



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
COPEQ - Coordenação de Tecnologia em Processos Químicos

Ivan Luis Albrecht

**Vidro borofosfato como substrato ativo para o
crescimento de nanopartículas de óxido de
cobre aplicado na hidroxilação do fenol por
peróxido de hidrogênio**

Toledo

2018

Ivan Luis Albrecht

**Vidro borofosfato como substrato ativo para o
crescimento de nanopartículas de óxido de cobre aplicado
na hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio**

Trabalho apresentado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito básico para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Tecnologia em Processos Químicos
Diretoria de Graduação e Educação Profissional

Orientador: Ricardo Schneider
Coorientador: Guilherme Felipe Lenz

Toledo
2018

Ivan Luis Albrecht

Vidro borofosfato como substrato ativo para o crescimento de nanopartículas de óxido de cobre aplicado na hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio

Trabalho apresentado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito básico para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Trabalho _____.

Professor Ricardo Schneider
Orientador

Professor Giancarlo Botteselle
Unioeste-Toledo

Professor Marcelo Galindo Lahoud
UTFPR-TD

Toledo
2018

Agradecimentos

Ao Professor Ricardo Schneider, agradeço pela orientação, e por tantos conhecimentos transmitidos, pela amizade e incentivo na busca novos conhecimentos. Ao meu co-orientador Guilherme Felipe Lenz, agradeço pela imensa cooperação, amizade, pelas dicas, e por toda dedicação e tempo empregado para realização deste trabalho.

À meus pais, Claudiomiro e Mara que sempre me incentivaram na busca por novas oportunidade.

À minha namorada, Tainá por estar sempre ao meu lado, apoiando e incentivando nos momento de dificuldade, e lógico, por me aturar.

Aos meus amigos do JITEM, Jaque, Tainá, Evandir e Maicon, juntos passamos por muitas dificuldades e alegrias, mas vocês tornaram todos estes momentos especiais.

À UFPR Setor Palotina, por permitirem o uso das instalações e equipamentos (HPLC e ICP-OES) para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da Universidade Federal de Viçosa (UFV) pelas análises de difração de DRX e espectroscopia Raman.

Aos membros da Unioeste do campus Toledo por terem realizado a análise de DTA.

A coordenação e docentes do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR campus Toledo.

À todos que de alguma forma auxiliaram na execução deste trabalho.

À Deus.

Resumo

Desde muito tempo os vidros já apresentam uma variedade de aplicações, que variam de acordo com seu modo de preparo e com sua composição. Vidros borofosfato dopados permitem, por meio do processo *bottom-up*, a formação de nanoestruturas auto-suportadas de cobre. Vidros borofosfato foram produzidos pelo método de fusão-resfriamento, com composição $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$ em razão molar 2, adição de 10 mol% de Al_2O_3 e dopados com 6 mol% de Cu^+ . As nanopartículas (NPs) de cobre foram obtidas pelo tratamento do vidro em atmosfera de H_2 . Em seguida, o tratamento térmico deste material em ar levou a formação de NPs de óxido de cobre. Os vidros borofosfato dopados com 6% de cobre foram caracterizadas por espectroscopia Raman, DRX, composição elementar por ICP-OES e análise térmica diferencial. O vidro borofosfato suportados com as nanopartículas de cobre foram aplicados como catalisadores heterogêneos na hidroxilação de fenol por peróxido de hidrogênio. A partir de parâmetros reacionais como meio reacional, temperatura, tempo de reação, buscou-se avaliar qual a influência destes sobre a conversão do fenol em di-hidroxibenzenos. Resultados indicam uma significativa melhora quanto as conversões do fenol obtidos no início dos estudo, que passaram de 89,6% para 97,0%. Além destes, foram realizados testes de reaproveitamento do catalisador. Inesperadamente com a reutilização do catalisadores os vidros se mostraram cada vez mais eficientes na hidroxilação do fenol. Os resultados observados quanto a hidroxilação do fenol, quando realizadas em meio aquoso são superiores aos reportados na literatura e indicam os materiais vítreos híbridos nanoestruturados como fortes candidatos para obtenção de catalisadores em escala comercial.

Palavras-chave: vidros borofosfato, processo *bottom-up*, nanopartículas de cobre, Hidroxilação do fenol.

