol de H_2O_2 (aq. 30), 24 h, 80 °C. ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c Seletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de benzaldeído por mole de catalisador.

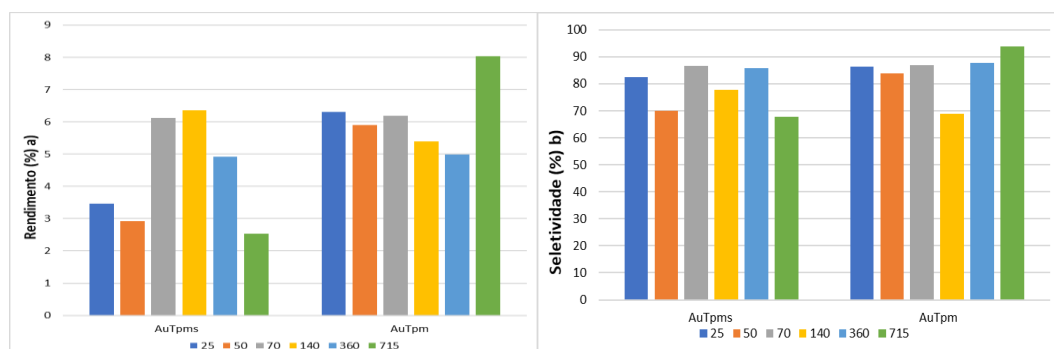


Figura 4.15 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) na presença de aditivo; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de aditivo.

4.3.1.3 Influência da quantidade de oxidante

Tratando-se de uma reação de oxidação a influência da quantidade de oxidante representa uma variável importante. Assim sendo variou-se a razão $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ entre 1 e 4.

Dos resultados obtidos e representados, na Figura 4.16, observa-se que o excesso de oxidante promove a reação de oxidação assim como a seletividade, até certo ponto. O uso excessivo de oxidante, nomeadamente para as razões 3:1 e 4:1, resulta numa diminuição de rendimento e seletividade para o benzaldeído. No caso do catalisador AuTpms a utilização de uma quantidade estequiométrica 1:1 resulta num rendimento e numa seletividade semelhante aos obtidos para a razão 2:1 enquanto que para o catalisador AuTpm a utilização da razão 1:1 resulta numa diminuição na seletividade da reação. Tendo em conta as heurísticas deve-se utilizar um excesso de um reagente de modo a garantir a maior conversão do reagente diminuindo assim as correntes de recirculação.

Assim sendo tendo em conta o melhor rendimento, seletividade e também as heurísticas pode-se concluir que o uso da razão 2:1 é a mais adequada para este sistema catalítico.

Tabela 11 - Resultados obtidos para os diferentes rácios de oxidante/substrato para a oxidação do tolueno ^a

Catalisador	$n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	1	5,2	86	22
	2	6,1	87	27
	3	4,1	80	16
	4	5,3	79	21
AuTpm	1	5,1	80	20
	2	6,3	86	27
	3	5,6	77	21
	4	4,8	75	18

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μ mol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 10 mmol de H₂O₂ (aq. 30), 24 h, 80 °C., $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$ AuTpm = 25 AuTpms = 70 ^b Rendimento molar (%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c Seletividade para o benzaldeído. ^d Turnover number = moles de benzaldeído por mole de catalisador

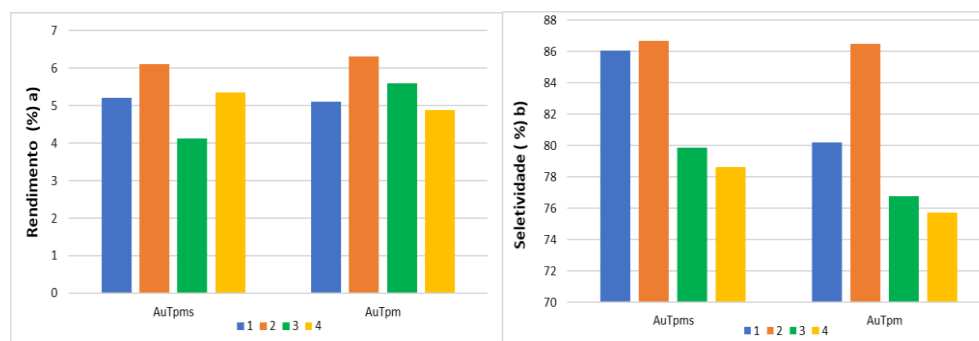


Figura 4.16 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) para diferentes quantidades de oxidante; b) Seletividade para o benzaldeído para diferentes quantidades de oxidante.

4.3.1.4 Influência da temperatura

A temperatura desempenha um papel muito importante na reação de oxidação do tolueno na presença de AuTpm e AuTpms. Tratando-se de um alcano, a sua oxidação não se revela simples (devido à elevada energia de ativação) e na maioria das vezes não ocorre a temperaturas baixas.

Na Figura 4.17 é possível verificar que na presença do catalisador AuTpm e para temperaturas inferiores a 80 °C a atividade é quase inexistente obtendo-se um rendimento total <0,5%. Entre os 80 °C e os 100 °C o melhor rendimento é obtido para os 80 °C. Uma possível explicação é a decomposição do H₂O₂ que poderá ocorrer para temperaturas mais elevadas.

No caso do AuTpms, obtêm-se um rendimento de 2% quando a reação ocorre a 50 °C, sendo a quantidade de produto residual à temperatura ambiente. Na presença deste catalisador verifica-se um ligeiro aumento na quantidade total de produtos formados quando se aumenta a temperatura de 80 °C para 100 °C mas resultando numa perda de seletividade para o aldeído. Assim sendo, a temperatura de 80 °C foi considerada a mais eficiente conciliando rendimento, seletividade e eficiência energética.

Tabela 12 - Oxidação do tolueno a diferentes temperaturas na presença de AuTpms e AuTpm ^a

Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	t.a	<0,1	76	0,3
	50	2,1	43	5
	80	6,1	83	27
	100	6,7	79	27
AuTpm	t.a	0,1	52	0,2
	50	0,3	52	0,6
	80	6,3	86	27
	100	5,9	83	24

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 10 mmol de H₂O₂ (aq. 30), 24 h, 80 °C., $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$ AuTpm = 25 AuTpms = 70. ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c Seletividade para o benzaldeído. ^d Turnover number = moles de benzaldeído por mole de catalisador

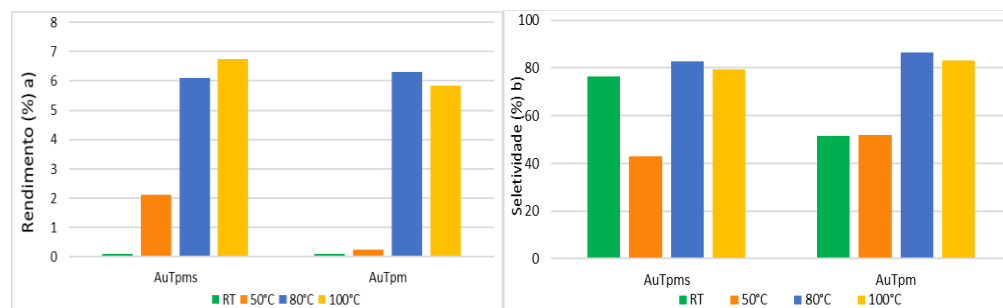


Figura 4.17 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) para diferentes temperaturas; b) Seletividade para o benzaldeído para diferentes temperaturas.

4.3.1.5 Influência da quantidade de catalisador

Seguidamente foi investigado a influência da quantidade de catalisador nesta reação. Para tal foi testada metade e o dobro da quantidade utilizada anteriormente, 5 μmol e 20 μmol , respetivamente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13 conclui-se que para ambos os catalisadores, AuTpms e o AuTpm, o melhor desempenho na reação ocorre quando são utilizadas 10 μmol , quer a nível de rendimento quer de seletividade. Relativamente aos valores de TON (mmol de benzaldeído/mmol de catalisador) estes são aproximados, mas visto que para a menor quantidade de catalisador a reação é menos seletiva, resultaria a nível industrial num aumento no volume de produtos não desejados e aumentaria o custo das separações de modo a purificar o benzaldeído.

Tabela 13 - Oxidação do tolueno na presença de diferentes quantidades de AuTpms e AuTpm ^a

Catalisador	Catalisador (μmol)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	5	3,4	75	25
	10	6,1	87	26
	20	4,0	78	8
AuTpm	5	3,4	72	24
	10	6,3	86	27
	20	4,7	78	9

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 10 mmol de H_2O_2 (aq. 30), 24 h, 80 °C, $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$ AuTpm = 25 AuTpms = 70. ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c Seletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de benzaldeído por mole de catalisador

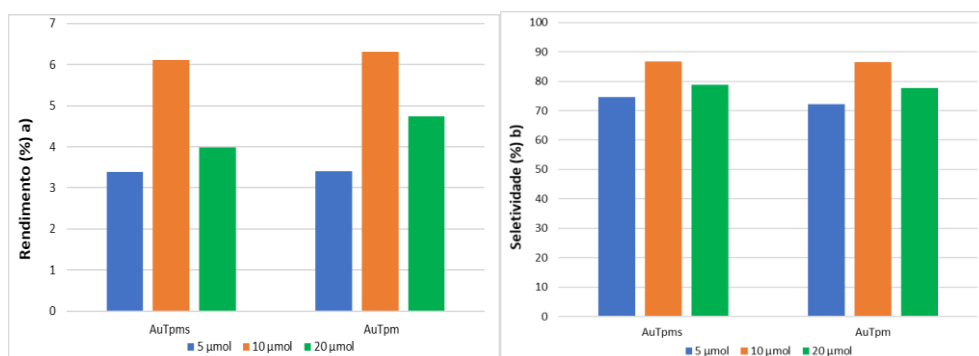


Figura 4.18 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) para diferentes quantidades de catalisador; b) Seletividade para o benzaldeído para diferentes quantidades de catalisador.

4.3.1.6 Influência do tempo de reação

Como último parâmetro a ser otimizado foi avaliado o tempo da reação. Acompanhou-se a reação nas melhores condições, Tabela 14, para cada catalisador durante 24 horas e avaliou-se qual o melhor

tempo de reação que produza o maior rendimento com melhor seletividade assim como, se possível, reduzindo o tempo de reação.

Tabela 14 - Resumo das condições reacionais otimizadas para os catalisadores antes do estudo cinético para a oxidação do tolueno

Catalisador	Oxidante	$n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	Catalisador (μmol)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$
AuTpm _s	H ₂ O ₂ 30%	2	10	80	25
AuTpm	H ₂ O ₂ 30%	2	10	80	70

Na presença do catalisador AuTpm a reação inicia-se lentamente e chegando às 6 horas de reação esta aumenta o rendimento até as 10 horas. Entre as 12 e 16 horas o rendimento total e a seletividade mantêm-se constantes atingindo depois às 18 horas o máximo obtido para a reação. Quando comparando os resultados, Tabela 15, e o tempo da reação observa-se que a diferença entre as 8 e as 18 horas é de cerca de 2% de rendimento total e 6% de seletividade, não justificando o aumento do tempo, pois seria possível realizar dois ciclos de 8 horas enquanto decorreria um ciclo de 18 horas mesmo este tendo um rendimento e seletividade ligeiramente superiores.

Tabela 15 – Oxidação do tolueno ao longo de 24 horas utilizando o AuTpm^a

Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	Ton ^d
1	0,9	67	3
2	2,3	71	8
4	2,6	71	2
6	3,2	80	13
8	7,4	79	29
10	8,1	82	33
12	6,1	84	26
16	5,6	75	21
18	9,3	87	41
20	7,2	80	29
22	5,9	83	24
24	6,1	87	27

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm (0.2 mol% vs. substrato), 10 mmol de H₂O₂ (aq. 30), 24 h, 80 $^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}} = 25$ ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de produto por mole de catalisador

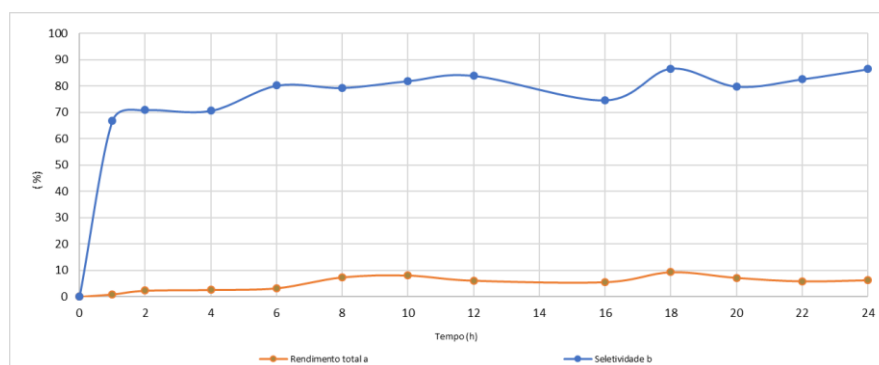


Figura 4.19 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) durante 24 horas utilizando AuTpm; b) Seletividade para o benzaldeído durante 24 horas utilizando AuTpm.

No caso do AuTpms este atinge um máximo de rendimento ao fim de 6 horas de reação decrescendo de seguida e mantendo-se constante até ao final das 24 horas. A seletividade da reação manteve-se relativamente constante ao longo do tempo com apenas ligeiras flutuações. Assim sendo, é possível reduzir o tempo reacional para 6 horas.

Tabela 16 - Oxidação do tolueno ao longo de 24 horas utilizando o AuTpms^a

Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	Ton ^d
2	2,6	72	9
4	5,3	75	20
6	8,1	82	33
8	5,9	78	23
10	3,1	76	12
12	4,3	81	17
14	4,3	83	18
16	2,9	80	12
18	3,3	81	13
20	4,7	90	21
22	3,8	74	14
24	6,3	86	27

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μ mol de AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 10 mmol de H₂O₂ (aq. 30), 24 h, 80 °C, $n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$ AuTpms = 70 ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de produto por mole de catalisador

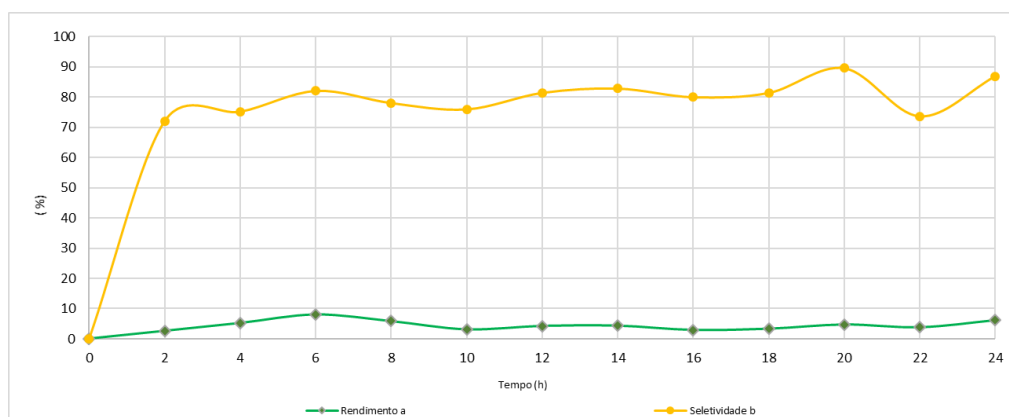


Figura 4.20 - a) Rendimento total (benzaldeído + álcool benzílico) durante 24 horas utilizando AuTpms; b) Seletividade para o benzaldeído durante 24 horas utilizando AuTpms.

Finalizado o estudo e otimizadas as condições reacionais, procedeu-se ao teste e comparação dos catalisadores suportados com os catalisadores homogêneos. Os parâmetros otimizados encontram-se resumidos na Tabela 17.

Tabela 17 - Condições reacionais otimizadas para os catalisadores para a oxidação do tolueno

Catalisador	Oxidante	$n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	Catalisador (μ mol)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	$n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}}$
AuTpms	H ₂ O ₂ 30%	2	10	80	8	25
AuTpm	H ₂ O ₂ 30%	2	10	80	6	70

4.3.1.7 Comparação entre os catalisadores homogêneos e catalisadores suportados

Após a análise de ICP, tendo sido obtido a quantidade de ouro em ambas as amostras sendo esta de 3,5% (%m/m). ambas as amostras foram testadas nas melhores condições obtidas e referidas na Tabela 17. O complexo poderá ligar-se ao suporte através da coordenação da amina do grupo APTES e subsequentemente: perda dos cloros tornando-o tendo três contra-ções no caso do AuTpm ou dois no caso do AuTpms ou envolvendo a descoordenação dos ligandos escorpionato. Observando a cor do composto ambas são idênticas Figura 4.21.

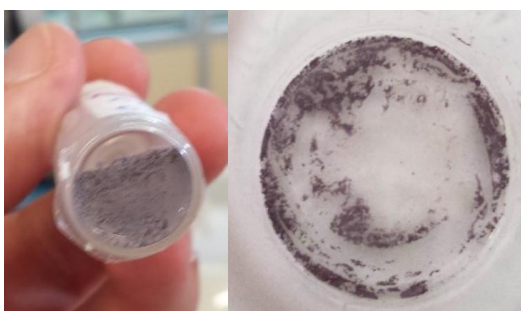


Figura 4.21 - a) Catalisador AuTpms suportado em aptes@SBA-15. b) Catalisador AuTpm suportado em aptes@SBA-15

Analisando os resultados reportados na Tabela 18 vemos então que os valores são praticamente idênticos, entre os catalisadores suportados, e inferiores dos obtidos a nível homogêneo concluindo então que o suporte não ajuda a melhorar o rendimento da reação. Ao analisar os resultados e variando comparando nas mesmas condições observa-se o mesmo comportamento podendo ter existido a perda dos escorpionatos tornando os catalisadores equivalentes, um centro de ouro com dois cloros e o grupo APTES. Os estudos foram efetuados utilizando a mesma quantidade molar de ouro.

Tabela 18 - Comparação entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos

Catalisador	Rendimento (%)	Seletividade (%)
AuTpms	6,2	86
AuTpm	6,3	86
AuTpms suportado	3,3	89
AuTpm suportado	3,5	87

Observou-se também que o catalisador suportado quando em contacto com o ácido começa a perder a cor e torna-se branco. Foi realizada uma reação sem o ácido de modo a verificar se o mesmo se alterava ao longo da reação podendo indicar uma possível lixiviação. Observou-se que ao fim de quinze minutos o mesmo tornou-se carmim mantendo a cor durante 8 horas alterando posteriormente ao fim de 24 horas para uma cor acinzentada atingindo novamente um rendimento muito inferior de 0,5% tendo como produto principal o *o*-cresol.

4.3.2 Oxidação do Álcool Benzílico

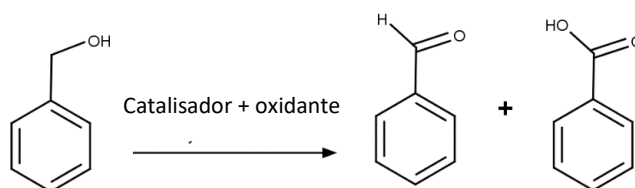


Figura 4.22 - Esquema reacional da oxidação do álcool benzílico

Como um subproduto da oxidação do tolueno, o álcool benzílico é também uma fonte para a produção do benzaldeído, assim sendo foi investigada a viabilidade da sua oxidação e quais as melhores condições reacionais.

4.3.2.1 Comparação entre a reação catalítica e o branco

Foi comparado os resultados obtidos por meios catalíticos com a reação sem a presença dos catalisadores. Observando Figura 4.23 que a presença de catalisador aumenta o rendimento total da reação e mesmo tendo uma menor seletividade, no mesmo período, a produção de benzaldeído aumenta. Conclui-se assim que o catalisador torna a produção mais eficiente e em maior escala.

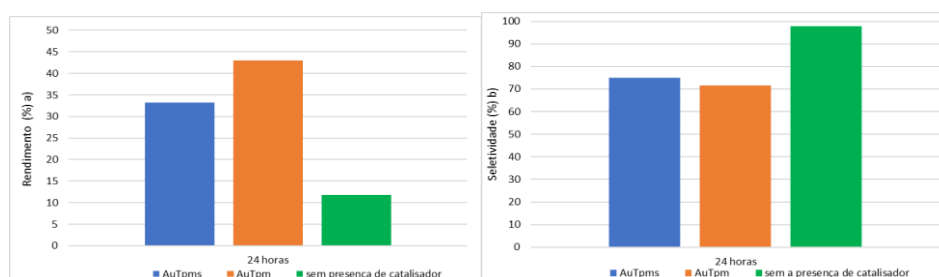


Figura 4.23 - a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) b) Seletividade para o benzaldeído

4.3.2.2 Influência do tipo de oxidante

Tratando-se da oxidação de um álcool, este é mais facilmente oxidado que um alcano. Testaram-se como oxidantes uma solução aq. de H_2O_2 a 30% e uma solução aq. de $t\text{-BuOOH}$ a 70%, considerando as condições reacionais escolhidas para este estudo ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}} = 1,7$, $10\text{ }\mu\text{mol}$ de catalisador e na ausência de aditivos). Cada reação decorreu durante 24 horas sendo também analisada uma amostra após 5 horas de reação. Observando a Figura 4.24 consegue-se concluir que o $t\text{-BuOOH}$ a 70% é o melhor oxidante para os dois catalisadores, apresentando melhor seletividade que H_2O_2 a 30% assim como rendimento e TON ao fim de 24 horas. Tratando-se de um álcool o

oxidante mais suave seria sempre, em teoria, o mais seletivo pois não oxidaria o benzaldeído a ácido benzoico.

Tabela 19 - Oxidação do álcool benzílico com diferentes oxidantes na presença de AuTpms e AuTpm a)

Catalisador	Oxidante	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	H ₂ O ₂ 30%	5	10,7	86	46
		24	26,7	66	89
	t-BuOOH 70%	5	11,9	93	56
		24	29,3	77	113
AuTpm	H ₂ O ₂ 30%	5	16,9	81	68
		24	22,1	64	71
	t-BuOOH 70%	5	11,2	100	56
		24	43,0	72	154

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de H₂O₂ (aq. 30) ou t-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar (%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de benzaldeído por mole de catalisador.

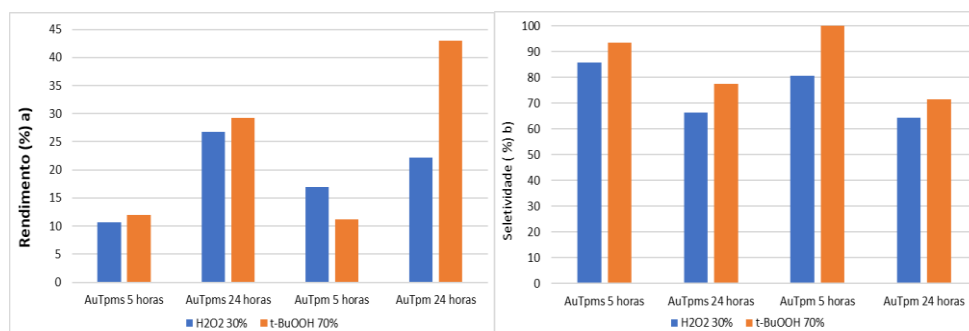


Figura 4.24 – a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzoico) na presença de diferentes oxidantes; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de diferentes oxidantes

4.3.2.3 Influência da quantidade de oxidante

Estudou-se seguidamente a quantidade de oxidante de modo a determinar qual a melhor razão $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ a utilizar de modo a garantir a melhor relação rendimento/seletividade. Como tal, variou-se $\pm 50\%$ da quantidade utilizada até ao momento e avaliaram-se os resultados.

Observando os resultados obtidos para ambos os catalisadores verifica-se que para a razão de 0,9 a seletividade mantém-se constante entre as 5 e 24 horas. O rendimento obtido ao fim de 24 horas é semelhante ao rendimento obtido ao fim de 5 horas quando utilizada uma razão de 1,7. Comparando as razões 1,7 e 2,6 verifica-se que a 5 horas o rendimento total obtido para a razão 2,6 é igual ou inferior do que quando usada a razão de 1,7 para o AuTpm e AuTpms respetivamente. O mesmo acontece com as seletividades que são equivalentes para os dois rácios e demonstram o mesmo comportamento decrescente entre as 5 e as 24 horas de reação. Não havendo assim justificação para a utilização de uma razão superior a 1,7.

Conclui-se então que apesar de a razão $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}} = 0,9$ resultar numa elevada seletividade, a conversão é muito baixa relativamente ao esperado para um álcool, assim sendo 1,7 é a razão adequada para a reação na presença dos catalisadores.

Tabela 20 - Oxidação do álcool benzílico com diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ na presença de AuTpms e AuTpm

Catalisador	$n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	0,9	5	6,2	96	30
		24	12,1	93	56
	1,7	5	11,9	93	56
		24	29,3	77	113
	2,6	5	6,2	96	30
		24	31,2	79	122
AuTpm	0,9	5	4,9	92	23
		24	14,2	92	66
	1,7	5	11,2	100	56
		24	43,0	72	154
	2,6	5	11,1	93	52
		24	31,3	79	123

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de benzaldeído por mole de catalisador.

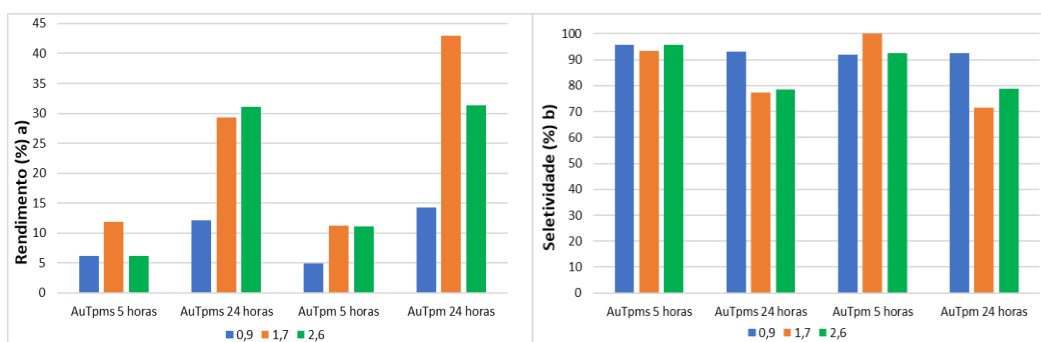


Figura 4.25 – a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) na presença de diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$; b) Seletividade para o benzaldeído na presença de diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$

4.3.2.4 Influência da temperatura

Investigou-se seguidamente o efeito da temperatura realizando-se a reação de oxidação à temperatura ambiente, a 50 °C e a 80 °C. Observando os resultados apresentados na Figura 4.26 e na Tabela 21 conclui-se que a atividade catalítica é promovida a uma temperatura mais elevada apresentado maiores rendimentos.

Para a reação efetuada à temperatura ambiente o rendimento não foi além dos 4% mesmo quando esta foi mantida durante 24 e 48 horas.

Comparando o rendimento obtido à temperatura ambiente com o obtido a 50 °C constata-se que o efeito temperatura se vai acentuando ao longo do tempo. Por exemplo, ao fim de 24 horas de reação o rendimento obtido quando a reação decorre aos 80 °C triplicou relativamente ao valor obtido ao fim do mesmo período, mas aos 50°C. Além disso, também é possível verificar que a seletividade diminui para períodos mais longos sendo essa diminuição mais visível para temperaturas mais elevadas. Por exemplo, para a reação realizada na presença de AuTpm e à temperatura de 80 °C observa-se uma redução de seletividade na ordem dos 20% quando se prolonga a reação de 5 para 24 horas.

A escolha da temperatura de reação assentará num compromisso entre o rendimento e a seletividade. Uma maior seletividade permitirá a obtenção do produto desejado mais puro à saída do reator sendo necessárias menos purificações. Um rendimento elevado permite a diminuição das correntes de reciclagem assim como uma maior quantidade de produto obtido. Tendo em conta isso a temperatura de 80 °C torna-se assim a temperatura mais adequada para a reação conciliando um elevado rendimento e seletividade, assegurando uma elevada produção do benzaldeído.

Tabela 21 - Oxidação do álcool benzílico a diferentes temperaturas na presença de AuTpms e AuTpm a

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	t.a	5	6,3	94	29
		24	6,4	87	28
	50	5	6,7	95	31
		24	10,6	95	50
	80	5	11,9	93	56
		24	29,3	77	113
AuTpm	t.a	5	4,1	100	20
		24	4,5	100	22
	50	5	7,1	96	34
		24	9,0	95	43
	80	5	11,2	100	56
		24	43,0	72	154

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de benzaldeído por mole de catalisador.

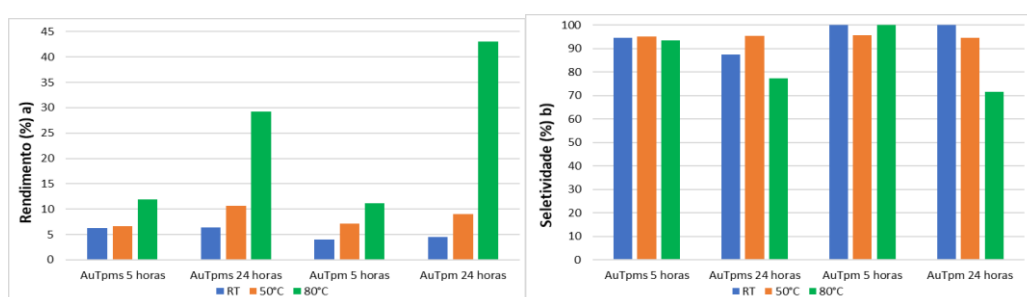


Figura 4.26 - a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) a diferentes temperaturas; b) Seletividade para o benzaldeído a diferentes temperaturas

4.3.2.5 Influência da quantidade de catalisador

Investigou-se então por último qual a influência existente com a variação da quantidade de catalisador. Para tal, foram testadas as quantidades 5, 10 e 20 μ moles de catalisador. Comparando os resultados obtidos é possível observar que este não possui muita influência na reação quando esta decorre na presença de AuTpm. Os rendimentos e seletividades obtidas para as diferentes quantidades utilizadas ao fim de 5 e 24 horas são semelhantes entre si sendo então possível reduzir a quantidade de catalisador para 5 μ moles e aumentar ligeiramente a produção de benzaldeído.

Quando a reação decorre na presença de AuTpm a influência da quantidade de catalisador é mais notória. Ao fim das 24 horas de reação observa-se que o aumento da quantidade de catalisador favorece a formação de benzaldeído, aumentando a seletividade, mas diminuindo o rendimento obtido e por consequência a produção do mesmo. Conclui-se então que a melhor quantidade a utilizar será a de 10 μ moles conciliando a seletividade com o rendimento obtidos.

Tabela 22 - Oxidação do álcool benzílico na presença de diferentes quantidades de AuTpm e AuTpm a

Catalisador	Catalisador (μ moles)	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpm	5	5	9,1	95	86
		24	33,2	75	248
	10	5	11,9	93	56
		24	29,3	77	113
	20	5	12,0	94	28
		24	34,9	71	61
AuTpm a	5	5	10,1	95	96
		24	45,6	63	288
	10	5	11,2	100	56
		24	43,0	72	154
	20	5	8,7	95	21
		24	25,0	84	53

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μ mol de AuTpm ou AuTpm (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzaldeído. ^dTurnover number = moles de produto por mole de catalisador.

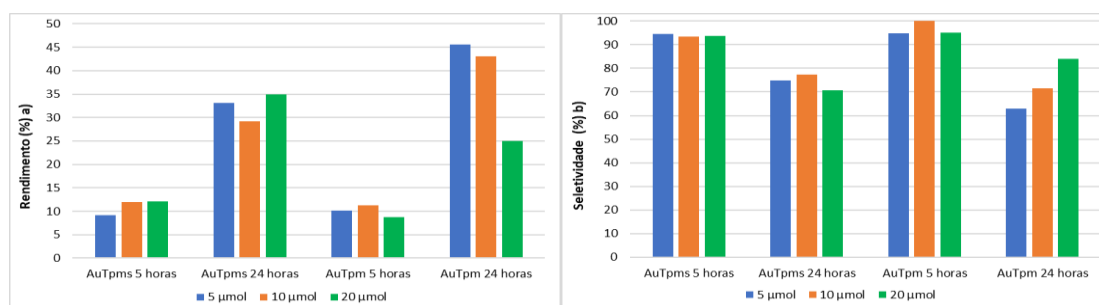


Figura 4.27 - a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzóico) para diferentes quantidades de catalisador
b) Seletividade para o benzaldeído para diferentes quantidades de catalisador

Tabela 23 - Condições otimizadas para a oxidação do álcool benzílico

Catalisador	Oxidante	$n_{\text{oxidante}}/n_{\text{s}}$ substrato	Quantidade de catalisador	Temperatura	Tempo
AuTpms	t-BuOOH 70%	1,7	5 μmol	80°C	24 h
AuTpm	t-BuOOH 70%	1,7	10 μmol	80°C	24 h

4.3.3 Produção de benzoato de metilo por esterificação oxidativa do benzaldeído

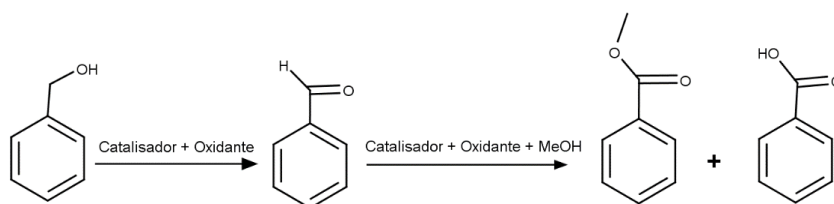


Figura 4.28 – Esquema reacional da esterificação oxidativa do benzaldeído

Após analisar a oxidação do álcool benzílico, foi detetado como um subproduto minoritário o benzoato de benzilo resultante da esterificação do álcool benzílico com o ácido benzóico. Como proposto por *Adnan et.al.* [271] nos estudos realizados na presença de nanopartículas de ouro, a esterificação ocorre antes da formação do ácido benzoico sendo então uma questão de reações concorrentes. Sendo os benzoatos produtos de interesse como já descrito no subcapítulo 2.5.3, procedeu-se então ao estudo da formação dos mesmos começando com o mais simples, benzoato de metilo, e como descrito no artigo. Começou-se por avaliar a esterificação do benzaldeído partindo da oxidação do álcool benzílico (reação em “cascata”) utilizando 5 mmol de álcool benzílico, 10 μmol de catalisador, 1,5 mL de acetonitrilo (como solvente), 1,5 mL de metanol e 8,6 mmol de oxidante durante 24 horas, ocorrendo primeiramente o processo de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído seguido da reação de oxidação ou esterificação deste último a ácido benzoico ou benzoato de metilo (“in situ”), respetivamente. Os valores rendimento apresentados na Tabela 24 refere-se à formação destes dois produtos e a seletividade refere-se à formação do produto de esterificação (benzoato de metilo).

4.3.3.1 Influência da temperatura

Começou-se então por estudar a influência da temperatura avaliando a viabilidade da reação à temperatura ambiente e a 80°C sabendo que esta foi a melhor temperatura para a produção de benzaldeído.

Foram analisadas amostras após 5 e 24 horas de reação, como anteriormente. Pela Figura 4.29 e valores reportados na Tabela 24, é possível constatar que o rendimento à temperatura ambiente é

bastante inferior ao obtido para os 80°C. Observamos também que o catalisador AuTpm apresenta melhor desempenho na oxidação do álcool benzílico mas é menos seletivo ao fim de 24 horas na produção do benzoato de metilo favorecendo a oxidação a ácido benzóico. O AuTpm apesar de menos ativo consegue ser mais seletivo, com uma seletividade superior a 60% ao longo de todo o periodo reacional. Assim sendo, a temperatura escolhida para estudos os outros parâmetros da reação será 80 °C.

Tabela 24 – Esterificação do benzaldeído a diferentes temperaturas na presença de AuTpm e AuTpm a

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpm	t.a	5	0,6	43	1
		24	0,9	62	3
	80	5	0,86	68	3
		24	2,1	64	7
AuTpm	t.a	5	<0,1	100	0,3
		24	0,2	100	1
	80	5	1,9	90	7
		24	15,2	34	26

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 µmol de AuTpm ou AuTpm (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzoato de metilo. ^dTurnover number = moles de benzoato de metilo por mole de catalisador

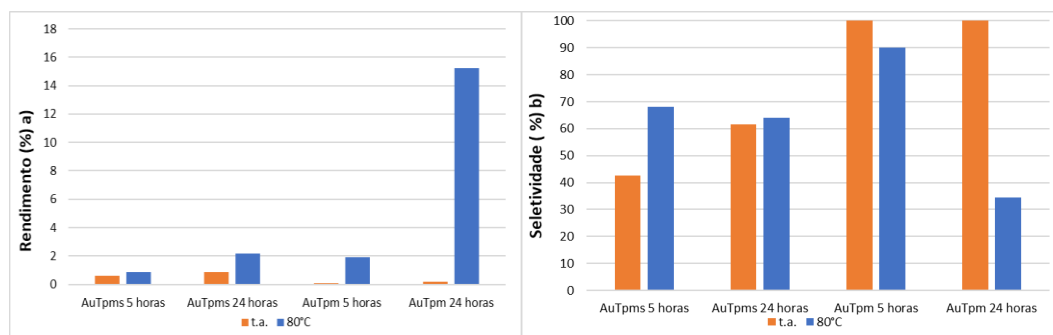


Figura 4.29- a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) a diferentes temperaturas; b) Seletividade para o benzoato de metilo a diferentes temperaturas

4.3.3.2 Influência do tipo de oxidante

Nesta fase foram testados 2 oxidantes, uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 30% (H₂O₂, 30% aq.) e uma solução aquosa de hidroperóxido de *t*-butilo a 70% (*t*-BuOOH, 70% aq.). Analisando os resultados observa-se que o uso de H₂O₂ 30% resulta numa menor seletividade para o produto da esterificação, o benzoato de metilo, com um máximo de seletividade de 40%.

Analisando a Figura 4.30 é ainda possível observar que, quer na presença de AuTpm quer na presença de AuTpm's, a utilização do oxidante *t*-BuOOH, 70% aq. resulta em alguns casos em rendimentos totais ligeiramente inferiores, principalmente para períodos de reação mais curtos, no entanto, este oxidante destaca-se pela positiva no que diz respeito à seletividade para o produto de esterificação, pelo que será o oxidante escolhido para os estudos seguintes.

Tabela 25 - Esterificação do benzaldeído com diferentes oxidantes na presença de AuTpm's e AuTpm a)

Catalisador	Oxidante	Tempo (h)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	TON
AuTpm's	H ₂ O ₂ 30%	5	1	40	2
		24	4,4	30	6
	<i>t</i> -BuOOH 70%	5	0,9	68	3
		24	2,2	64	7
AuTpm	H ₂ O ₂ 30%	5	2,7	38	5
		24	12,4	30	19
	<i>t</i> -BuOOH 70%	5	1,9	90	9
		24	15,3	34	26

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpm's (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzoato de metilo. ^dTurnover number = moles de benzoato de metilo por mole de catalisador.

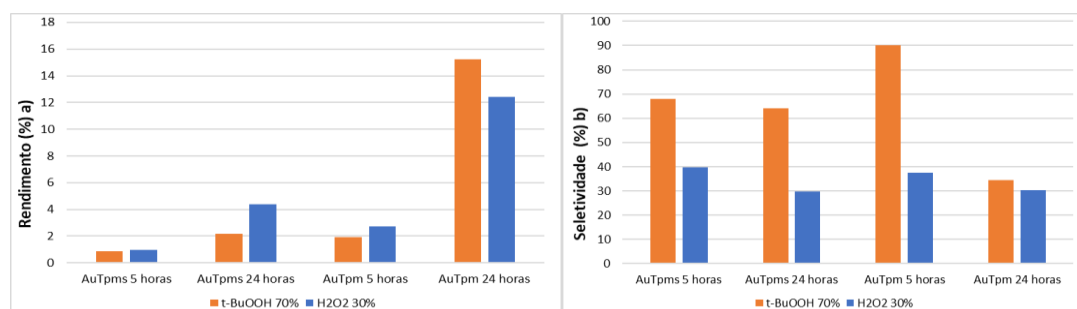


Figura 4.30 – a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes tipos de oxidante; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes tipos de oxidante

4.3.3.3 Influência da quantidade de metanol na produção do benzoato de metilo

De modo a otimizar as condições reacionais de produção do benzoato de metilo foi estudado o efeito da quantidade de metanol utilizado. Foram realizados ensaios utilizando acetonitrilo como solvente (1,5 mL) e metanol como agente de esterificação (1,5 mL) e comparados com ensaios nos quais não foi utilizado qualquer solvente extra, ou seja, o metanol iria desempenhar a função dupla de solvente e agente de esterificação (3 mL).