Abstract

Since a long time the glasses have a variety of applications, which vary according to their preparation and composition. Doped borophosphate glasses allow, through the bottom-up process, the formation of self-supported copper nanostructures. Borophosphate glasses were produced by the melt cooling method, with $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$ composition in molar ratio 2, addition of 10 mol% Al_2O_3 and doped with 6 mol% Cu^+ . Nanoparticles (NPs) of copper were obtained by annealing glass under an atmosphere of H_2 . Then, the heat treatment of this material in air led to the formation of NPs of copper oxide. The borophosphate glasses doped with 6% copper were characterized by Raman spectroscopy, X-Ray Diffraction, elemental composition by ICP-OES and differential thermal analysis. In addition to these tests were performed to reuse the catalyst. The borophosphate glass supported with copper nanoparticles was applied as heterogeneous catalysts for phenol hydroxylation by hydrogen peroxide. From the reaction parameters as reaction medium, temperature and reaction time, it sought to evaluate the influence of these on the conversion of phenol to dihydroxybenzenes. Results indicate a significant improvement in the conversions of phenol obtained at baseline, from 89.6% to 97.0%. Unexpectedly with the reuse of catalysts the glasses have proven more efficient in phenol hydroxylation. The results observed as to hydroxylation of phenol when carried out in aqueous media are higher than those reported in the literature and indicate the nanostructured hybrid vitreous materials as strong candidates to obtain catalysts on a commercial scale.

Keywords: borophosphate glass, bottom-up process, copper nanoparticles, hydroxylation of phenol

Lista de ilustrações

Figura 1 – Taça de Lycurgus (British Museum - Londres).	14
Figura 2 – Esquema de obtenção de Cu^0 e CuO NPs na superfície de vidros borofosfato.	15
Figura 3 – Grupos estruturais presentes em vidros fosfatos.	17
Figura 4 – Hidroxilação do fenol por H_2O_2 com a formação de (1)Hidroquinona, (2)Benzoquinona e (3)Catecol.	18
Figura 5 – DRX para Cu-vidro borofosfato	27
Figura 6 – Análise térmica diferencial do vidro borofosfato com 10 mol% de Al_2O_3 dopado com diferentes concentrações de ions Cu^+	28
Figura 7 – Temperaturas de cristalização em função da concentração de ions cobre	28
Figura 8 – Espectroscopia Raman do vidro borofosfato com 10 mol% de Al_2O_3 dopado com diferentes concentrações de ions Cu^+	29
Figura 9 – Efeito do tempo de tratamento em atmosfera redutora sobre a reação de hidroxilação do fenol	30
Figura 10 – Efeito do volume de H_2O_2 sobre a reação de hidroxilação do fenol	31
Figura 11 – Efeito da massa de catalisador sobre a reação de hidroxilação do fenol	31
Figura 12 – Utilização de Cu-vidro na hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio	36

Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição total, em mol%, de Al_2O_3 , B_2O_3 , Cu_2O , Na_2O e P_2O_5 experimental para amostras de vidro	26
Tabela 2 – Comparação das diferentes condições, quanto a proporção do agente oxidante, quantidade de catalisador e tempo de tratamento do vidro em atmosfera redutora, aplicadas a hidroxilação do fenol	32
Tabela 3 – Reações de hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio relatadas na literatura, suas condições e resultados, comparadas com a condição aplicadas neste trabalho.	33
Tabela 4 – Reutilização das CuONPs	34

Lista de abreviaturas e siglas

NPs	Nanopartículas
CuNPs	Nanopartículas de cobre
CuONPs	Nanopartículas de óxido de cobre
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de raios-x
ICP-OES	Espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente
CLAE	Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência

Lista de símbolos

min	Minuto
E	Energia
nm	Nanômetro
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de cristalização

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivos	13
1.1.1	Objetivo geral	13
1.1.2	Objetivos específicos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Nanopartículas	14
2.2	Vidros	16
2.3	Catálise	17
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E METODOLOGIAS	20
3.1	Preparação do vidros e obtenção de nanopartículas	20
3.2	Caracterização	20
3.2.1	Composição elementar por ICP-OES	20
3.2.2	Difração de raios-X DRX	21
3.2.3	Espectroscopia Raman	22
3.2.4	Análise Térmica	22
3.3	Hidroxilação do fenol empregando H₂O₂	23
3.4	Quantificação por Cromatografia à Líquido de Alta Eficiência	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Caracterização do vidro	26
4.1.1	Composição do vidro	26
4.1.2	DRX	26
4.1.3	Análise Térmica	27
4.1.4	Ramam	28
4.2	Hidroxilação catalítica do Fenol	29
4.2.0.1	Reutilização das CuONPs	34
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
	APÊNDICE A – CUNPS NA HIDROXILAÇÃO DO FENOL	36
	REFERÊNCIAS	37

1 Introdução

Com o decorrer dos anos os estudos envolvendo nanopartículas apresentaram importantes avanços tecnológicos, principalmente pelas aplicações em catálise, óptica, biológicas, medicinais e no desenvolvimento de nanomateriais e nanocomponentes.(1) (2) (3) (4) (5)

Os processos catalíticos vem sendo constantemente otimizados, pois apresentam grande importância devido a sua aplicação industrial, como geração de energia e meio ambiente. Referente a isso busca-se o desenvolvimento de novos materiais que sejam mais eficientes quanto as reações catalíticas e estáveis quanto a diferentes meios reacionais.(6) (7)

Particularmente, nanomateriais são descritos na literatura como catalisadores em alternativa a metais nobres, como paládio, platina e ouro, que apresentam altas atividades catalíticas, entretanto o elevado custo e a disponibilidade limitada destes elementos têm levado a busca por catalisadores alternativos para reduzir, ou até mesmo substituir, os metais nobres por metais de transição "não nobres", como prata, cobre, níquel e cobalto, pois apresentam um menor custo e muitas vezes se ajustam a condições reacionais mais brandas, como em processos de redução, hidrogenação e oxidação.(8) (9) O emprego de materiais nanoestruturados chama a atenção pela suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, além de que na catálise, a forma das estruturas podem influenciar tanto na sua atividade quanto na sua seletividade.(6) (9)

Métodos como o de impregnação úmida, coprecipitação, deposição-precipitação, métodos físicos como ablação por laser, sonoquímica e microondas são geralmente usados para imobilização de nanomateriais em substratos.(1) Além destas, existe a possibilidade da obtenção de nanopartículas (NPs) auto-suportadas através do processo *bottom-up* (de "baixo-para-cima") onde o vidro dopado com o metal de interesse é submetido à tratamento térmico em atmosfera redutora de gás hidrogênio, promovendo assim a migração dos íons para a superfície.(10) (11)

Vidros borofosfato vêm se mostrando eficientes para o crescimento de nanopartículas metálicas auto-suportadas através do processo *bottom-up*.(1) (10) (12) (13) Neste sentido, foram utilizados vidros borofosfatos, dopados com íons Cu^+ , que após o tratamento apresentam a formação de nanopartículas de cobre e/ou seus respectivos óxidos.

Os substratos vítreos com nanopartículas de cobre suportadas serão aplicados na hidroxilação do fenol objetivando elevadas conversões e seletividade aos produtos formados. Por meio da hidroxilação do fenol utilizando H_2O_2 , se tem como produtos o catecol, hidroquinona e benzoquinona. A hidroquinona é utilizada industrialmente como

agente redutor, antioxidante, inibidor de polimerização e intermediário de síntese de outras substâncias, além de ser muito utilizado no clareamento de pele. O catecol é um importante intermediário farmacêutico para a preparação de berberina, isoproterenol e outras drogas. Com a oxidação do catecol e da hidroquinona são obtidas as quinonas, substâncias com propriedades antimicrobianas e farmacológicas como antissépticos tópicos. (14) (15)

O método de obtenção de NPs auto-suportadas pelo processo *bottom-up* é simples, pois permite o ajuste das nanopartículas pelo tipo de tratamento (reduzidor e/ou oxidante), além de permitir o controle da forma e tamanho das mesmas pelo tempo e temperatura de tratamento.(9)

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Produzir vidro borofosfato dopado com cobre e utilizá-lo como substrato ativo para o crescimento de nanopartículas de óxido de cobre, aplicando-o na hidroxilação catalítica do fenol pelo peróxido de hidrogênio.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir vidros borofosfatos dopados com cobre, induzir o crescimento de nanopartículas de cobre por meio do tratamento térmico em atmosfera de H_2 e posteriormente oxidá-las em ar;
- Caracterizar o vidro e as nanopartículas por DRX, Raman, ICP-OES, e análise térmica;
- Aplicar o vidro contendo nanopartículas de óxido de cobre como catalisador na hidroxilação do fenol pelo H_2O_2 variando as condições reacionais a fim de obter melhores condições reacionais com conversões satisfatórias para utilização em processos catalíticos.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Nanopartículas