Na reação realizada na presença de AuTpm's verifica-se que ao fim de 24 horas de reação o rendimento total é superior quando se utiliza somente metanol (3 mL) tendo existido um aumento para

o triplo do obtido a quando da existência do solvente extra. A seletividade da reação não é influenciada por este parâmetro mantendo-se semelhante na presença e ausência de solvente extra.

Na reação realizada na presença de AuTpm verifica-se que ao fim de 24 horas de reação o rendimento total é superior quando se utiliza solvente extra, no entanto a presença deste afeta de forma negativa a seletividade para o benzoato de metilo, diminuindo de 60 para 40% (Tabela 26). respetivamente. Assim sendo tendo já uma boa seletividade somente terá de ser otimizada a atividade catalítica aumentando o rendimento total obtido.

Conclui-se assim que para ambos os casos o uso de metanol como solvente e agente de esterificação é benéfico para a reação.

Tabela 26 - Esterificação do benzaldeído com diferentes quantidades de metanol na presença de AuTpm e AuTpm a)

Catalisador	Metanol (mL)	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpm	1,5	5	0,9	68	3
		24	2,2	64	7
	3	5	1,8	74	6
		24	6,5	63	20
AuTpm	1,5	5	1,9	90	9
		24	15,2	34	26
	3	5	1,6	78	6
		24	11,1	61	34

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μ mol de AuTpm ou AuTpm (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzoato de metilo. ^dTurnover number = moles de benzoato de metilo por mole de catalisador

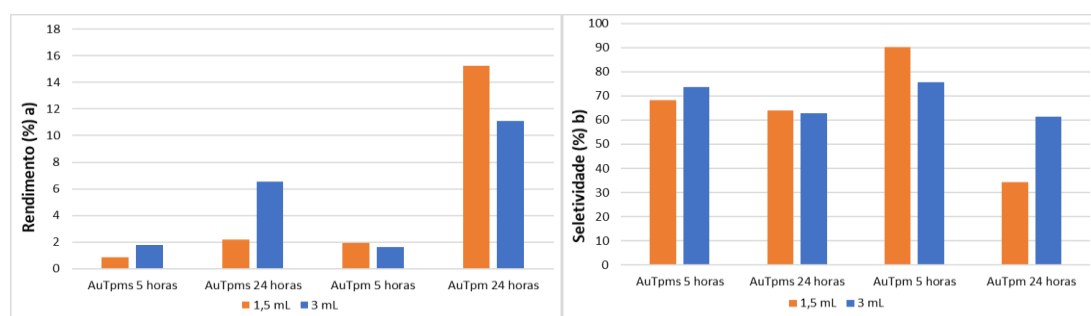


Figura 4.31 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes quantidades de metanol; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes quantidades de metanol

4.3.3.4 Influência da quantidade de oxidante

De forma a aumentar o rendimento para o produto resultante da reação “em cascata”, aumentou-se a razão $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ de oxidante para o dobro (de 1,7 para 3,4 respetivamente). Observando os

resultados obtidos conclui-se que o aumento na quantidade de oxidante utilizado, na presença de AuTpms e AuTpm, resulta num aumento significativo no rendimento total, inclusive nas 5 primeiras horas. No entanto, é de salientar que uma maior quantidade de oxidante resulta numa redução de seletividade para o benzoato de metilo, apesar de em alguns casos não ser muito acentuada, devido à formação de ácido benzoico, resultante da reação concorrente. Ou seja, deixando a reação ocorrer durante mais tempo fará com que exista produção de mais ácido benzoico sendo não desejável para futuras separações.

Tabela 27 - Esterificação do benzaldeído com diferentes razões $n_{oxidante}/n_{substrato}$ na presença de AuTpms e AuTpm a

Catalisador	$n_{oxidante}/n_{substrato}$	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	1,7	5	1,8	74	6
		24	6,5	63	20
	3,4	5	5,9	61	18
		24	16,7	34	28
AuTpm	1,7	5	1,6	78	6
		24	11,1	61	34
	3,4	5	3,5	65	11
		24	16,7	53	44

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μ mol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzoato de metilo. ^dTurnover number = moles de benzoato de metilo por mole de catalisador.

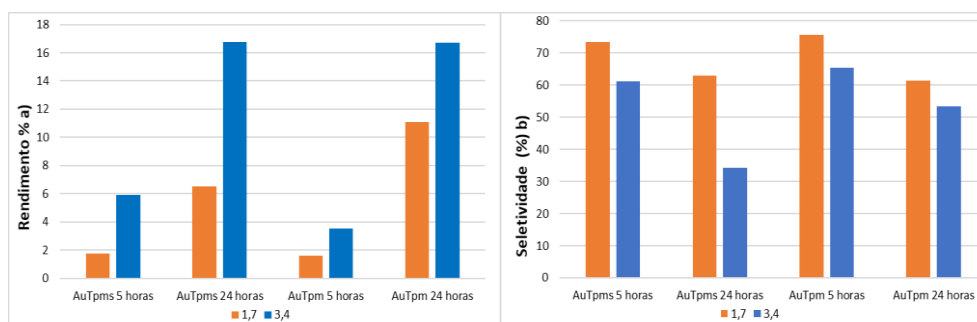


Figura 4.32 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes razões $n_{oxidante}/n_{substrato}$; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes razões $n_{oxidante}/n_{substrato}$

Através dos resultados obtidos para este sistema reacional em “cascata” verifica-se que o rendimento de benzaldeído encontra-se na mesma ordem de valores dos obtidos para quando da oxidação isolada do álcool benzílico sendo este à volta dos 30%. Comparando a quantidade de moles obtidas de benzoato de metilo e a diferença entre o número de moles obtidos de benzaldeído na oxidação isolada do álcool benzílico e as moles obtidas durante a primeira parte da esterificação (passo oxidativo do álcool benzílico para benzaldeído) observa-se que estas são idênticas provando assim que a formação benzoato de metilo ocorre pela esterificação do benzaldeído não pela esterificação do ácido benzóico.

Assim sendo, e visto que se trata de uma reação em dois passos, com a formação do benzaldeído a determinar a velocidade (passo lento) [272] [273], estudou-se a esterificação partindo diretamente do benzaldeído.

4.3.4 Produção de benzoato de metilo a partir do benzaldeído

4.3.4.1 Comparação entre o branco e a presença de catalisador

Foi comparado os resultados obtidos por meios catalíticos com a reação sem a presença dos catalisadores. Observa-se que na reação sem a presença de catalisador a mesma é beneficiada pelo aumento da temperatura sendo que à temperatura ambiente a mesma favorece a formação de ácido benzoico enquanto que a 80°C a mesma favorece a formação do benzoato ainda que com menor rendimento que na presença dos catalisadores. Assim sendo não só a presença de catalisador aumenta o rendimento assim como a seletividade ao benzoato sendo mais significativas para temperaturas mais baixas.

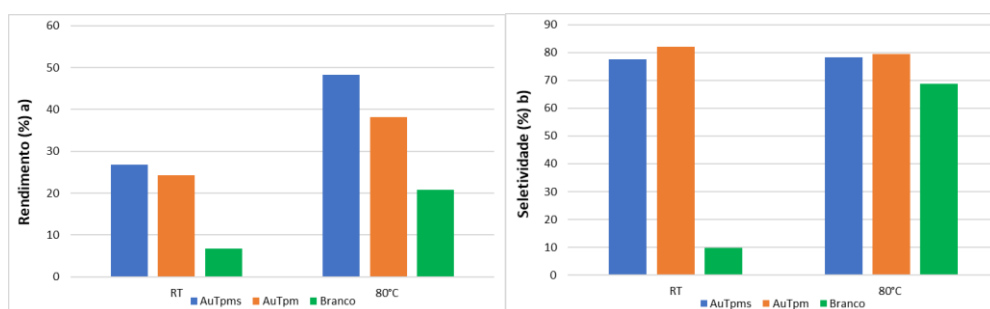


Figura 4.33 - a) Rendimento total (benzaldeído + ácido benzoico) b) Seletividade para o benzaldeído

4.3.4.2 Influência da quantidade de metanol

Tendo verificado pelos estudos anterior que a quantidade de metanol possui uma grande influência sobre o rendimento e a seletividade para o benzoato de metilo decidiu-se estudar este parâmetro de forma mais detalhada.

Observando a Figura 4.34, é possível concluir que após 5 horas de reação e, na presença de AuTpm ou AuTpms, o rendimento total aumenta com a quantidade de metanol utilizada. Por exemplo, na presença de AuTpms o rendimento total cresce de 20,6% para 51,8% ao fim de 5 horas de reação quando se aumenta a quantidade de metanol de 1,5 mL para 3 mL, respetivamente.

O aumento na quantidade de benzoato de metilo produzida a 5 horas de reação, e, portanto, a seletividade, acompanha este crescimento, demonstrando que a quantidade do metanol afeta

diretamente a formação deste produto. Para períodos de tempos mais longos, por exemplo 24 horas, o rendimento total final é influenciado aumentando, mas não devido à formação de benzoato de metilo, mas sim de ácido benzóico sendo possível observando o efeito na seletividade que decresce entre as 5 e 24 horas de reação.

Na presença do catalisador AuTpms, utilizando 3 mL de metanol e ao fim de 24 horas de reação, a mistura reacional final apresentava-se no estado sólido. Após análise da mistura final foi possível confirmar a existência de uma grande quantidade de ácido benzóico.

Tabela 28 - Esterificação do benzaldeído com diferentes quantidades de metanol na presença de AuTpms e AuTpm a

Catalisador	Metanol (mL)	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	1,5	5	20,6	50	52
		24	40,9	36	74
	3	5	51,8	68	176
		24	-	-	-
AuTpm	1,5	5	24,4	74	90
		24	34,9	46	80
	3	5	32,8	72	117
		24	47,4	49	115

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 24 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzoato de metilo. ^dTurnover number = moles de benzoato de metilo por mole de catalisador

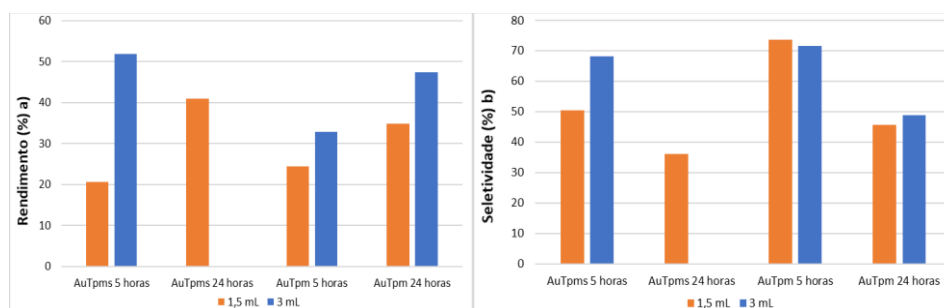


Figura 4.34 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes quantidades de metanol; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes quantidades de metanol

Com os primeiros resultados obtidos e não existindo produção de benzoato de metilo entre as 5 e as 24 horas de reação foi então investigada a cinética da reação de modo a compreender como é que a produção de benzoato evolui ao longo do tempo.

4.3.4.3 Influência do tempo de reação

A reação foi acompanhada durante um período de 5 horas durante as quais a mistura reacional foi analisada de hora em hora, e novamente ao final de 8 horas de reação. Atendendo aos resultados exibidos na Figura 4.35 e na Figura 4.36 é possível constatar que o máximo rendimento é alcançado ao fim de 3 horas. O mesmo mantendo-se constante ou com ligeiro desvio ao fim de 24 horas. Observa-se também que o AuTpms é muito mais seletivo à reação que o AuTpm atingindo este último a mesma seletividade que o AuTpms ao fim de 1 hora, mas com muito pouco rendimento

Assim é possível reduzir o tempo da reação para 3 horas para ambas os catalisadores maximizando o rendimento ao benzoato de metilo.

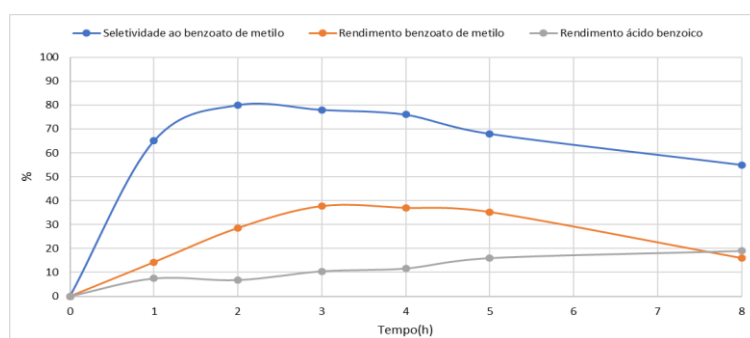


Figura 4.35 – Rendimento do benzoato de metilo, ácido benzoico e seletividade ao benzoato de metilo para o catalisador AuTpms durante 8 horas

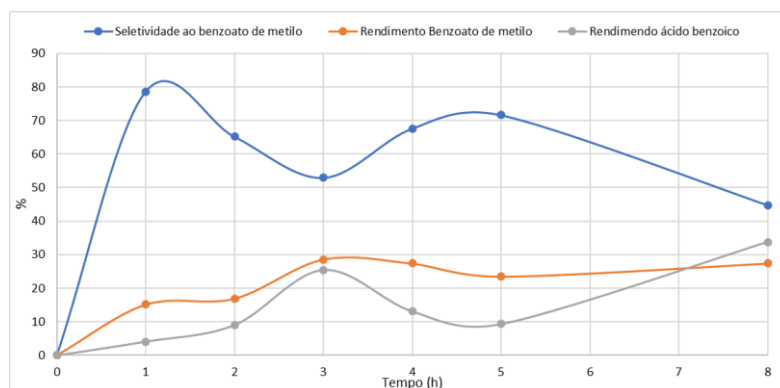


Figura 4.36 - Rendimento do benzoato de metilo, ácido benzoico e seletividade ao benzoato de metilo para o catalisador AuTpm durante 8 horas

4.3.4.4 Influência da quantidade de oxidante

Após otimizar o tempo reacional foi avaliada a influência da razão oxidante/substrato ($n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$) de modo a otimizar o rendimento total da reação assim como a seletividade do

catalisador. A razão $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ variou entre 0,5 e 2,6 sendo os resultados apresentados na Tabela 29.

Pela Figura 4.37 pode concluir-se que para o catalisador AuTpms a razão molar $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ mais adequada é 1,7, resultando no máximo de rendimento total e numa das mais elevadas seletividades. Além disso, é também visível que a quantidade de oxidante afeta mais o rendimento do que propriamente a seletividade para o benzoato de metilo, que sofre apenas ligeiros desvios com a variação da quantidade de oxidante, no intervalo estudado.

No caso do AuTpm a razão molar $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ ideal é de 0,9 sendo esta a que garante a maior seletividade assim como produção de benzoato de metilo. Neste caso, maior quantidade de oxidante parece afetar de forma mais evidente o rendimento total. De modo a avaliar qual a melhor quantidade a ser utilizada avaliou-se a produção de benzoato através do TON presente na Tabela 29. Comparando os dois observa-se que apesar de a razão de 0,9 possuir um menor rendimento, mas possuindo uma maior seletividade para o benzoato de metilo esta aumenta a produção molar do produto.

Tabela 29 - Esterificação do benzaldeído com diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$ na presença de AuTpms e AuTpm a

Catalisador	$n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	0,5	20,6	78	80
	0,9	24,4	82	100
	1,7	48,2	78	189
	2,6	39,9	74	147
AuTpm	0,5	19,3	72	70
	0,9	38,2	79	152
	1,7	54,0	53	143
	2,6	17,4	77	67

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 3 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzoato de metilo. ^dTurnover number = moles de produto por mole de catalisador

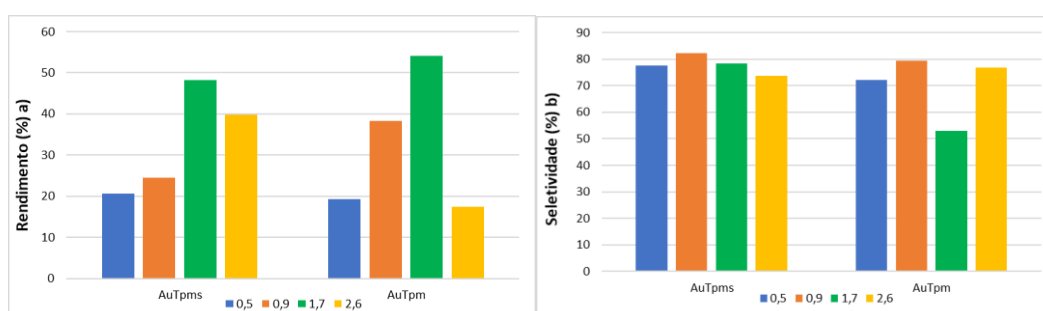


Figura 4.37 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes razões $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$

4.3.4.5 Influência da quantidade de catalisador

Após a otimização da quantidade de oxidante, estudou-se o efeito da quantidade de catalisador. Como nos estudos anteriores, reduziu-se para metade e aumentou-se para o dobro, a quantidade de catalisador. Observando a Figura 4.38, pode concluir-se que o máximo de rendimento ocorre quando se utilizam 10 μ moles de AuTpm ou AuTpms. Em termos de seletividade, o catalisador AuTpms é mais seletivo quando se utilizam 10 μ mol de catalisador. Na presença de AuTpm, o máximo de rendimento é conseguido para a mesma quantidade de catalisador, com uma seletividade considerável para o benzoato de metilo. Devido a essa razão e por se tratar de um catalisador com um centro de ouro, que possui um elevado valor de compra, não se justifica o aumento para o dobro da quantidade de catalisador sendo então para ambos os casos, 10 μ mol a quantidade ideal de catalisador.

Tabela 30 - Esterificação do benzaldeído na presença de diferentes quantidades de AuTpms e AuTpm a)

Catalisador	Catalisador (μ moles)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	5	32,2	70	226
	10	48,2	78	189
	20	26,7	73	48
AuTpm	5	28,6	77	221
	10	38,2	79	151
	20	24,5	81	49

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μ mol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 4,3 ou 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 3 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c Seletividade para o benzoato de metilo. ^dTurnover number = moles de benzoato de metilo por mole de catalisador

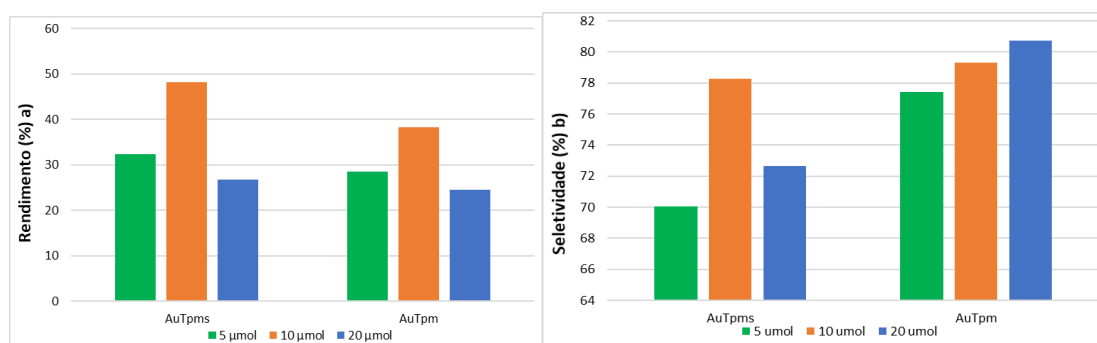


Figura 4.38 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes quantidades de catalisador; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes quantidades de catalisador

4.3.4.6 Influência da temperatura

Por último estudou-se o efeito da temperatura nesta reação. Tendo em conta os princípios da química verde, iniciaram-se os ensaios à temperatura ambiente. Nos sistemas catalíticos anteriores

verificou-se que à temperatura ambiente não ocorre qualquer reação ou numa extensão muito baixa. No caso da reação de esterificação, o comportamento é diferente, ocorrendo transformação do substrato a esta temperatura, provavelmente atribuída à maior reatividade deste substrato (aldeído) relativamente aos anteriores (alcano ou álcool).