No século IV d.C, fabricantes de cristais romanos já produziam vidros contendo partículas de metais em escala nanométrica. Um artefato desta época é a taça de Lycurgus, que apresenta sua cor de esverdeado para avermelhado quando uma fonte de luz é colocada em seu interior, onde este efeito é provocado pelas nanopartículas de prata e ouro presentes no vidro utilizado para a sua construção.(16)

Figura 1 – Taça de Lycurgus (British Museum - Londres).



Fonte: British Museum

Uma das definições para a nanociência é o estudo das propriedades da matéria que apresentam, pelo menos, uma das dimensões entre 1 e 100 nanômetros (nm) (10^{-9} m = 1 nm). Por apresentar estas dimensões acabam se tornando muito atrativas, pois nesta faixa de tamanho, as propriedades físicas e químicas das nanopartículas mudam em comparação com as propriedades do material correspondente em escala macroscópica, além de proporcionar ao mesmo uma alta razão superfície/volume.(6) (9) (7) (17) (18) A nanotecnologia apresenta um grande potencial para aplicações eletrônica, comunicações ópticas e sistemas biológicos, utilizando nanosensores que permitem medir, monitorar e buscar e neutralizar patógenos, isso devido a suas propriedades físicas.(18)

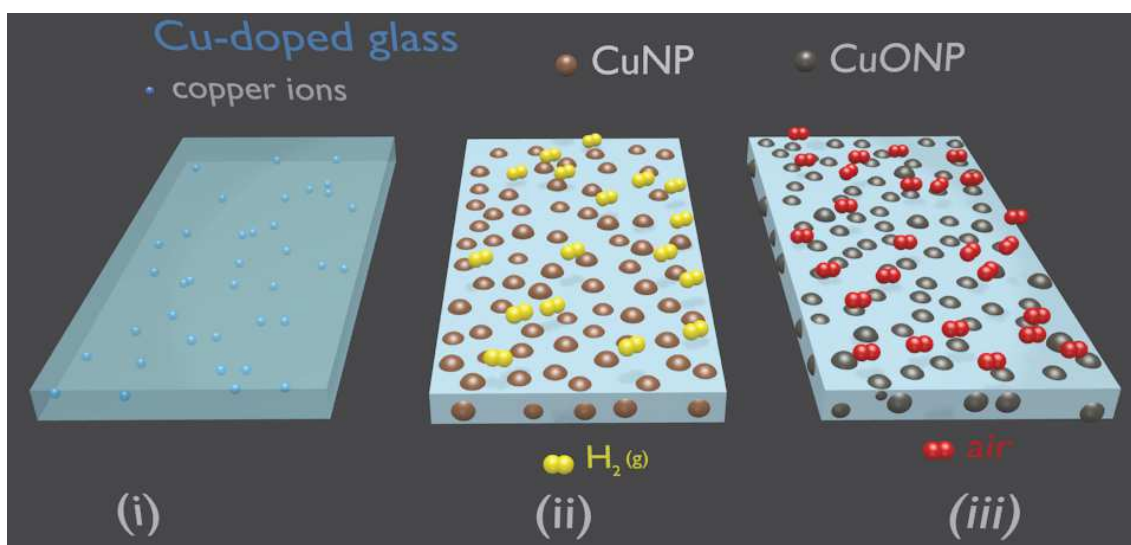
As pesquisas com nanopartículas metálicas têm como pioneiro o trabalho de Michael Faraday no século XIX, que estudou as propriedades óticas de filmes finos preparados com soluções de nanopartículas de ouro. Posteriormente vários estudos científicos foram

publicados em síntese, modificação e propriedades das nanopartículas, utilizando grandes diversidades de condições e meios experimentais.(19)