Observando os resultados apresentados na Figura 4.39 e na Tabela 31, pode concluir-se que, apesar de o máximo de rendimento ter sido atingido aos 80 °C, a quantidade de produto obtido à temperatura ambiente é considerável, com a vantagem de a seletividade ser similar.

A possibilidade de uma reação ocorrer à temperatura ambiente é bastante interessante a nível industrial devido à poupança energética inerente.

Tabela 31 - Esterificação do benzaldeído a diferentes temperaturas na presença de AuTpms e AuTpm a

Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^b	Seletividade (%) ^c	TON ^d
AuTpms	t.a	26,8	78	104
	80	48,2	78	189
AuTpm	t.a	24,1	82	99
	80	38,2	79	151

^aCondições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de AuTpm ou AuTpms (0.2 mol% vs. substrato), 4,3 ou 8,6 mmol de *t*-BuOOH (aq. 70%), 3 h, 80 °C. ^bRendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^cSeletividade para o benzoato de metilo. ^dTurnover number = moles de benzoato de metilo por mole de catalisador

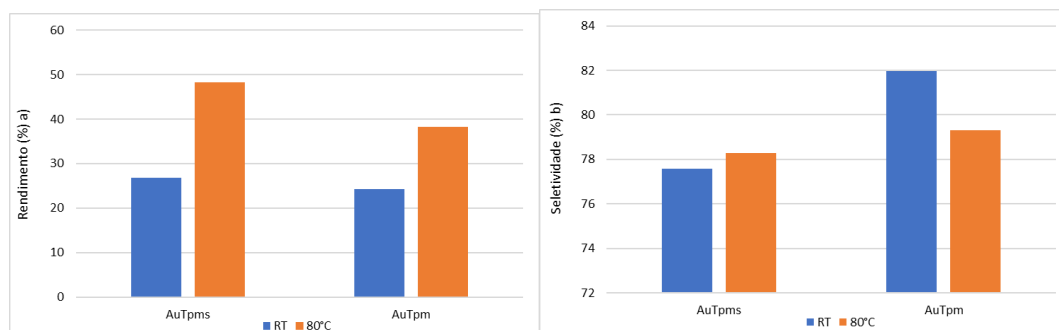


Figura 4.39 - a) Rendimento total (benzoato de metilo + ácido benzóico) para diferentes temperaturas; b) Seletividade para o benzoato de metilo para diferentes temperaturas

Tabela 32 - Melhores condições obtidas para a esterificação do benzaldeído

Catalisador	Oxidante	$n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}}$	Catalisador (μmoles)	Temperatura	Tempo
AuTpms	<i>t</i> -BuOOH 70%	1,7	10	t.a	3 h
AuTpm	<i>t</i> -BuOOH 70%	0,9	10	t.a	3 h

4.3.5 Dessulfurização oxidativa do diesel

4.3.5.1 Parâmetros já otimizados

Como já reportado pelo grupo de trabalho onde foi desenvolvida esta reação, alguns parâmetros já se encontram otimizados assim como a temperatura, 70 °C, a escolha do solvente mais adequado, neste caso acetonitrilo e o tempo necessário até ao equilíbrio da extração líquido-líquido, 10 minutos. [227] [226] [274]

Foram então testados os catalisadores em fase homogénea nas condições previamente estabelecidas e na presença de um grande excesso de oxidante (oxidante/S molar = 12), começando com H₂O₂ 30%.

4.3.5.2 Influência da quantidade de catalisador

Um dos parâmetros estudados foi a influência da quantidade de catalisador. Foram testadas as razões molares $n_{\text{enxofre}}/n_{\text{catalisador}}$ entre 4 e 21. A reação foi acompanhada com descrito nos procedimentos experimentais, subcapítulo 3.1.11, tendo sido o oxidante adicionado ao fim de 10 minutos a quando atingido o equilíbrio da extração líquido-líquido com acetonitrilo. Observando a Figura 4.40 é possível verificar que independentemente da quantidade de catalisador utilizada, este apresenta-se inativo no processo de oxidação dos compostos de enxofre presentes.

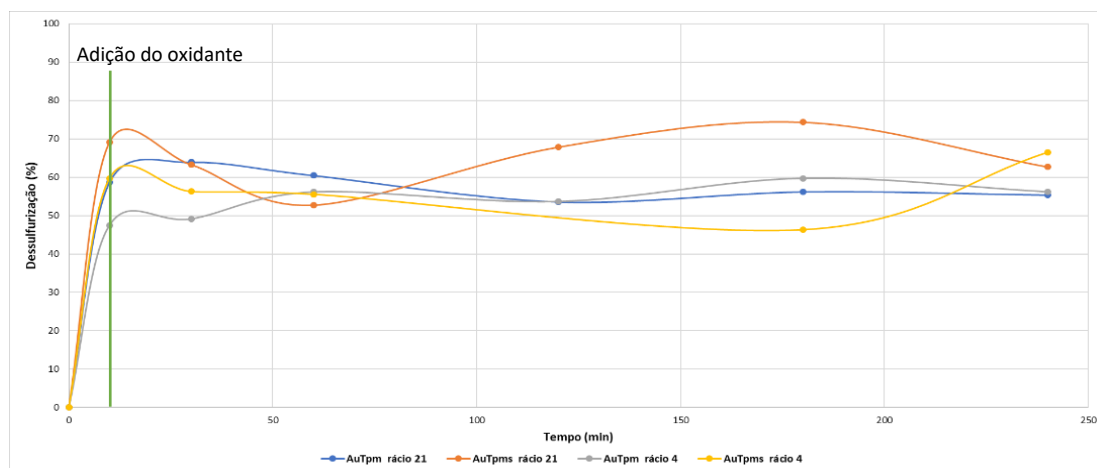


Figura 4.40 - Resultado da dessulfurização variando o rácio enxofre/catalisador

4.3.5.3 Influência do oxidante

A influência do oxidante na oxidação dos compostos de enxofre extraídos também foi estudada. Durante este trabalho foi testado o *t*-BuOOH (aq. 70%) em alternativa ao H₂O₂ (aq. 30%) aplicado anteriormente.

Observando o resultado obtido na Figura 4.41, pode concluir-se que, mesmo variando o tipo de oxidante, os catalisadores AuTpm e AuTpmS continuam inativos nesta reação de oxidação. Ou seja, após a quantidade inicial extraída com o acetonitrilo, não se verificou qualquer diminuição na quantidade de compostos de S dissolvidos, como resultado do processo de oxidação.

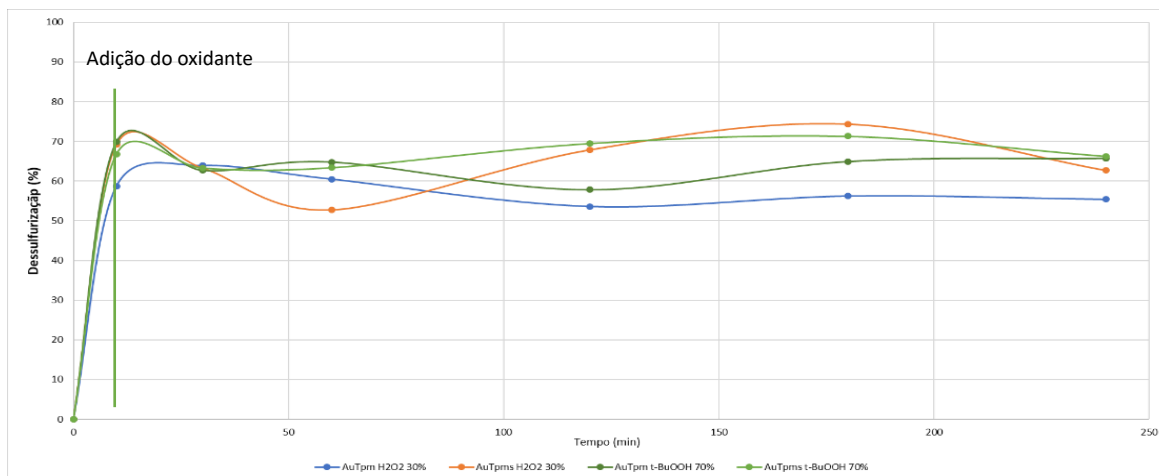


Figura 4.41 - Resultado da dessulfurização utilizando diferentes oxidantes

As inatividades dos catalisadores podem ser explicadas pela necessidade energética de que os catalisadores possam precisar de modo a ultrapassar a energia de ativação da reação, mas que também poderia assim catalisar a oxidação dos alcanos presentes no diesel tornando-se estes produtos oxigenados não sendo desejados. Outra possível explicação passa pelo mecanismo da reação proposto que na sua maioria é um mecanismo que envolve a coordenação do oxidante ^{[111] [112] [113]} no centro metálico do catalisador ativando-o e posteriormente reagindo o mesmo com os compostos de enxofre. Sendo os catalisadores de ouro (III) estes só possuem normalmente um número de coordenação 4 estando já preenchidos com os cloros e os escorpionatos. Existem, no entanto, relatos de mecanismos radiculares diferentes entre sim. O primeiro provam a existência da formação do radical $O_2^{\bullet-}$ em vez do radical $\bullet OH$ como agente necessário para a oxidação sendo este diferente do mecanismo obtido para a oxidação de alcanos que passa pela formação de radicais $\bullet OH$ ^[116]. Outro mecanismo abordado já presente na página 10 relata a utilização de ácido acético como co-catalisador na reação não tendo sido este aplicado no estudo em questão. ^[117] Por último um estudo relata que o excesso de espécies oxidativas pode causar uma inibição da atividade catalítica podendo ser uma razão para apesar de poder existir formação de $\bullet OH$ estes não serem capazes de oxidar os compostos ^[275].

4.3.6 Oxidação do Glicerol (resultados preliminares)

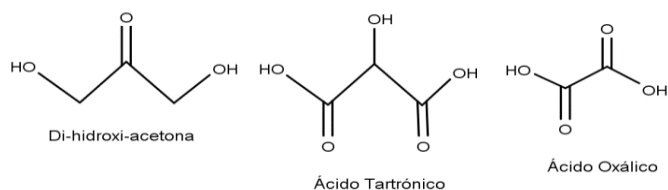


Figura 4.42 - Produtos possíveis de observar nas reações de oxidação do glicerol realizadas

No decorrer deste trabalho, resultados preliminares foram obtidos para a oxidação do glicerol. Como é observável na Figura 2.39 (página 33) a oxidação do glicerol possui uma inúmera quantidade de produtos possíveis de obter. Devido a ausência de vários produtos em laboratório de modo a serem identificados por GC e a impossibilidade de analisar as amostras por GC-MS somente alguns produtos foram possíveis quantificar entre eles a di-hidroxi-acetona (DHA), o ácido oxálico, o ácido tartrônico e o ácido acético.

Foram utilizadas como técnicas de aquecimento, o aquecimento convencional e o aquecimento por micro-ondas. Na tecnologia de micro-ondas foram testadas reações de 10, 30 e 60 min com temperaturas de 60 e 80 °C na presença de 2,5, 5 e 10 µmoles de catalisador e 2,5, 5 e 10 mmoles de oxidante (*t*-BuOOH aq. 70%). Foram também testadas 2 reações a potência constante de 10 min a 2 e 5 Watts sendo sido atingido no final do tempo reativo uma temperatura de 35,5 °C e 82 °C respectivamente. No aquecimento convencional foi testada uma reação de 2 horas a 60 °C na presença de 5 µmoles de catalisador e 5 mmoles de *t*-BuOOH aq. 70%.

Nas reações efetuadas por micro-ondas observando-se uma rápida oxidação dos primeiros produtos de oxidação possíveis de obter como é o caso da DHA que não é observável. Na melhor condição obtida foram utilizadas 5 µmoles de catalisador (AuTpm) e 5 mmoles de *t*-BuOOH aq. 70% a 60 °C durante 30 minutos tendo sido obtido um rendimento de ácido oxálico de 2% e de 0,2% para o ácido tartrônico.

Na reação efetuada por aquecimento convencional foi observável a existência de DHA até ao fim de 1 hora de reação. O produto maioritário analisado foi o ácido oxálico com um rendimento máximo obtido de 4,7% ao fim de 30 min de reação a 60 °C decrescendo para 2,7 % ao fim de 2 horas havendo então a formação e libertação de CO₂. Por último foi observado também a formação de ácido tartrônico em rendimento não superior a 0,2 %

5 Conclusões gerais e perspectivas futuras

Neste capítulo é apresentado um sumário das principais conclusões obtidas dos resultados assim como algumas perspectivas futuras de modo a desenvolver mais os temas abordados.

Os principais objetivos desde trabalho era a síntese de novos complexos de ouro(III) utilizando escorpionatos como ligandos, a possibilidade de heterogeneizar os complexos formados tornando possível a sua reciclagem e utilização mais económica em meios industriais e avaliar a sua atividade em diversas reações de oxidação.

Os resultados da síntese mostram que a complexação do TpmS com o precursor de ouro(III) é possível tendo um rendimento elevado de 67%. A sua estrutura obtida pela difração de raios-X de um cristal mostrou que o centro metálico de ouro é coordenado com dois anéis pirazolilo e que as distâncias e ângulos encontram-se nos intervalos referenciado pela literatura.

Na reação de oxidação do tolueno obteve-se um rendimento máximo de 8 % e seletividade ao benzaldeído na ordem dos 80 %, quando efetuada a reação na presença de AuTpmS, a 80 °C, na presença de ácido nítrico cc. numa razão $n_{\text{aditivo}}/n_{\text{catalisador}}$ de 70 e durante 6 horas. Um resultado semelhante foi obtido para o AuTpm, mas somente ao fim de 8 horas de reação e com uma razão $n_{\text{aditivo}}/n_{\text{catalisador}}$ de 25.

Na oxidação do álcool benzílico ambos os catalisadores demonstram ser bastante ativos e seletivos sendo somente necessárias 5 μ moles, quando utilizado o AuTpmS, para atingir o melhor par rendimento/seletividade. Após otimização dos parâmetros a oxidação ao fim de 24 horas a 80 °C com a utilização do t-BuOOH 70% como oxidante, sendo este mais suave, permite atingir na presença do AuTpm um rendimento de 43% e seletividade de 72% ao benzaldeído. Por fim ambos apresentam melhores resultados que a reação sem a presença de qualquer catalisador.

Na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído esta, efetuou-se primeiro a partir da oxidação do álcool benzílico e revelou que a quantidade de metanol na reação apresenta-se como um fator importante quer para o rendimento obtido assim como para a seletividade ao benzoato de metilo. A quantidade de oxidante não influencia a formação do benzoato somente aumentando a quantidade de ácido benzoico que é formado. Sendo o passo limitante a formação do benzaldeído, a formação do benzoato de metilo partindo do benzaldeído foi estudada e produziu melhores resultados.

Na mesma condição que a anterior a quantidade de metanol na reação desempenha um papel fundamental na reação. Quando analisada a cinética, 3 horas de reação são suficientes para atingir o máximo de produção do benzoato sendo este relativamente constante até ao fim de 24 horas. Avaliando a influência da temperatura foi observável que o rendimento da reação aumenta com o aumento da temperatura, mas esta possui à temperatura ambiente um rendimento considerável com uma excelente seletividade sendo então possível ser aplicada em meio industrial à temperatura ambiente diminuindo assim o consumo energético. No final da otimização foram obtidos rendimentos de 48 % e 38 % a 80

°C e 27 % e 24 % à temperatura ambiente quando utilizado o AuTpms e AuTpm respetivamente. A seletividade ao benzoato de metilo de cerca de 80 % em ambas as temperaturas para ambos os catalisadores.

Quando comparadas as reações a branco, as reações com presença de catalisadores às duas temperaturas estudadas possuem uma produtividade de benzoato superior quer para a reação branca à temperatura ambiente assim como a 80 °C. Foram testados outros álcoois como reagente tendo sido utilizados o etanol e álcool benzílico, tendo sido possível detetar a existência dos respetivos benzoatos podendo então ser estudada a aplicação dos catalisadores numa otimização de condições a esterificação de vários álcoois e aldeídos.

A oxidação do glicerol revelou-se um desafio devido à quantidade de produtos que são possíveis formar. Não sendo possível as identificações de todos os produtos os resultados preliminares obtidos revelam que o glicerol sendo um álcool possui uma elevada reatividade sendo facilmente oxidado e que os seus primeiros produtos são também reativos de modo a que passado somente 30 minutos de reação exista um rendimento de 4% de ácido oxálico um dos últimos produtos de oxidação.

Quando testada a atividade catalítica nos compostos de enxofre presentes no diesel os catalisadores não possuíram qualquer atividade. Conclui-se que os catalisadores nas condições testadas não são ativos entre as razões o facto de o mecanismo poder ser coordenativo capacidade não possível com os complexos de ouro(III), a atividade catalítica estar inibida pelo excesso de oxidante ou a falta de aditivos que promovam a reação assim como o ácido acético.

Em relação à imobilização dos catalisadores este não se mostrou eficaz pois através do resultado obtido para a reação do tolueno ambos os catalisadores puderam ter perdido a componente que os diferenciava, o escorpionato. Estes não se mostraram estáveis na presença de ácido nítrico podendo hipoteticamente hidrolisar as aminas que se encontram ligadas ao centro metálico. A utilização de catalisadores suportados não revela vantagem pois o rendimento e a seletividade da reação são diminuídos na sua utilização assim como a reutilização encontra-se comprometida pela lixiviação dos complexos.

É possível dizer que foram demonstradas reações para qual os catalisadores de ouro podem ser implementados e utilizados para a produção de produtos com valor comercial dando assim outro destino ao tolueno e ao glicerol.

Sendo uma área ainda pouco explorada a utilização de complexos de ouro (III) pode ser um foco da investigação visto possuírem uma excelente seletividade às reações. Algumas sugestões de possíveis rumos são descritas em baixo:

- Futura análise dos produtos do glicerol de modo a garantir uma melhor perspetiva do caminho reacional de ambos os catalisadores melhorando assim as condições.
- Investigação dos mecanismos reacionais da esterificação oxidativa
- Teste de diferentes aldeídos e álcoois para esterificação como por exemplo o glicerol, o benzaldeído, o nitrobenzaldeído entre outros.

- Síntese de novos complexos de ouro (III) utilizando outros tipos de ligandos.
- Síntese de novos escorpionatos que possuem grupos aminopropiltriétoxissilano de modo a ser possível a imobilização dos complexos em sílicas mesoporosas sem a perda dos escorpionatos.

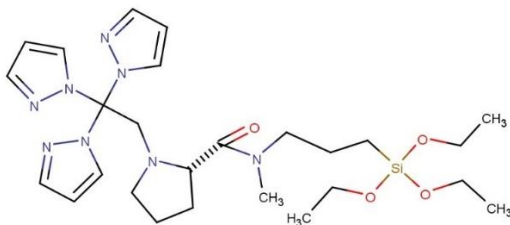


Figura 5.1 - Proposta de escorpionato para imobilização em suporte baseado em [62]

- Teste em outras condições a dessulfurização do diesel de modo a averiguar a eventual atividade ou não dos catalisadores
- Utilização dos complexos noutras reações de oxidação como xileno e noutras reações no geral como acoplamento.
- Imobilização dos complexos em diferentes suportes como nanotubos de carbono, comparação com os resultados obtidos homogeneamente e estabilidade à lixiviação.