Em geral, as NPs podem ser classificadas de acordo com sua composição química e propriedades, podendo ser produzidas através de várias metodologias experimentais que podem ser agrupadas em *top-down* (de "cima - para - baixo") e *bottom-up* (de "baixo - para - cima"). As abordagens *top-down* são definidas como aquelas pelas quais as nanopartículas são diretamente geradas a partir de materiais com dimensões macroscópicas ou microscópicas, que são utilizados como suporte através de várias técnicas de distribuição. A maioria das estratégias *top-down* envolve métodos físicos como trituração, atrito e litografia, mas suas aplicações são limitadas pelo alto custo dos equipamentos de laboratório. Neste sentido, os processos *bottom-up*, apresentam baixo custo, apresentando-se como uma alternativas viáveis para a fabricação de nanoestruturas. Este processo envolve componentes moleculares/atômicos como materiais de partida através de reações químicas, nucleação e processos de crescimento para a obtenção de nanomateriais.(9) (18) (20)

Schneider et al.(10), utilizando o processo *bottom-up*, obtiveram nanopartículas de prata dopando o vidro fosfato, que foi submetido a tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 . Isto induz a migração dos íons Ag^+ para a superfície do material, com a formação de nanopartículas metálicas. De acordo com o tempo e temperatura empregados, seriam obtidas desde estruturas isoladas até filmes contínuos sobre a superfície vítrea. Semelhantemente Lenz et al.(1) descreveram a síntese de NPs de CuO auto-suportadas em vidros borofosfato pela oxidação das NPs de Cu^0 em ar.

Figura 2 – Esquema de obtenção de Cu^0 e CuO NPs na superfície de vidros borofosfato.



Fonte: Lenz et al.(1)

A Figura 2 faz a representação esquemática do processo *bottom-up* para o crescimento de nanopartículas de cobre e/ou óxido de cobre. Seguindo o processo descrito, os íons Cu^{2+} fazem parte da constituição da rede vítrea (Figura 2 (i)). Os íons de cobre da matriz

de vidro migram para a superfície através da interação com as moléculas de hidrogênio, onde ocorre a redução até Cu^0 . Caso o tempo de recozimento seja maior, é formado um nanofilme à base de cobre, formados por nucleação, e quanto maior for a temperatura de recozimento menores serão os tempos de necessários para desenvolver as nanopartículas de cobre (Figura 2 (ii)). As nanopartículas de cobre metálicas (CuNPs) obtidas podem ser oxidadas para formar nanopartículas de óxido de cobre suportadas (CuONPs) quando recozidas sob atmosfera oxidativa (ar) (Figura 2 (iii)). Portanto, os vidros borofosfato atuam como um meio ativo eficiente para síntese de suporte de nanopartículas à base de cobre.(1) (9) (10) (21)

2.2 Vidros

Sugere-se utilizar o termo “vidro” para materiais não-cristalinos que apresentem uma transição vítrea. Entretanto são várias as definições para vidros, mas nenhuma perfeita, sendo que algumas dependem inclusive da aplicação em que o mesmo é usado. Pode-se dizer ainda que qualquer material fundido e resfriado respeitando uma taxa crítica de resfriamento pode vitrificar, conseqüentemente abrindo um grande leque de variedades de características e possíveis aplicações que podem ser encontradas, tornando-se difícil formar uma definição geral para vidros.(22). Apenas os materiais amorfos (não-cristalinos) que apresentem uma (T_g) são considerados vidros. Está se trata de uma temperatura abaixo da qual as propriedades físicas do material amorfo se comportam como as de um vidro, e acima da qual as propriedades são próximas às do estado líquido, momento em que o material passa a apresentar certa maleabilidade.(22)

Os vidros podem ser constituídos de diferentes formas, enquanto suas propriedades físicas e químicas podem ser ajustadas tanto pelo seu modo de preparo como sua composição. A característica de um vidro pode variar de inúmeras maneiras, como por exemplo, a condutividade dos vidros eletrólitos pode ser controlada pela dopagem com sais de haleto.(23)

Vidros silicatos não são compostos por moléculas discretas, mas sim por redes conectadas tridimensionalmente, no qual um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, sendo que estes se dispõem espacialmente, formando um tetraedro. Os tetraedros de sílica estão ligados pelos vértices, através do compartilhamento de um átomo de oxigênio, por dois átomos de silício. Todos os quatro átomos de oxigênio de um tetraedro podem ser compartilhados com quatro outros tetraedros formando uma rede tridimensional.(24)