6 Bibliografia

- [1] T. N. Foundation, "Alfred Werner – Nobel Lecture.," NobelPrize.org, [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1913/werner/lecture>. [Acedido em 2019 Agosto 21].
- [2] G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, Wiley, 2010.
- [3] N. W. Alcock, T. Chandrashekar, J. Leciejewicz, T. Kemp, R. Deeth, H. Lutz e M. Ravikanth, *Coordination Chemistry*, Springer, 1995.
- [4] P. L. Bernstein e P. A. Volcker, *The Power of Gold: The History of an Obsession*, 2nd Edition, USA: Wiley, 2012.
- [5] R. Parish, "Organogold Chemistry: III Applications," *Gold Bulletin*, pp. 14-21, Março 1998.
- [6] W. A. Nugent, "'Black Swan Events" in Organic Synthesis**," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, pp. 2-16, 26 Março 2012.
- [7] P. A. Sermon, G. C. Bond e P. B. Wells, "Hydrogenation of Alkenes over Supported Gold," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, pp. 385-394, 19 Dezembro 1977.
- [8] A. Hoffmann-Röder e N. Krause, "The Golden Gate to Catalysis," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 3, pp. 387-391, 10 Janeiro 2005.
- [9] G. B. Shul'pin, A. E. Shilov e G. Suss-Fink, "Alkane oxygenation catalysed by gold complexes," *Tetrahedron Letters*, vol. 42, pp. 7253-7256, 20 Agosto 2001.
- [10] D.-M. Chui, D.-W. Zhuang, Y. Chen e C. Zhang, "Gold-catalyzed oxidation of arylallenes: Synthesis of quinoxalines and benzimidazoles," *Beilstein J. Org. Chem*, vol. 7, pp. 860-865, 24 Junho 2011.
- [11] S. Carrettin, A. Corma, M. Iglesias e F. Sánchez, "Stabilization of Au(III) on heterogeneous catalysts and their catalytic similarities with homogeneous Au(III) metal organic complexes," *Applied Catalysis A: General*, vol. 291, pp. 247-252, 31 Maio 2005.
- [12] F. Miede, C. Meyer e J. Cossy, "When cyclopropenes meet gold Catalysts," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 717-734, 30 Maio 2011.
- [13] A. Ueda e M. Haruta, "Nitric Oxide Reduction with Hydrogen, Carbon Monoxide, and Hydrocarbons over Gold Catalysts," *Gold Bulletin*, vol. 32, pp. 3-11, Março 1999.

- [14] B. Ranieri, I. Escofet e A. M. Echavarren, "Anatomy of gold catalysts: facts and myths," *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 26, pp. 7103-7119, 19 May 2015.
- [15] J. Barluenga, E. Tudela, R. Vicente, A. Ballesteros e M. Tomás, "Gold-Catalyzed Rearrangements: Reaction Pathways Using 1-Alkenyl-2-alkynylcyclopropane Substrates," *Angew Chem Int Ed Engl.*, vol. 50, pp. 2107-2110, 25 Fevereiro 2011.
- [16] I. Alonso, B. Trillo, F. López, S. Montserrat, G. Ujaque, L. Castedo, A. Lledós e J. L. Mascareñas, "Gold-Catalyzed [4C+2C] Cycloadditions of Allenedienes, including an Enantioselective Version with New Phosphoramidite-Based Catalysts: Mechanistic Aspects of the Divergence between [4C+3C] and [4C+2C] Pathways," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 13020-13030, 09 Abril 2009.
- [17] P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N. Houk e F. D. Toste, "Gold-Catalyzed Cycloisomerization of 1,5-Allenynes via Dual Activation of an Ene Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 4517-4526, 12 Dezembro 2007.
- [18] A. Aponick, C.-Y. Li e J. A. Palmes, "Au-Catalyzed Cyclization of Monopropargylic Triols: An Expedient Synthesis of Monounsaturated Spiroketal," *Org. Lett.*, vol. 11, pp. 121-124, 28 Outubro 2008.
- [19] A. Corma, V. R. Ruiz, A. Leyva-Pérez e M. J. Sabater, "Regio- and Stereoselective Intermolecular Hydroalkoxylation of Alkynes Catalysed by Cationic Gold(I) Complexes," *Advanced Synthesis & Catalysis*, pp. 1701-1710, 4 Fevereiro 2010.
- [20] R. Rüttinger, J. Leutzow, M. Wilsdorf, K. Wilckens e C. Czekelius, "Reversal of Selectivity in Gold-Catalyzed Cyclizations of 3,3-Disubstituted 1,4-Diynes," *Org. Lett.*, vol. 13, pp. 224-227, 29 Outubro 2010.
- [21] A. Iglesias e K. Muñiz, "Oxidative Interception of the Hydroamination Pathway: A Gold-Catalyzed Diamination of Alkenes," *Chemistry A European Journal*, vol. 15, pp. 10563-10569, 12 Outubro 2009.
- [22] K. D. Hesp e M. Stradiotto, "Stereo- and Regioselective Gold-Catalyzed Hydroamination of Internal Alkynes with Dialkylamines," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 18026-18029, 13 Outubro 2010.
- [23] F. D. Toste e S. Kim, "Mechanism of Photoredox-Initiated C-C and C-N Bond Formation by Arylation of IPrAu(I)-CF₃ and IPrAu(I)-Succinimide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, pp. 4308-4315, 19 Outubro 2018.

- [24] N. Morita e N. Krause, "The First Gold-Catalyzed C-S Bond Formation: Cycloisomerization of α -Thioallenes to 2,5-Dihydrothiophenes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, pp. 1897-1899, 2006.
- [25] I. Nakamura, T. Sato e Y. Yamamoto, "Gold-Catalyzed Intramolecular Carbothiolation of Alkynes: Synthesis of 2,3-Disubstituted Benzothiophenes from (α -Alkoxy Alkyl) (ortho-Alkynyl Phenyl) Sulfides," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, pp. 4473-4475, 28 Junho 2006.
- [26] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobatashi e S. Lijima, "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide," *Journal of Catalysis*, vol. 115, pp. 301-309, Fevereiro 1989.
- [27] K. Utimoto e Y. Fukuda, "Effective Transformation of Unactivated Alkynes into Ketones or Acetals by Means of Au(III) Catalyst," *J. Org. Chem.*, vol. 56, pp. 3729-3731, 4 Outubro 1990.
- [28] C. B. Thomas, W. J. Parr e R. O. Norman, "The Reactions of Alkynes, Cyclopropanes, and Benzene Derivatives with Gold(III)," *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, pp. 1983-1987, 17 Março 1976.
- [29] T. Jin e Y. Yamamoto, "Gold-Catalyzed Intramolecular Carbocyclization of Alkynyl Ketones Leading to Highly Substituted Cyclic Enones," *Org. Lett.*, vol. 9, pp. 5259-5262, 11 Outubro 2007.
- [30] B. Alcaide e P. Almendros, "Gold-catalyzed heterocyclizations in alkynyl- and allenyl- β -lactams," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 622-630, Maio 2011.
- [31] Y. Ito, M. Sawamura e T. Hayashi, "Catalytic asymmetric aldol reaction: reaction of aldehydes with isocyanoacetate catalyzed by a chiral ferrocenylphosphine-gold(I) complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, pp. 6405-6406, 1 Outubro 1986.
- [32] J. H. Teles, S. Brode e M. Chabanas, "Cationic Gold(I) Complexes: Highly Efficient Catalysts for Addition of Alcohols to Alkynes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, pp. 1415-1418, Junho 1998.
- [33] D. Malhotra, M. S. Mashuta, G. B. Hammond e B. Xu, "A Highly Efficient and Broadly Applicable Cationic Gold Catalyst," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, pp. 1-5, 20 Março 2014.
- [34] A. S. K. Hashmi, A. Loos, S. Doherty, J. G. Knight e K. J. Robson, "Gold-Catalyzed Cyclizations: A Comparative Study of ortho,ortho'-Substituted KITPHOS Monophosphines with their Biaryl Monophosphine Counterpart SPHOS," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 353, pp. 749-759, 10 Março 2011.

- [35] T. E. Barder, "Synthesis, Structural, and Electron Topographical Analyses of a Dialkylbiaryl Phosphine/Arene-Ligated Palladium(I) Dimer: Enhanced Reactivity in Suzuki–Miyaura Coupling Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 898-904, 31 Dezembro 2005.
- [36] U. Christmann, D. A. Pantazis, J. Benet-Buchholz, J. E. McGrady, F. Maseras e R. Vilar, "Experimental and Theoretical Investigations of New Dinuclear Palladium Complexes as Precatalysts for the Amination of Aryl Chlorides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 6376-6390, 15 Abril 2006.
- [37] M. P. Muñoz, J. Adrio, J. C. Carretero e A. M. Echavarren, "Ligand Effects in Gold- and Platinum-Catalyzed Cyclization of Enynes: Chiral Gold Complexes for Enantioselective Alkoxy cyclization," *Organometallics*, vol. 24, pp. 1293-1300, 27 Outubro 2004.
- [38] L.-j. Liu, F. Wang, W. Wang, M.-x. Zhao e M. Shi, "Synthesis of chiral mono(N-heterocyclic carbene) palladium and gold complexes with a 1,1'-biphenyl scaffold and their applications in catalysis," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 555-564, 4 Maio 2011.
- [39] Z. Zhang, S. Du Lee e R. A. Widenhoefer, "Intermolecular Hydroamination of Ethylene and 1-Alkenes with Cyclic Ureas Catalyzed by Achiral and Chiral Gold(I) Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 5372-5373, 7 Janeiro 2009.
- [40] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben e F. D. Toste, "Gold(I)-Catalyzed Stereoselective Olefin Cyclopropanation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 18002-18003, 2 Agosto 2005.
- [41] J. A. Akana, K. X. Bhattacharyya, P. Muller e J. P. Sadighi, "Reversible C-F Bond Formation and the Au-Catalyzed Hydrofluorination of Alkynes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 7736-7737, 4 Abril 2007.
- [42] S. F. Tlais e G. B. Dudley, "A gold-catalyzed alkyne-diol cycloisomerization for the synthesis of oxygenated 5,5-spiroketal," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 570-577, 14 Fevereiro 2011.
- [43] S. Hummel e S. F. Kirsch, "When gold can do what iodine cannot do: A critical comparison," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 847-859, 22 Junho 2011.
- [44] B. Biannic, T. Ghebregiorgis e A. Aponick, "A comparative study of the Au-catalyzed cyclization of hydroxy-substituted allylic alcohols and ethers," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 802-807, 14 Junho 2011.
- [45] H. Aikawa, T. Kaneko, N. Asao e Y. Yamamoto, "Gold-catalyzed alkylation of silyl enol ethers with ortho-alkynylbenzoic acid esters," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 648-652, Abril 2011.

- [46] P. J. Pérez, M. M. Díaz-Requejo e I. Rivilla, "Gold-catalyzed naphthalene functionalization," *Beilstein J Org Chem.*, vol. 7, pp. 653-657, 23 Maio 2011.
- [47] D. Xing e D. Yang , "Highly efficient gold(I)-catalyzed Overman rearrangement in water," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 781-785, 08 Junho 2011.
- [48] P. W. Davies, N. Martin e N. Spencer, "Isotopic labelling studies for a gold-catalysed skeletal rearrangement of alkynyl aziridines," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 839-846, 21 junho 2011.
- [49] F. Istrate e F. Gagosz , "Gold(I)-catalyzed formation of furans by a Claisen-type rearrangement of ynenyl allyl ethers," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 878-885, 29 Junho 2011.
- [50] O. Debleds, E. Gayon, E. Vrancken e J.-M. Campagne, "Gold-catalyzed propargylic substitutions: Scope and synthetic developments," *Beilstein J. Org. Chem*, vol. 7, pp. 866-877, 28 Junho 2011.
- [51] M. S. Hadfield, J. T. Bauer, P. E. Glen e A.-L. Lee, "Gold(I)-catalysed alcohol additions to cyclopropenes," *Org Biomol Chem.*, vol. 8, pp. 4090-4095, 5 Maio 2010.
- [52] R. V. Parish, "Organogold Chemistry: I Structure and Synthesis," *Golb Bulletin*, vol. 30, pp. 3-12, Março 1997.
- [53] E. Kitteringham, Z. Zhou, B. Twamley e D. M. Griffith, "Au(III) and Pt(II) Complexes of a Novel and Versatile 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazole-Based Ligand Possessing Diverse Secondary and Tertiary Coordinating Groups," *Inorg. Chem.*, vol. 57, pp. 12282-12290, 16 Julho 2018.
- [54] A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias , S. Pérez-Ferreras e F. Sánchez, "Heterogenized Gold(I), Gold(III), and Palladium(II) Complexes for C–C Bond Reactions," *Synlett*, vol. 11, pp. 1771-1774, 8 Março 2007.
- [55] M. P. d. Almeida, L. M. D. R. S. Martins, S. A. C. Carabineiro, T. Lauterbach, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, A. J. L. Pombeiro e J. L. Figueiredo, "Homogeneous and heterogenised new gold C-scorpionate complexes as catalysts for cyclohexane oxidation," *Catal. Sci. Technol.* , pp. 3056-3069, 25 Agosto 2013.
- [56] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph e E. Kurpejovic , "Gold Catalysis: The Benefits of N and N,O Ligands," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, pp. 6545-6547, 1 Dezembro 2004.
- [57] C. González-Arellano, A. Abad, A. Corma, H. García, M. Iglesias e F. Sánchez, "Catalysis by Gold(I) and Gold(III): A Parallelism between Homo- and Heterogeneous Catalysts for Copper-

- Free Sonogashira Cross-Coupling Reactions,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, pp. 1536-1538, 2007.
- [58] V. K.-Y. Lo, Y. Liu, M.-K. Wong e C.-M. Che, “Gold(III) Salen Complex-Catalyzed Synthesis of Propargylamines via a Three-Component Coupling Reaction,” *Org. Lett.*, vol. 8, pp. 1529-1532, 25 Novembro 2005.
- [59] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias e F. Sánchez, “Homogeneous and heterogenized Au(III) Schiff base-complexes as selective and general catalysts for self-coupling of aryl boronic acids,” *Chem. Commun.*, pp. 1990-1992, 18 Fevereiro 2005.
- [60] G. Li e L. Zhang, “Gold-Catalyzed Intramolecular Redox Reaction of Sulfinyl Alkynes: Efficient Generation of α -Oxo Gold Carbenoids and Application in Insertion into R-CO Bonds,” *Angew Chem Int Ed Engl.*, vol. 46, pp. 5156-5159, 22 Junho 2007.
- [61] E. Pakrieva, A. P. Ribeiro, L. M. Martins, I. A. Matias, S. A. Carabineiro, E. Kolobova, A. J. Pombeiro, J. L. Figueiredo e A. Pestryakov, “Commercial gold(III) complex supported on functionalized carbon materials as catalyst for cyclohexane hydrocarboxylation,” *Catalysis Today*, 21 Maio 2019.
- [62] N. Debono, M. Iglesias e F. Sánchez, “New Pyridine ONN-Pincer Gold and Palladium Complexes: Synthesis, Characterization and Catalysis in Hydrogenation, Hydrosilylation and C-C Cross-Coupling Reactions,” *Adv. Synth. Catal.*, vol. 349, pp. 2470-2476, 25 Julho 2007.
- [63] C. del Pozo, N. Debono, A. Corma, M. Iglesias e F. Sánchez, “Homogeneous versus Supported ONN Pincer-Type Gold and Palladium Complexes: Catalytic Activity,” *ChemSusChem.*, pp. 650-657, 2 Junho 2009.
- [64] N. D. Shapiro e F. D. Toste, “Synthesis of Azepines by a Gold-Catalyzed Intermolecular [4+3]-Annulation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 9244-9245, 29 Maio 2008.
- [65] A. Herbst, C. Bronner, P. Dechambenoit e O. S. Wenger, “Gold Complexes with Tridentate Cyclometalating and NHC ligands: A Search for New Photoluminescent Au(III) Compounds,” *Organometallics*, vol. 32, pp. 1807-1814, 26 Fevereiro 2013.
- [66] Z. Huaizhi e N. Yuantao, “China's Ancient Gold Drugs,” *Gold Bulletin*, vol. 34, pp. 24-29, 20 March 2001.
- [67] G. J. Higby, “Gold in Medicine,” *Gold Bulletin*, vol. 15, pp. 130-140, Dezembro 1982.
- [68] P. Davis, “Gold Therapy in the Treatment of Rheumatoid Arthritis,” *Can Fam Physician*, vol. 34, pp. 445-452, Fevereiro 1988.

- [69] A. Maroń, K. Czerwińska, B. Machura, L. Raposo, C. Roma-Rodrigues, A. R. Fernandes, J. G. Malecki, A. Szlapa-Kula, S. Kula e S. Krompiec, "Spectroscopy, electrochemistry and antiproliferative properties of Au(III), Pt(II) and Cu(II) complexes bearing modified 2,2':6',2''-terpyridine ligands. Impact of metal center and substituent incorporated into terpy framework," *Dalton Transactions*, vol. 47, pp. 6444-6463, 04 Abril 2018.
- [70] L. Messori, A. Casini e Chiara Gabbiani, "Gold(III) Compounds as Anticancer Drugs," *Gold Bulletin*, vol. 80, pp. 73-81, Março 2007.
- [71] I. H. Krakoff, E. B. Douple e M. P. Hacker, *Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy*, Springer, Boston, MA, 1984.
- [72] L. Messori, G. Marcon e P. Orioli, "Gold(III) Compounds as New Family of Anticancer Drugs," *Bioinorg Chem Appl.*, pp. 177-187, 14 Março 2003.
- [73] S. Trofimenko, "Boron-Pyrazole Chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 88, pp. 1842-1844, 2 Fevereiro 1966.
- [74] S. Trofimenko, "Polypyrazolylborates, a New Class of Ligands," *Acc. Chem. Res.*, pp. 17-22, 8 Agosto 1970.
- [75] J. W. Egan Jr., B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, S. C. Sendlinger e K. H. Theopold, "Crystal structure of a side-on superoxo complex of cobalt and hydrogen abstraction by a reactive terminal oxo ligand," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, pp. 2445-2446, 1 Março 1990.
- [76] J. P. Jesson, S. Trofimenko e D. R. Eaton, "Spin Equilibria in Octahedral Iron(II) Poly(1-pyrazolyl) borates," *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 3158-3164, 7 Dezembro 1966.
- [77] C. Mealli, C. S. Arcus, J. L. Wilkinson, T. J. Marks e J. A. Ibers, "Structural studies of copper(I) binding by hydrotris(1-pyrazolyl)borate and hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borate in the solid state and in solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, pp. 711-718, Fevereiro 1976.
- [78] J. Urbano, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, S. Trofimenko, M. M. Díaz-Requejo e P. J. Pérez, "Functionalization of Primary Carbon-Hydrogen Bonds of Alkanes by Carbene Insertion with a Silver-Based Catalyst," *Organometallics*, vol. 24, pp. 1528-1532, 5 Fevereiro 2005.
- [79] G. S. Girolami e P. W. Dickinson, "Synthesis and Characterization of Osmium(II) Trispyrazolylborate Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 45, pp. 5215-5224, 9 Fevereiro 2006.
- [80] M. Grande, A. M. Romano, C. Bianchini, G. Mantovani, R. Santi e A. Sommazzi, "Nickel Tris-pyrazolyl borate complexes and their use". Patente 03/070737 A1, 28 Agosto 2003.

- [81] C. Slugovc, I. Padilla-Martinez, S. Sirol e E. Carmona, "Rhodium- and iridium-trispyrazolylborate complexes: C-H activation and coordination chemistry," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 32, pp. 129-157, Março 2001.
- [82] W. Huckel e H. Bretschneider, "N-Tripyrazolyl-methan," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 70, 21 Agosto 1937.
- [83] J. Jesson, "Optical and Paramagnetic Resonance Spectra of Some Trigonal Co(II) Chelates," *J. Chem. Phys.*, p. 1049, 24 Março 1966.
- [84] S. Trofimenko, "Geminal Poly(1-pyrazolyl) alkanes and Their Coordination Chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, pp. 5118-5126, 16 Março 1970.
- [85] S. Trofimenko, em *Scorpionates, The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, London, Imperial College Press, 1999, pp. 24-25.
- [86] L. M. Martins, R. Wanke, T. F. Silva, A. J. Pombeiro, P. Servin, R. Laurent e A.-M. Caminade, "Novel Methinic Functionalized and Dendritic C-Scorpionate," *Molecules*, vol. 23, pp. 3066-3083, Dezembro 2018.
- [87] D. L. Reger e T. C. Grattan, "Synthesis of Modified Tris(pyrazolyl)methane Ligands: Backbone Functionalization," *Synthesis*, p. 350-356, Novembro 2003.
- [88] R. Wanke, P. Smolenski, M. F. C. G. d. Silva, L. M. D. R. S. Martins e A. J. L. Pombeiro, "Cu(I) Complexes Bearing the New Sterically Demanding and Coordination Flexible Tris(3-phenyl-1-pyrazolyl)methanesulfonate Ligand and the Water-Soluble Phosphine 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane or Related Ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 47, pp. 10158-10168, 4 Julho 2008.
- [89] C. Titze, J. Hermann e H. Vahrenkamp, "Highly Substituted Tris(pyrazolyl)1-methane Ligands and Some Zinc Complexes Thereof," *Chemische Berichte*, vol. 128, pp. 1388-1397, 17 Julho 1995.
- [90] T. F. Silva, K. V. Luzyanin, M. V. Kirillova, M. F. G. d. Silva, L. M. D. R. S. Martins e A. J. Pombeiro, "Novel Scorpionate and Pyrazole Dioxovanadium Complexes, Catalysts for Carboxylation and Peroxidative Oxidation of Alkanes," *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 352, 20 Janeiro 2010.
- [91] M. Mendes, A. P. C. Ribeiro, E. C. Alegria, L. M. Martins e A. J. Pombeiro, "Liquid phase oxidation of xylenes catalyzed by the tripodal C-scorpionate iron(II) complex [FeCl₂{3-HC(pz)₃}], " *Polyhedron*, vol. 125, pp. 151-155, 2017.

- [92] E. C. Alegria, L. M. Martins, M. V. Kirillova e A. J. Pombeiro, "Baeyer–Villiger oxidation of ketones catalysed by rhenium complexes bearing N- or oxo-ligands," *Applied Catalysis A-General*, vol. 443, pp. 27-32, 7 Novembro 2012.
- [93] M. A. Mesubi e F. O. Anumba, "Coordination Chemistry of Poly(1-pyrazolyl)alkanes, Part IV. Copper(II) Complexes of Bis- and Tris-(1-pyrazolyl)methane," *Transition Metal Chemistry*, vol. 10, pp. 5-8, Janeiro 1985.
- [94] A. M. Santos, F. E. Kuhn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romão e E. Herdtweck, "Molybdenum(VI) cis-dioxo complexes bearing (poly)pyrazolyl-methane and -borate ligands: syntheses, characterization and catalytic applications," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 1332-1337, 30 Março 2001.
- [95] A. Cingolani, Effendy, D. Martini, M. Pellei, C. Pettinari, B. W. Skelton e A. H. White, "Silver derivatives of tris(pyrazol-1-yl)methanes. A silver(I) nitrate complex containing a tris(pyrazolyl)methane coordinated in a bridging mode," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 328, pp. 87-95, 12 Setembro 2001.
- [96] M. Yamaguchi, M. Tomizawa, K. Takagaki, M. Shimo, D. Masui e T. Yamagishi, "Photooxidation of alkane under visible light irradiation catalyzed by ruthenium complexes," *Catalysis Today*, vol. 117, pp. 206-209, 30 Setembro 2006.
- [97] A. J. Canty, N. J. Minchin, P. C. Healy e A. H. White, "Coordination Chemistry of Dimethylgold(III). Synthesis, Spectroscopic, and Structural Studies of Complexes with Neutral Aromatic Nitrogen-donor Ligands," *Journal of the Chemical Society*, nº 9, 1 Janeiro 1982.
- [98] J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerrero e U. Herber, "Synthesis of Tris- and Tetrakis(pyrazol-1-yl)borate Gold(III) Complexes. Crystal Structures of $[\text{Au}\{\text{K}2\text{-N}, \text{N}\text{C-BH}(\text{Pz})_3\}\text{Cl}_2]$ (pz) Pyrazol-1-yl) and $[\text{Au}\{\text{K}2\text{-N}, \text{N}\text{C-B}(\text{Pz})_4\}\{\text{K}2\text{-C}, \text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2}\}]\text{ClO}_4 \cdot \text{CHCl}_3$," *Inorg. Chem.*, vol. 41, pp. 1870-1875, 5 Outubro 2001.
- [99] E. C. Alegria, M. V. Kirillova, L. M. Martins e A. J. Pombeiro, "Pyrazole and trispyrazolylmethane rhenium complexes as catalysts for ethane and cyclohexane oxidations," *Applied Catalysis A: General*, vol. 317, pp. 43-52, 2007.
- [100] T. F. S. Silva, E. C. B. A. Alegria, L. M. D. R. S. Martins e A. J. L. Pombeiro, "Half-Sandwich Scorpionate Vanadium, Iron and Copper Complexes: Synthesis and Application in the Catalytic Peroxidative Oxidation of Cyclohexane under Mild Conditions," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 350, pp. 706-716, 2008.

- [101] G. Shul'pin, D. Attanasio e L. Suber, "Efficient H₂O₂ Oxidation of Alkanes and Arenes to Alkyl Peroxides and Phenols Catalyzed by the System Vanadate-Pyrazine-2-Carboxylic Acid," *Journal of Catalysis*, vol. 142, pp. 147-152, Julho 1993.
- [102] M. Kopylovich, A. Kirillov, A. Baev e A. Pombeiro, "Heteronuclear iron(III)–chromium(III) hydroxo complexes and hydroxides, and their catalytic activity towards peroxidative oxidation of alkanes," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 206, pp. 163-178, Outubro 2006.
- [103] C. Di Nicola, F. Garay, Y. Y. Karabach, L. M. Martins, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari e A. J. Pombeiro, "Trinuclear Triangular Copper(II) Clusters – Synthesis, Electrochemical Studies and Catalytic Peroxidative Oxidation of Cycloalkanes," *European Journal of Inorganic Chemistry*, 29 Janeiro 2009.
- [104] G. B. Shul'pin, "Alkane-Oxidizing Systems Based on Metal Complexes. Radical Versus Nonradical Mechanisms," em *Alkane Functionalization*, John Wiley & Sons Ltd, 2019, pp. 47-72.
- [105] G. B. Shul'pin e G. Suss-Fink, "Oxidations by the reagent 'H₂O₂–vanadium complex–pyrazine-2-carboxylic acid'. Part 4. Oxidation of alkanes, benzene and alcohols by an adduct of H₂O₂ with urea," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, vol. 2, pp. 1459-1463, 1995.
- [106] S. P. Chavan, S. W. Dantale, C. Govande, M. Venkatraman e C. Praveen, "Titanosilicate (TS-1) Catalyzed Oxidation of Aromatic Aldehydes to Esters," *Synlett*, pp. 267-268, 23 Novembro 2001.
- [107] S. Tang, J. Yuan, C. Liu e A. Lei, "Direct oxidative esterification of alcohols," *Dalton Trans*, vol. 43, pp. 13460-13471, 17 Abril 2014.
- [108] S. Singh e A. Patel, "Oxidative Esterification of Aldehydes to Esters over Anchored Phosphotungstates," *Catal. Lett.*, vol. 144, pp. 1557-1567, 2014.
- [109] S. Samanta, V. Pappula, M. Dinda e S. Adimurthy, "Transition metal-free oxidative esterification of benzylic alcohols in aqueous medium," *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2014.
- [110] C. Zhou, Z. Tan, H. Jiang e M. Zhang, "A sustainable oxidative esterification of thiols with alcohols by a cobalt nanocatalyst supported on doped carbon," *Green Chem.*, vol. 20, 2018.
- [111] W. N. A. W. Mokhtar, W. A. W. A. Bakar, R. Ali e A. A. A. Kadir, "Catalytic oxidative desulfurization of diesel oil by Co/Mn/Al₂O₃ catalysts—tert-butyl hydroperoxide (TBHP)

system: preparation, characterization, reaction, and mechanism,” *Clean Techn Environ Policy*, vol. 17, pp. 1487-1497, 2015.

- [112] M. Riad e S. Mikhail, “Oxidative desulfurization of light gas oil using zinc catalysts prepared via different techniques,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 1437-1446, 2012.
- [113] J. Zhuang, X. Jin, X. Shen, J. Tan, L. Nie, J. Xiong e B. Hu, “Preparation of Ionic Liquid-modified SBA-15 Doped with Molybdovanadophosphoric Acid for Oxidative Desulfurization,” *KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, vol. 36, pp. 1784-1790, 2015.
- [114] S. Ribeiro, B. Duarte, B. De Castro, C. M. Granadeiro e S. S. Balula, “Improving the Catalytic Performance of Keggin [PW12O40]3– for Oxidative Desulfurization: Ionic Liquids versus SBA-15 Composite,” *Materials*, vol. 11, pp. 1196-1222, Julho 2018.
- [115] J. L. García-Gutiérrez, G. A. Fuentes, M. E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete e F. Jiménez-Cruz, “Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H₂O₂ catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al₂O₃,” *Applied Catalysis A*, pp. 15-20, 2006.
- [116] W. Jiang, W. Zhu, H. Li, Y. Chao, S. Xun, Y. Chang, H. Liu e Z. Zhao, “Mechanism and optimization for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Fenton-like catalysts in hydrophobic ionic liquid,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 382, pp. 8-14, 2014.
- [117] J. B. Bhasarkar, S. Chakma e V. S. Moholkar, “Mechanistic Features of Oxidative Desulfurization Using Sono-Fenton–Peracetic Acid (Ultrasound/Fe²⁺–CH₃COOH–H₂O₂) System,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 9038-9047, 2013.
- [118] L. B. McCusker, F. Liebau e G. Engelhardt, “Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 58, pp. 3-13, 18 Fevereiro 2003.
- [119] J. S. Beck, D. C. Calabro, S. B. McCullen, B. P. Pelrine, K. D. Schmitt e J. C. Vartuli, “Method for functionalizing synthetic mesoporous crystalline material”. Estados Unidos da America Patente 5,145,816, 8 Setembro 1992.
- [120] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins e J. L. Schlenker, “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 10834-10843, 30 Junho 1992.
- [121] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli e J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, 22 Outubro 1992.

- [122] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke e B. F. Chmelka, "Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures," *Science*, vol. 261, pp. 1299-1303, 3 Setembro 1993.
- [123] M. A. Karakassides, A. Bourlinos, D. Petridis, L. Coche-Guerènte e P. Labbè, "Synthesis and characterization of copper containing mesoporous silicas," *J. Mater. Chem.*, pp. 403-408, 7 Dezembro 1999.
- [124] G. Oye, J. Sjoblom e M. Stocker, "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 89, pp. 439-466, 2001.
- [125] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka e G. D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 23 Janeiro 1998.
- [126] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka e G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 6024-6036, 1998.
- [127] A. Katiyar, S. Yadav, P. G. Smirniotis e N. G. Pinto, "Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules," *Journal of Chromatography A*, pp. 13-20, 22 Maio 2006.
- [128] R. Narayan, U. Y. Nayak, A. M. Raichur e S. Grag, "Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances," *Pharmaceutics*, vol. 10, 6 Agosto 2018.
- [129] H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk e M. Jaroniec, "Modification of SBA-15 pore connectivity by high-temperature calcination investigated by carbon inverse replication," *Chem. Commun.*, pp. 349-350, 07 Fevereiro 2001.
- [130] C. G. Goltner, B. Smarsly, B. Berton e M. Antonietti, "On the Microporous Nature of Mesoporous Molecular Sieves," *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 1617-1624, 07 Abril 2001.
- [131] A. Galarneau, Hélène Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi e F. Fajula, "Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis," *New J. Chem.*, vol. 27, pp. 73-79, 28 Novembro 2003.
- [132] V. F. Vavsari, G. M. Ziarani e A. Badieli, "The role of SBA-15 in drug delivery," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 91686-91707, 2015 Outubro 2015.

- [133] N. Rahmat, A. Z. Abdullah e A. R. Mohamed, "A review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and its Applications Towards Biorefinery Production," *American Journal Society*, vol. 12, pp. 1579-1586, 2010.
- [134] S. W. Song, K. Hidajat e S. Kawi, "Functionalized SBA-15 Materials as Carriers for Controlled Drug Delivery: Influence of Surface Properties on Matrix-Drug Interactions," *Langmuir*, vol. 21, pp. 9568-9575, 2 Setembro 2005.
- [135] Z. Bahrami, A. Badiei e F. Atyabi, "Surface functionalization of SBA-15 nanorods for anticancer drug delivery," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, pp. 1296-1303, Julho 2014.
- [136] M. Moritz e M. Łaniecki, "Application of SBA-15 mesoporous material as the carrier for drug formulation systems. Papaverine hydrochloride adsorption and release study," *Powder Technology*, vol. 230, pp. 106-111, Novembro 2012.
- [137] A. Carrero, J. A. Calles e A. J. Vizcaíno, "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 327, pp. 82-94, 31 Julho 2007.
- [138] Y.-S. Ooi e S. Bhatia, "Aluminum-containing SBA-15 as cracking catalyst for the production of biofuel from waste used palm oil," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 102, pp. 310-317, 4 Maio 2007.
- [139] A. Z. Abdullah, N. Razali e K. T. Lee, "Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology," *Fuel Processing Technology*, vol. 90, pp. 958-964, 2009 Agosto.
- [140] X. S. Zhao, G. Lu e G. J. Millar, "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41," *Ind Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 2075-2090, 1996.
- [141] M. J. Lawrence, "Surfactant systems: their use in drug delivery," *Chemical Society Reviews*, vol. 23, pp. 417-424, 1994.
- [142] D. Myers, *Surfactant Science And Technology 3rd Edition*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [143] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li e M. E. Davis, "Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41," *Microporous Materials*, vol. 2, pp. 27-34, 31 Julho 1993.
- [144] Z. A. AlOthman, "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials," *Materials*, vol. 5, pp. 2874-2902, 29 Novembro 2012.

- [145] N. Pal e A. Bhaumik, "Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic,organic–inorganic hybrid and purely organic solids," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 189, pp. 21-41, 2 Janeiro 2013.
- [146] B. Yoldas, "Modificariion of Polymer-gel Structures," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 63, pp. 145-154, 1984.
- [147] C. Brinker e G. Sherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, USA: Academic Press, 1990.
- [148] C. Brinker, "Sol-Gel Processing of Silica," em *The Colloid Chemistry of Silica*, Washington, DC, USA , American Chemical Society , 1994, pp. 361-402.
- [149] L. Ng, P. Thompson, J. Sanchez , C. Macosko e A. McCormick, "Formation of cagelike intermediates from nonrandom cyclization during acid-catalyzed sol-gel polymerization of tetraethyl orthosilicate," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 6471-6476, 1995.
- [150] J. Wen e G. Wilkes, "Organic/Inorganic Hybrid network materials by the sol-gel approach," *Chem. Mater*, vol. 8, pp. 1667-1681, 1996.
- [151] C. Milea, C. Bogatu e A. Dută, "The influence of parameters in Silica Sol-Gel Process," *Engineering Sciences*, vol. 4, pp. 59-66, 2001.
- [152] L. Nam, C. Coll, L. C. S. Erthal, C. de la Torre, D. Serrano, R. Martínez-Máñez, M. j. Santos-Martínez e E. Ruiz-Hernández, "Drug Delivery Nanosystems for the Localized Treatment of Glioblastoma Multiforme," *Materials*, vol. 11, 11 Maio 2018.
- [153] R. Anwander , "Surface organometallic chemistry at periodic mesoporous silica.," *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 4419-4438, 2001.
- [154] M. Lim e A. Stein, "Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic," *Chem. Mater*, vol. 11, pp. 3285-3295, 1999.
- [155] L. Mercier e T. J. Pinnavaia, "Direct Synthesis of Hybrid Organic–Inorganic Nanoporous Silica by a Neutral Amine Assembly Route: Structure–Function Control by Stoichiometric Incorporation of Organosiloxane Molecules," *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 188-196, 2000.
- [156] C. E. Fowler, S. L. Burkett e S. Mann, "Synthesis and characterization of ordered organosilica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture.," *Chem. Commun.*, vol. 18, pp. 1769-1770, 1997.
- [157] R. Richer e L. Mercier, "Direct synthesis of functionalized mesoporous silica by non-ionic alkylpolyethyleneoxide surfactant assembly," *Chem. Commum.*, pp. 1775-1776, 1998.

- [158] J. D. Webb, T. Seki, J. F. Goldston, M. Pruski e C. M. Crudden, "Selective functionalization of the mesopores of SBA-15," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 203, pp. 123-131, Fevereiro 2015.
- [159] A. S. M. Chong e X. S. Zhao, "Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials," *J. Phys. Chem. B*, pp. 12650-12657, 30 Junho 2003.
- [160] L. Giraldo e J. C. Moreno-Piraján, "Calorimetric Study of Mesoporous SBA-15 Modified for Controlled Valproic Acid Delivery," *Hindawi Journal of Chemistry*, vol. 2013, pp. 11-23, 7 Outubro 2012.
- [161] P. Anastas e J. Warner, *Green Chemistry, Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- [162] "12 Design Principles of Green Chemistry," American Chemical Society, 2019. [Online]. Available: <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>. [Acedido em 27 Agosto 2019].
- [163] "The Twelve Principles of Green Chemistry: What it is, & Why it Matters," Compound Interest, 2018. [Online]. Available: <https://www.compoundchem.com/2015/09/24/green-chemistry/>. [Acedido em 27 Agosto 2019].
- [164] R. A. Sheldon, "Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 107, pp. 75-83, 6 Maio 1996.
- [165] R. A. Sheldon, "The E Factor: fifteen years on," *Green Chem*, vol. 9, pp. 1273-1283, 19 Outubro 2007.
- [166] C. Jimenez-Gonzalez, C. S. Ponder, Q. B. Broxterman e J. B. Manley, "Using the Right Green Yardstick: Why Process Mass Intensity Is Used in the Pharmaceutical Industry To Drive More Sustainable Processes," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 15, pp. 912-917, 12 Maio 2011.
- [167] B. M. Trost, "The atom economy--a search for synthetic efficiency.," *Science*, vol. 254, pp. 1471-1477, 6 Dezembro 1991.
- [168] "Decreto Lei nº 127/2013 de 30 de Agosto. Diário da República nº 167/98 - 1ª Série. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa."
- [169] R. P. Wayne, em *Chemistry of Atmospheres - An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets and their Satellites*, Oxford, Oxford University Press, 2000, pp. 361-365.
- [170] A. f. T. S. a. D. Registry, "Toxicological profile for toluene," junho 2017.

- [171] J. Huff, "Benzene-induced cancers: abridged history and occupational health impact.," *International Journal of Occupational and Environmental Health*, vol. 13, pp. 213-221, 19 Abril 2007.
- [172] L. M. McKenzie, R. Z. Witter, L. S. Newman e J. L. Adgate, "Human health risk assessment of air emissions from development of unconventional natural gas resources," *Science of The Total Environment*, vol. 424, pp. 79-87, Maio 2012.
- [173] A. f. T. S. a. D. Registry, "Toxicological Profile for Benzene," Agosto 2007.
- [174] A. f. T. S. a. D. Registry, *Toxicological Profile for Ethylbenzene*, Novembro 2010.
- [175] "Global Toluene Market Report 2015-2019," Research and Markets, [Online]. Available: <https://www.globenewswire.com/news-release/2015/06/10/743585/0/en/Global-Toluene-Market-Report-2015-2019.html>. [Acedido em 15 Setembro 2019].
- [176] "Global Toluene Market By Derivative (Benzene & Xylene, Solvents, Gasoline Additives, Toluene Diisocyanate (TDI), Tri Nitro Toluene (TNT) & Others), By Region (APAC, North America, Europe, MEA & South America), Competition, Forecast & Opportunities, 2024," TechSci Research, Abril 2019. [Online]. Available: <https://www.techsciresearch.com/report/toluene-market/3963.html>. [Acedido em 13 Setembro 2019].
- [177] "Toluene Market Research Report - Global Forecast till 2025," Agosto 2019. [Online]. Available: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/toluene-market-1034>. [Acedido em 13 Setembro 2019].
- [178] "Toluene Market by Derivative Type (Benzene & Xylene, Toluene Diisocyanates, Solvents, Gasoline Additives), Production Process (Reformate, Pygas, Coke/Coal, and Styrene), Application - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2017-2023," Allied Market Research, [Online]. Available: <https://www.alliedmarketresearch.com/toluene-market>. [Acedido em 13 Setembro 2019].
- [179] "Global Toluene Market Analysis 2017-2018 and Outlook to 2023: Growing Demand for Aromatics in the Petrochemical Industry," Research and Markets, [Online]. Available: <https://www.globenewswire.com/news-release/2018/11/26/1656506/0/en/Global-Toluene-Market-Analysis-2017-2018-and-Outlook-to-2023-Growing-Demand-for-Aromatics-in-the-Petrochemical-Industry.html>. [Acedido em 15 09 2019].
- [180] J. Kjølholt, J. Maag, M. Warming e S. Hagen , "Survey of Toluene," *The Danish Environmental Protection Agency*, 2014.