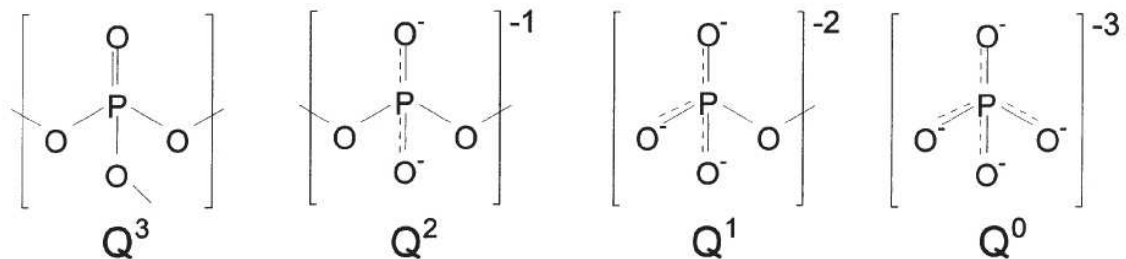
Diferentes elementos podem substituir o silício, sendo estes chamados "formadores de rede". A maioria dos cátions mono e bivalentes não entram na rede, mas formam ligações iônicas com oxigênios não pontantes e são chamados "modificadores de rede". Alternativamente, óxidos de boro B_2O_3 , germânio GeO_2 e fósforo P_2O_5 podem ser

empregados com a finalidade de conectar-se a rede de SiO_4^{4-} para os quais dá-se o nome de intermediários. (25) (9)

Mais recentemente, os vidros de fosfato têm tido um grande destaque, pois apresentam uma grande variedade de aplicações especiais, pois possuem características biomédicas, total transparência na região ultravioleta em meados do infravermelho e também por possuírem alta capacidade de hospedar diferentes íons, além de poderem ser obtidos à temperaturas inferiores a $1200\text{ }^\circ\text{C}$.(10) (21) (26)

Os vidros fosfato apresentam quatro possíveis tipos de estruturas tetraédricas que podem ser classificadas de acordo com o número de oxigênios ligados e não ligados como ilustrado na Figura 3.(9)

Figura 3 – Grupos estruturais presentes em vidros fosfatos.



Fonte: Brow(26)

Quando à esses vidros são adicionados modificadores os grupos fosfato e as sua estrutura tetraédrica são afetados. A adição de B_2O_3 à uma rede de fosfato permite obter uma melhora quanto a estabilidade química, bem como em relação às propriedades térmicas e mecânicas do vidro fosfato puro. Com a adição do B_2O_3 ao vidro fosfato, ou vice-versa, é obtido o vidro borofosfato, em que as ligações P-O-P entre grupos fosfato dão lugar a formação de ligações do tipo P-O-B pela conexão com os grupos borato. (9) (27)

2.3 Catálise

Catalisadores são substâncias que aumentam as taxas de reação, atuam diminuindo a energia de ativação da reação, buscando em sua maioria, seletividade com altos rendimento aliados a baixo consumo de energia, além de buscar a simplificação dos processos.(28) (29)

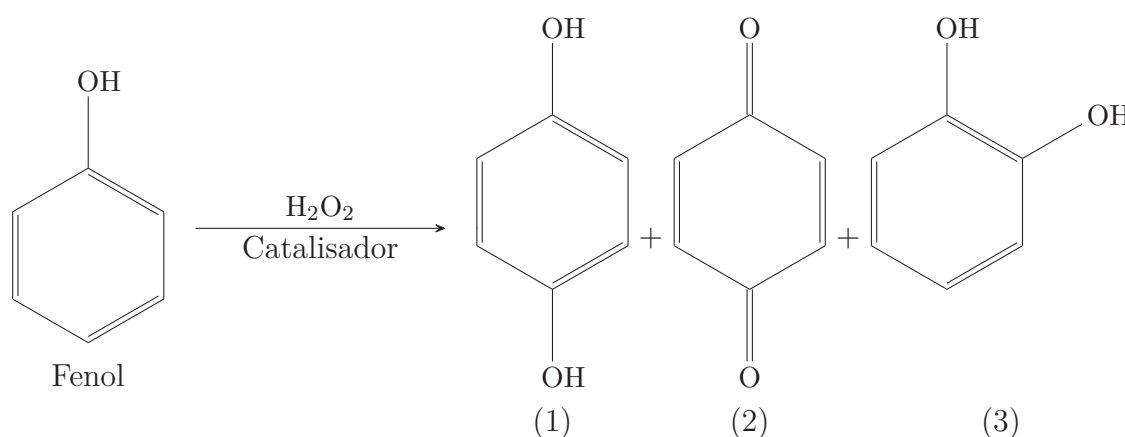
Os processos catalíticos são de grande importância devido a suas aplicações industriais, entre elas geração de energia, processos ambientais e para o desenvolvimento de novos materiais.(9) Em 1836, Berzelius conceituou catálise como o processo onde pequenas quantidades de substâncias resultavam em transformações químicas sem serem consumidas pelas reações.(30)