- [181] Verband Der Chemischen Industrie e.V., "Basic Chemicals production 2030," Outubro 2012.
- [182] M. R. & C. Ltd, Merchant Research & Consulting Ltd, [Online]. Available: <https://mcgroup.co.uk/uc/2013/05/Toluene-2014-World-Market-Outlook-and-Forecast-up-to-2018.jpg>. [Acedido em 13 9 2019].
- [183] S. Lars e T. Andersson, "Reaction Networks in the Catalytic Vapor-Phase Oxidation Toluene and Xylenes," *Journal of Catalysis*, vol. 98, pp. 138-149, 12 Setembro 1985.
- [184] The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, drugs and biologicals, Merck & Co., 1989.
- [185] F. Bruhne e E. Wright, *Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry*, 1998.
- [186] "Benzyl Alcohol market forecast, trend analysis & competition tracking - Global market insights 2019 to 2029," Fact.MR, 2019. [Online]. Available: <https://www.factmr.com/report/3694/benzyl-alcohol-market>. [Acedido em 12 Outubro 2019].
- [187] FDA, "Medical Officer's Review of NDA 22-129: COMPLETE RESPONSE TO APPROVABLE LETTER," 02 Junho 2009.
- [188] "Benzyl Alcohol Market Analysis by pharmaceutical, paints e coats, foodstudd and drinks by Region and Segment forecasts 2014 to 2025," Grand View Research, [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/benzyl-alcohol-market>. [Acedido em 12 Outubro 2019].
- [189] "Global Benzyl Alcohol Market to Flourish, Due to its Growing Applicability in Various Industries," Transparency Market Research, Março 2019. [Online]. Available: <https://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/benzyl-alcohol-market.htm>. [Acedido em 12 Outubro 2019].
- [190] "Benzyl Alcohol - Market Analysis, Trends and Forecasts," Global Industry Analysts Inc., Janeiro 2020 . [Online]. Available: <https://www.strategyr.com/market-report-benzyl-alcohol-forecasts-global-industry-analysts-inc.asp>. [Acedido em 12 Outubro 2019].
- [191] U. Krings e R. G. Berger, "Biotechnological production of Øavours and fragrances," *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 49, pp. 1-8, 1998.
- [192] "Final Report on the Safety Assessment of Benzaldehyde," *International Journal of Toxicology*, vol. 26, pp. 11-27, 1 Janeiro 2006.
- [193] F. Bruhne, Bayer AG e Frefeld-uerdingen, "Benzaldehyde," em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.

- [194] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar e R. G. Bell, "Molecular-sieve catalysts for the selective oxidation of linear alkanes by molecular oxygen," *Nature*, pp. 227-230, 18 Março 1999.
- [195] J. Zhu, S. Lars e T. Andersson, "Reaction Network and Kinetics for the Catalytic Oxidation of Toluene over V₂O₅," *Journal of Catalysis*, vol. 126, pp. 92-100, 2 Abril 1990.
- [196] F. Konietzki, U. Kolb, U. Dingerdissen e W. F. Maier, "AMM-MnxSi-Catalyzed Selective Oxidation of Toluene," *Journal of Catalysis*, vol. 176, pp. 527-535, 9 Março 1998.
- [197] "Global Benzaldehyde Market Growth 2019-2024," Industry Research. Powered by Absolute Reports., 7 Fevereiro 2019. [Online]. Available: <https://www.industryresearch.co/global-benzaldehyde-market-growth-2019-2024-13842234>. [Acedido em 2 10 2019].
- [198] "Benzaldehyde Market Size, Price Trends - Industry Share Report 2025," Global Market Insights, Abril 2017. [Online]. Available: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/benzaldehyde-market>. [Acedido em 07 Outubro 2019].
- [199] "Global Benzaldehyde Market Report By End-User (Aroma Chemicals, Pharmaceuticals, Agriculture, Coatings, Others) and by Regions - Industry trends, size, share, growth estimation and forecast 2017-2024," Value Market Research, Abril 2018. [Online]. Available: <https://www.valuemarketresearch.com/report/benzaldehyde-market>. [Acedido em 12 Outubro 2019].
- [200] "Benzaldehyde Market Forecast. Trend Analysis & Competition Track: Global Market Insights 2019 to 2029," Fact.MR, Agosto 2019. [Online]. Available: <https://www.factmr.com/report/2513/benzaldehyde-market>. [Acedido em 7 Outubro 2019].
- [201] "Global Benzaldehyde Market Report 2019," The Research Insights, Abril 2019. [Online]. Available: <https://www.theresearchinsights.com/reports/Global-Benzaldehyde-Market-Report-2019-12766>. [Acedido em 06 Outubro 2019].
- [202] Y. Diao, R. Yan, S. Zhang, P. Yang, Z. Li, L. Wang e H. Dong, "Effects of Pb and Mg doping in Al₂O₃-supported Pd catalyst on direct oxidative esterification of aldehydes with alcohols to esters," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 303, pp. 35-42, 15 Abril 2009.
- [203] A. Ding, Y. Wang, R. Rios, J. Sun, H. Li e H. Guo, "Catalyst-free photooxidation of triarylphosphines under aerobic conditions," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, pp. 706-709, 2015.
- [204] C. F. Barnard, "Palladium-Catalyzed Carbonylation—A Reaction Come of Age," *Organometallics*, vol. 27, pp. 5402-5422, 11 Outubro 2008.

- [205] "Methyl benzoate," European Chemicals Agency, [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.002.055>. [Acedido em 13 Outubro 2019].
- [206] F. P. Shiestl e D. W. Roubik, "Odor Compound Detection in Male Euglossine Bees," *Journal of Chemical Ecology*, vol. 29, pp. 253-257, Janeiro 2003.
- [207] L. E. Dejarne, R. E. Gooding, S. J. Lawhon, P. Ray e M. R. Kuhlman, "Formation of methyl benzoate from cocaine hydrochloride under different temperatures and humidities," *Chemistry- and Biology-Based Technologies for Contraband Detection*, 17 Fevereiro 1997.
- [208] "Global Methyl Benzoate Market 2019," Market Intellica, 23 Setembro 2019. [Online]. Available: <https://www.marketintellica.com/report/MI57958-global-methyl-benzoate-market-report-2019>. [Acedido em 13 Outubro 2019].
- [209] "Methyl Benzoate," The Good scents company, [Online]. Available: <http://www.thegoodscentscopy.com/data/rw1015012.html>. [Acedido em 13 Outubro 2019].
- [210] EPA, "Acid Rain," EPA , 11 Setembro 2019. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/acidrain>. [Acedido em 15 Setembro 2019].
- [211] Parlamento Europeu e do Conselho, "Directiva 2003/17/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 3 de Março de 2003, que altera a Directiva 98/70/CE relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores diástole," *Jornal Oficial nº L 076* , pp. 0010-0019, 22 Março 2003.
- [212] Praxair, "The Role of Hydrogen in Removing Sulfur from Liquid Fuels," Março 2017.
- [213] H. Lu, Y. Zhang, Z. Jiang e C. Li, "Aerobic oxidative desulfurization of benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene using an Anderson-type catalyst [(C18H37)2N(CH3)2]5[IMo6O24]," *Green Chemistry*, vol. 12, pp. 1954-1958, 2010.
- [214] S. Ribeiro , C. M. Granadeiro, P. Silva, F. A. A. Paz, F. F. de Biani, L. Cunha-Silva e S. S. Balula, "An efficient oxidative desulfurization process using terbium-polyoxometalate@MIL-101(Cr)," *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, pp. 2404-2414, 2013.
- [215] J. F. Ford, T. A. Rayne e D. G. Adlington, "DESULPHURIZATION OF HYDRO CARBONS USENG OXDATIVE AND HYDRO-TREATMENTS". Reino Unido Patente 3341448, 12 Setembro 1967.
- [216] M. Francisco, A. Arce e A. Soto, "Ionic liquids on desulfurization of fuel oils," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 294, pp. 39-48, 15 Julho 2010.

- [217] W. Jiang, W. Zhu, Y. Chang, Y. Chao, S. Yin, H. Liu, F. Zhu e H. Li, "Ionic liquid extraction and catalytic oxidative desulfurization of fuels using dialkylpiperidinium tetrachloroferrates catalysts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 250, pp. 48-54, 15 Agosto 2014.
- [218] G. Yu, S. Lu, H. Chen e Z. Zhu, "Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon," vol. 43, pp. 2285-2294, 2005.
- [219] M. J. da Silva e M. G. Teixeira, "An unexpected behavior of H₃PMo₁₂O₄₀ heteropolyacid catalyst on the biphasic hydrolysis of vegetable oils," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 8192-8199, 2017.
- [220] M. J. da Silva e L. F. dos Santos, "Novel Oxidative Desulfurization of a Model Fuel with H₂O₂ Catalyzed by AlPMo₁₂O₄₀ under Phase Transfer Catalyst-Free Conditions," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 2013, 3 Junho 2013.
- [221] J. M. Fraile, C. Gil, J. A. Mayoral, B. Muel, L. Roldán, E. Vispe, S. Calderón e F. Puente, "Heterogeneous titanium catalysts for oxidation of dibenzothiophene in hydrocarbon solutions with hydrogen peroxide: On the road to oxidative desulfurization," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 680-686, Janeiro 2016.
- [222] A. Sengupta, P. D. Kamble, J. K. Basu e S. Sengupta, "Kinetic Study and Optimization of Oxidative Desulfurization of Benzothiophene Using Mesoporous Titanium Silicate-1 Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 147-157, 2012.
- [223] A. Bazyari, A. A. Khodadadi, A. H. Mamaghani, J. Beheshitan, L. T. Thompson e Y. Mortazavi, "Microporous titania-silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 65-77, Janeiro 2016.
- [224] S.-S. Wang e G.-Y. Yang, "Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions," *Chem. Rev.*, pp. 4893-4962, 12 Maio 2015.
- [225] W. Trakarnpruk e K. Rujiraworawut, "Oxidative desulfurization of Gas oil by polyoxometalates catalysts," *Fuel Processing Technology*, vol. 90, pp. 411-414, Março 2009.
- [226] F. Mirante, N. Gomes, L. C. Branco, L. Cunha-Silva, P. L. Almeida, M. Pillinger, S. Gago, C. M. Granadeiro e S. S. Balula, "Mesoporous nanosilica-supported polyoxomolybdate as catalysts for sustainable desulfurization," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 275, pp. 163-171, 2019.
- [227] S. O. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. L. Almeida, J. Pires, M. C. Capel-Sanchez, J. M. Campos-Martin, S. Gago, B. Castro e S. S. Balula, "Oxidative desulfurization strategies using Keggin-

type polyoxometalate catalysts: biphasic versus solvent-free systems,” *Catalysis Today*, vol. 333, pp. 226-236, 19 10 2018.

- [228] D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, L. Cunha-Silva, B. d. Castro, I. S. Gonçalves e S. S. Balula, “Desulfurization of model diesel by extraction/oxidation using a zinc-substituted polyoxometalate as catalyst under homogeneous and heterogeneous (MIL-101(Cr) encapsulated) conditions,” *Fuel Processing Technology*, vol. 131, pp. 78-86, Março 2015.
- [229] H. W. Gowdy, “UOP UNISAR PROCESS FOR SATURATION OF AROMATICS,” em *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill Handbooks, 2004, p. 8.60.
- [230] Z. Gholami, A. Z. Abdullah e K.-T. Lee, “Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 327-341, 7 Julho 2014.
- [231] J. C. Thompson e B. B. He., “Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks,” *Applied Engineering in Agriculture*, vol. 22, pp. 261-265, 2006.
- [232] F. Machado e A. P. Umpierre, “Glicerol,” [Online]. Available: <https://www.biodieselbr.com/images/stories/2/glicerol1-artigo-tecnico.gif>. [Acedido em 13 Outubro 2019].
- [233] R. Ciriminna e M. Pagliaro, “Sustainable Production of Glycerol,” *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2016.
- [234] J. Heming, “Marché Global de la Glycerine, 2007-2009,” *CNRS Paris*, 13 Março 2008.
- [235] “Global Glycerine Conference in Paris,” em *Global Glycerine Conference in Paris*, Paris, 2015.
- [236] A. Villa, N. Dimitratos, C. E. Chan-Thaw, C. Hammond, L. Prati e G. Hutchings, “Glycerol Oxidation Using Gold-Containing Catalysts” *ACS*.
- [237] B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzynska, J.-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paul e F. Dumeignil, “Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals,” *Green Chemistry*, pp. 1960-1979, 2011.
- [238] R. Ciriminna, A. Figaldo, L. M. Ilharco e M. Pagliaro, “Dihydroxyacetone: An Updated Insight into an Important Bioproduct,” *Chemistry Open*, pp. 233-236, 7 Março 2018.
- [239] V. Berezhna, “Self Tanning Goes Upscale,” 9 Novembro 2019. [Online]. Available: <https://www.businessoffashion.com/articles/beauty/self-tanning-goes-upscale>. [Acedido em 13 Outubro 2019].

- [240] G. S. Kumar, Y. Wee, I. Lee, H. J. Sun, X. Zhao, S. Xia, S. Kim, J. Lee, P. Wang e J. Kim, "Stabilized glycerol dehydrogenase for the conversion of glycerol to dihydroxyacetone," *Chemical Engineering Journal*, vol. 276, pp. 283-288, 2015.
- [241] "Glycolic acid Market Size share & trends analysis report by application by region and segment forecasts 2016-2024," Grand View Research, [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glycolic-acid-industry>. [Acedido em 10 Outubro 2019].
- [242] "Kureha Corporation Polyglycolic Acid Plant," [Online]. Available: <https://www.chemicals-technology.com/projects/kurehacorporationpol/>. [Acedido em 10 Outubro 2019].
- [243] "Glycolic Acid Market - Forecasts from 2018 to 2023," Research and Markets, Abril 2018. [Online]. Available: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4542547/glycolic-acid-market-forecasts-from-2018-to-2023>. [Acedido em 07 Outubro 2019].
- [244] "Global Oxalic Acid Market Analysis, Trends & Forecasts to 2025," Research and Markets, 09 Outubro 2019. [Online]. Available: <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/10/09/1927512/0/en/Global-Oxalic-Acid-Market-Analysis-Trends-Forecasts-to-2025.html>. [Acedido em 13 Outubro 2019].
- [245] "Oxalic Acid Market - Forecast (2019-2024)," Industry ARC, [Online]. Available: <https://www.industryarc.com/Report/17903/oxalic-acid-market.html>. [Acedido em 113 Outubro 2019].
- [246] G. Caseli, M. Mantovanini, C. Gandolfi, M. Allegretti, S. Fiorentino, L. Pellegrini, G. Melillo, R. Bertini, W. Sabbatini, R. Anacardio, G. Clavenna, G. Scortino e A. Teti, "Tartronates: a new generation of drugs affecting bone metabolism.," *J. Bones Mires Res.*, vol. 6, pp. 972-981, Junho 1997.
- [247] C. Gandolfi, L. Cotini, M. Mantovanini, G. Caselli, G. Clavenna e C. Omini, "TARTRONIC ACIDS, THEIR ACETALIC ETHERS AND O-ESTERS". Patente WO/1994/010127, 11 Maio 1994.
- [248] P. Bizot, B. Bailey e P. Hicks, "USE OF TARTRONIC ACID AS AN OXYGEN SCAVENGER". Patente WO9816475, 23 Abril 1998.
- [249] "Global Lactic Acid Market Is Projected To Reach USD 4,129.19 Million By 2022," Credence Research, [Online]. Available: <https://www.credenceresearch.com/press/global-lactic-acid-market>. [Acedido em 13 Outubro 2019].
- [250] "Lactic Acid Market Size Worth USD 8.77 Billion by 2025 | CAGR: 18.7%: Grand View Research, Inc.," View Research, Inc., Maio 2019. [Online]. Available:

<https://www.bloomberg.com/press-releases/2019-05-07/lactic-acid-market-size-worth-usd-8-77-billion-by-2025-cagr-18-7-grand-view-research-inc>. [Acedido em 10 Outubro 2019].

- [251] “Glyoxylic Acid Market Forecast, Trend Analysis & Competition Tracking - Global Review 2019 to 2029,” Fact.Mr, [Online]. Available: <https://www.factmr.com/report/4009/glyoxylic-acid-market>. [Acedido em 13 Outubro 2019].
- [252] “Glyoxylic acid details and applications,” Getchem, [Online]. Available: <http://www.getchem.com/ui/news/90.html>. [Acedido em 02 Outubro 2019].
- [253] “Glyoxylic Acid Market 2019| Global Industry Analysis by Size, Trends, Growth, Factors, Business Outlook, Competitive Strategies, Forecast till 2023,” Market Watch, 15 Maio 2019. [Online]. Available: <https://www.marketwatch.com/press-release/glyoxylic-acid-market-2019-global-industry-analysis-by-size-trends-growth-factors-business-outlook-competitive-strategies-forecast-till-2023-2019-05-15>. [Acedido em 13 Outubro 2019].
- [254] D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. Lamba, A. L. Rheingold e R. D. Sommer, “Syntheses of tris(pyrazolyl)methane ligands and {[tris(pyrazolyl)methane]Mn(CO)3}SO3CF3 complexes: comparison of ligand donor properties,” *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 607, pp. 120-128, 4 Maio 2000.
- [255] W. Klau, M. Berghahn, G. Rheinwald e H. Lang, “Tris(pyrazolyl)methanesulfonates: A Novel Class of Water-Soluble Ligands,” *Angew Chem Int Ed Engl.*, vol. 39, pp. 2464-2466, 17 Julho 2000.
- [256] M. Choi, F. Kleitz, D. Liu, H. Y. Lee, W.-S. Ahn e R. Ryoo, “Controlled Polymerization in Mesoporous Silica toward the Design of Organic-Inorganic Composite Nanoporous Materials,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 1924-1932, 24 Agosto 2004.
- [257] C. Pereira, K. Biernacki, S. L. Rebelo, A. L. Magalhães, A. P. Carvalho, J. Pires e C. Freire, “Designing heterogeneous oxovanadium and copper acetylacetonate catalyst: Effect of covalent immobilisation in epoxidation and aziridination reactions,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 312, pp. 53-64, 3 Julho 2009.
- [258] D. C. G. A. Pinto, C. M. M. Santos e A. M. S. Silva, “Advanced NMR techniques for structural characterization of heterocyclic structures,” em *Recent Research Developments in Heterocyclic Chemistry*, India, Research Signpost, 2007, pp. 397-454.
- [259] M. J. O'Neil, P. E. Heckelman, C. B. Koch e K. J. Roman, *The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals 14ªEd.*, Whitehouse Station NJ: Merck Co., 2006.

- [260] S. Montanel-Pérez, A. Izaga, A. Laguna, M. D. Villacampa e M. C. Gimeno, "Synthesis of Gold(III) Complexes with Bidentate Amino-Thiolate Ligands as Precursors of Novel Bifunctional Acyclic Diaminocarbenes," *ACS Omega*, vol. 3, pp. 13097-13103, 11 Outubro 2018.
- [261] B. N. Bottenus, P. Kan, T. Jenkins, B. Ballard, T. L. Rold, C. Barnes, C. Cutler, T. J. Hoffman, M. A. Green e S. S. Jurisson, "Gold(III) bis-thiosemicarbazonato complexes: synthesis, characterization, radiochemistry and X-ray crystal structure analysis," *Nuclear Medicine and Biology*, vol. 37, pp. 41-49, 8 Agosto 2009.
- [262] S. L. Barnholtz, J. D. Lydeon, G. Huang, V. Meera, C. Barnes, A. R. Ketring e S. S. Jurisson, "Syntheses and Characterization of Gold(III) Tetradentate Schiff Base Complexes. X-ray Crystal Structures of [Au(sal2pn)]Cl₂·2.5H₂O and [Au(sal2en)]PF₆," *Inorg. Chem.*, vol. 40, pp. 972-976, 21 Setembro 2000.
- [263] I. G. Santos, A. Hagenbach e U. Abram, "Stable gold(III) complexes with thiosemicarbazone derivatives," *Dalton Trans.*, pp. 677-682, 5 Janeiro 2004.
- [264] U. Abram, K. Ortner, R. Gust e K. Sommer, "Gold complexes with thiosemicarbazones: reactions of bi- and tridentate thiosemicarbazones with dichloro[2-(dimethylamino-methyl)phenyl-C1,N]gold(III), [Au(damp-C1,N)Cl₂]," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 735-744, 2000.
- [265] N. S. Akhmadullina, A. O. Borissova, I. A. Garbuzova, V. R. Etivov, R. A. Sandu, Y. F. Kargin e O. N. Shishilov, "Gold(III) Carboxylate Complexes with N, N-Chelating Ligands: Synthesis, Structure, and Features of IR Spectra," *Zeitschrift anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 639, pp. 392-397, 20 Dezembro 2012.
- [266] S. Zhu, W. Gorski, D. R. Powell e J. A. Walmsley, "Synthesis, Structures, and Electrochemistry of Au(III)-ethylenediamine Complexes and Interactions with Guanosine 5'-Monophosphate," *Inorg. Chem*, vol. 45, pp. 2688-2694, 20 Março 2006.
- [267] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting e J. A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, Boston, USA: Prentice Hall, 2009.
- [268] T. C. M. Leod, M. V. Kirillova, A. J. Pombeiro, M. A. Shiavon e M. D. Assis, "Mild oxidation of alkanes and toluene by tert-butylhydroperoxide catalyzed by an homogeneous and immobilized Mn(salen) complex," *Applied Catalysis A: General*, vol. 372, pp. 191-198, 2010.
- [269] A. M. Kirillov, M. N. Kopylovich, M. V. Kirillova, E. Y. Karabach, M. Haukka, M. F. C. G. da Silva e A. J. L. Pombeiro, "Mild Peroxidative Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Mono-,

Di-, Tri-, Tetra- and Polynuclear Copper Triethanolamine Complexes,” *Adv. Synth Catal.*, vol. 348, pp. 159-174, 2006.

- [270] Evonil, “Estabilidade e decomposição,” Evonik, [Online]. Available: <https://active-oxygens.evonik.com/product/h2o2/pt/about/stability-decomposition/>. [Acedido em 24 09 2019].
- [271] R. H. Adnan, G. G. Andersson, M. I. J. Polson, G. F. Metha e V. B. Golovko, “Factors influencing the catalytic oxidation of benzyl alcohol using supported phosphine-capped gold nanoparticles,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, pp. 1323-1334, 2015.
- [272] W. Cui, Meilin Jia, W. Ao e B. Zhaorigetu, “Selective oxidative esterification of alcohols on Au/ZrO₂ catalyst under ambient conditions,” *Reac. Kinet Mech Cat*, vol. 110, pp. 437-448, 18 Julho 2013.
- [273] C. Marsden , E. Taarning, D. Hansen, L. Johansen, S. K. Klitgaard, K. Egeblad e C. H. Christensen, “Aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions using supported gold nanoparticle catalysts,” *Green Chem.*, vol. 10, pp. 168-170, 2008.
- [274] S. O. Ribeiro, L. S. Nogueira, S. Gago, P. L. Almeida, M. C. Corvo, B. Castro, C. M. Granadeiro e S. S. Balula, “Desulfurization process conciliating heterogeneous oxidation and liquid extraction: Organic solvent or centrifugation/water?,” *Applied Catalysis A, General*, vol. 542, pp. 359-367, 31 Maio 2017.
- [275] R. Flores , A. Rodas e R. Gasperin, “Oxidative desulfurization of diesel fuel oil using supported Fenton catalysts and assisted with ultrasonic energy,” *Petroleum Science*, pp. 1-9, 3 Julho 2019.

Anexos

I. Espectros de RMN do Tpm

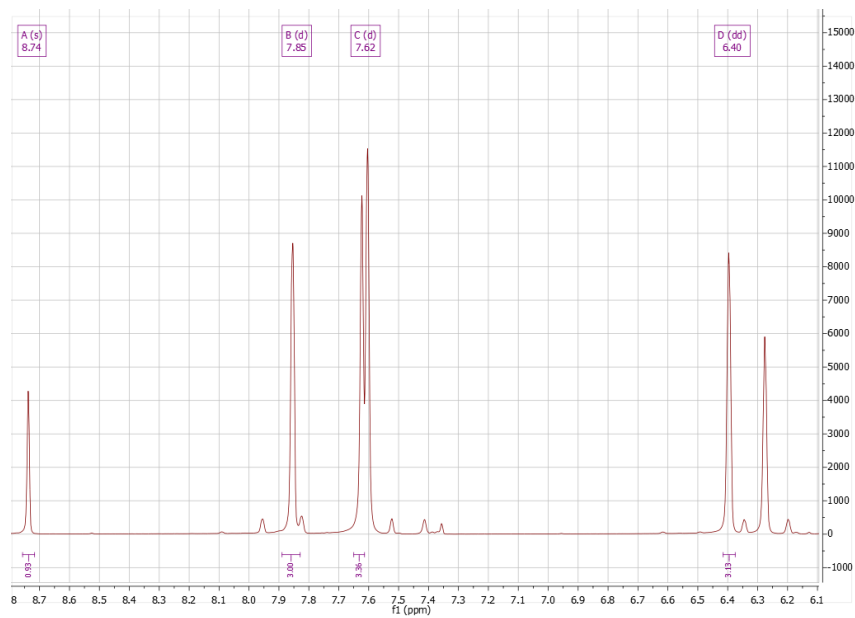


Figura 1.1 – Espectro de RMN de próton do Tpm antes da recristalização

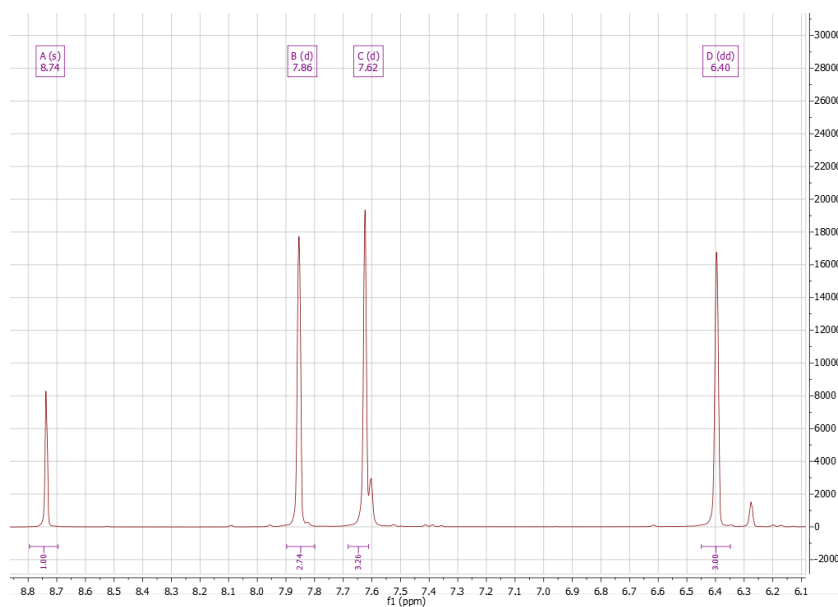


Figura 1.2 - Espectro de RMN de próton do Tpm após recristalização

II. Espectro de RMN de carbono do Tpms

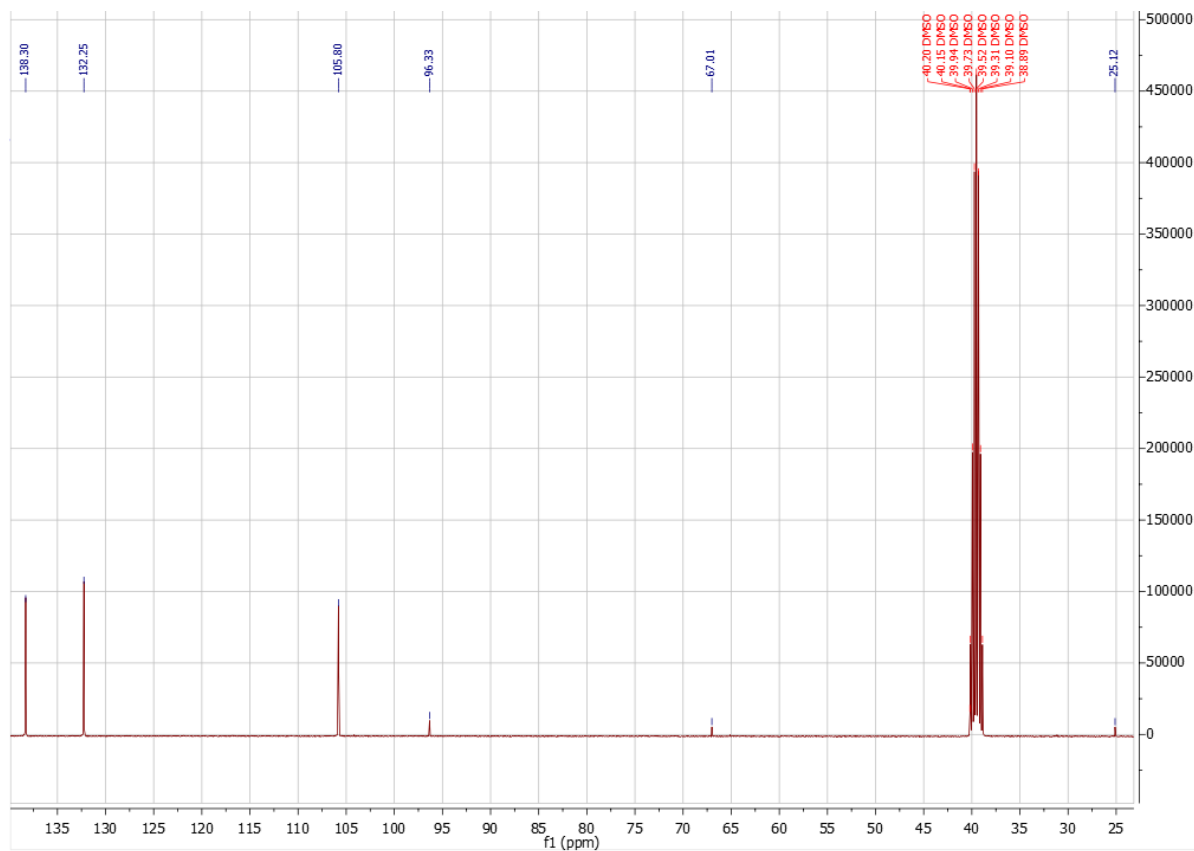


Figura II.1 - Espectro de RMN de carbono do Tpms

III. Espectro de RMN e análise de FTIR do AuTpm

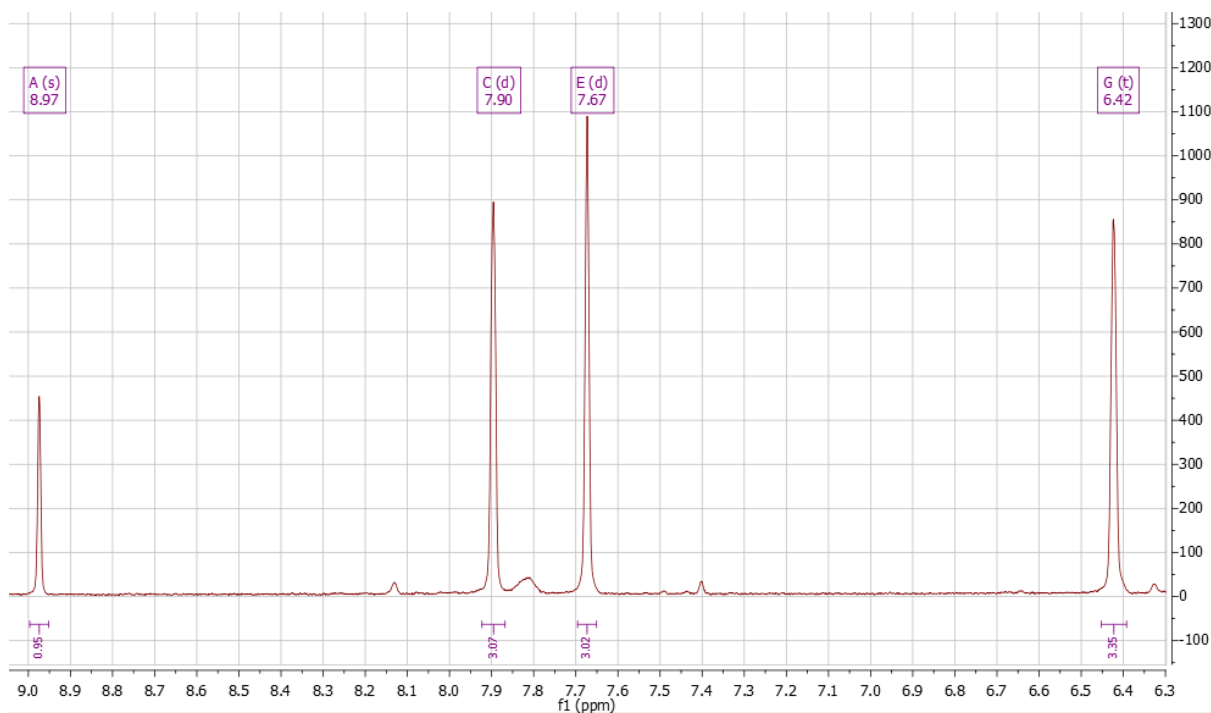


Figura III.1 - Espectro de RMN do próton do AuTpm

A análise de FTIR foi realizada como descrita no artigo. Para o infravermelho foi utilizado o brometo de potássio e para o FAR-IR o iodeto de célio na fabricação da pastilha para análise. Entre os 3200 e os 400 cm^{-1} , observa-se uma banda a 3119 cm^{-1} correspondente vibração CH, a 1611 cm^{-1} a vibração N=C, a 1519 cm^{-1} a vibração C=C e a 1294 cm^{-1} a vibração C-N dos anéis pirazolilo. No comprimento de onda entre ao 400 e os 180 cm^{-1} observa-se uma banda a 354 cm^{-1} correspondente à ligação Au-Cl assimétrica e a 335 cm^{-1} correspondente à ligação Au-Cl simétrica.

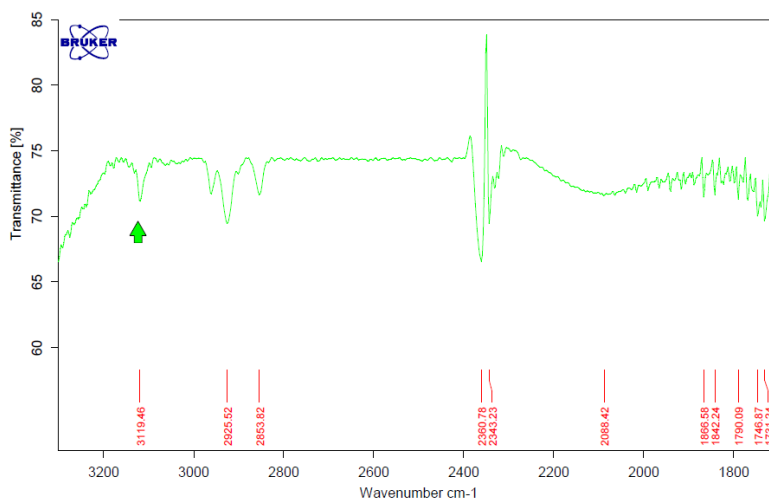


Figura III.2 - Espectro de IV nos comprimentos de onda entre os 3200-1700 cm^{-1}

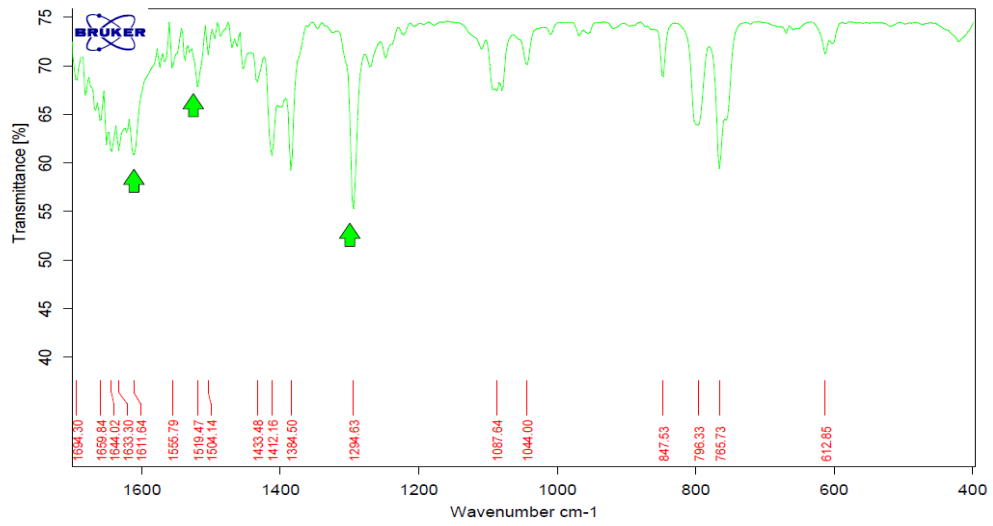


Figura III.3 - Espectro de IV para os comprimentos de onda entre os $1700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

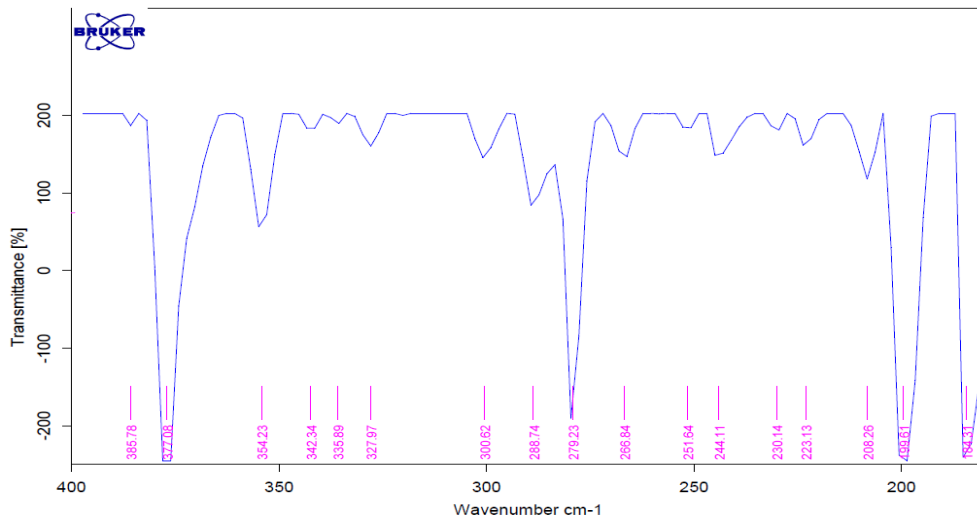


Figura III.4 - Espectro de FAR-IR

IV. Dados Cristalográficos

Tabela 33 - Dados cristalográficos do cristal AuTpmS

Precisão da ligação C-C (Å)	0,0275	
Comprimento de onda	0,71076	
Célula		
A	8,2896(4)	
B	10,8130(6)	
C	34,6191(17)	
Alfa	90	
Beta	90	
Gama	90	
Temperatura (K)	298	
	Calculado	Reportado
Volume	3103,1(3)	3103,1(3)
Grupo no espaço	P 21 21 21	P 21 21 21
Hall Group	P 2ac 2ab	P 2ac 2ab
Formula Química	C10 H9 Au Cl2 N6 O3 S	C10 H9 Au Cl2 N6 O3 S
Massa Molecular	561,16	561,16
Dx (g cm⁻³)	2,402	2,402
Z	8	8
Mu (mm⁻¹)	9,983	9,983
F000	2112,0	2112,0
F000'	2100.72	
h k l max	10,13,43	10,13,43
Nref	6399 [3648]	6363
Tmin	0.230	0.217
Tmax	0.607	0.635
Tmin'	0.102	
Refinamento		
Teta (max)	26,456	
R(refleções)	0,0596 (4897)	
wR2 (refleções)	0,0998 (6363)	
S	1102	
N	416	