A catálise considera fatores como temperatura, pressão, tempo de contato e composição para controlar a velocidade das reações. Podemos classificar a catálise em dois grandes grupos com relação às fases presentes, i) catálise homogênea, é aquela que o catalisador está na mesma fase que o meio reacional, ii) catálise heterogênea, quando o catalisador está em uma fase diferente que a do meio reacional.(30) Quanto a isso se tem grandes vantagens de se utilizar a catálise heterogênea com nanopartículas suportadas em um sólido, pois conferem uma alta razão superfície/volume enquanto sua morfologia - tamanho e forma - influenciam tanto a sua atividade quanto a sua seletividade, além do meio heterogêneo permitir a separação do catalisador e do produto, e fácil regeneração. (9) (30) (6) (7)

As nanopartículas possuem várias morfologias diferentes, tais como esféricas, cilíndricas, fios, plaquetas, tubos, influenciando tanto a sua atividade quanto em sua seletividade, permitindo que muitas reações se processe em condições mais brandas do que as tradicionalmente aplicadas.(9) (6) (7) (17) (18)

O cobre é um metal de transição e pode promover e sofrer uma variedade de reações devido aos estados de oxidação, encontrando-se muitas aplicações em nanotecnologia, como transformações orgânicas catalíticas, eletrocatalise e fotocatalise. A utilização de CuNPs como catalisadores são particularmente atraente por este ser um metal de baixo custo e de abundância natural, além de seu ponto de ebulição elevado tornando o próprio para a utilização destes em reações químicas a altas temperaturas e pressões. No entanto, o uso de CuNPs é restrito pela instabilidade frente a condições atmosféricas, o que o torna propenso à oxidação. Devido a sua instabilidade ao oxigênio e água, a viabilidade do processo tende a utilização de NPs com base em óxidos de cobre.(31)

Figura 4 – Hidroxilação do fenol por H_2O_2 com a formação de (1)Hidroquinona, (2)Benzoquinona e (3)Catecol.



Com relação a catálise, o anel aromático do fenol é geralmente suscetível a substituições eletrofílicas. Da mesma forma, o fenol altamente suscetível à oxidação especialmente por radicais hidroxila. O primeiro passo da reação corresponde à hidroxilação do anel aromático, pelo mecanismo de abstração do hidrogênio por reação radicalar, no qual o

fenol é hidroxilado a dihidroxibenzenos.(32) A hidroxilação de fenol catalisada por íons cobre na presença de peróxio de hidrogênio ocorre conforme as reações 2.1 e 2.2. Com isso, o fenol pode ser convertido aos produtos elencados na Figura 2.3: hidroquinona (1) e catecol (3). A hidroquinona (1) pode ainda sofrer oxidação e formar benzoquinonas (2).



3 Fundamentos teóricos e metodologias

3.1 Preparação do vidros e obtenção de nanopartículas

Os vidros borofosfato foram obtidos a partir de mistura de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$ em razão molar 2, 10 mol% de Al_2O_3 e dopado com 3,0 mol% de Cu_2O . A mistura destes componentes foi homogeneizada em um almofariz de ágata e transferida para um cadinho de Pt / Au tampado, em seguida fundida em forno resistivo pré-aquecido a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora.

Após resfriamento do vidro a temperatura ambiente, as amostras foram trituradas e classificadas por peneiramento em granulometria de 250 a 325 mesh, com o objetivo de padronizar o tamanho da partícula de vidro.

As nanopartículas de Cu^0 foram formadas por meio de tratamento térmico do pó de vidro com um fluxo constante (100 mL / min) de hidrogênio de elevada pureza (99,999%) a uma temperatura de $430\text{ }^\circ\text{C}$, por um tempo pré determinado. Posteriormente, o material passou por um tratamento térmico em ar a $400\text{ }^\circ\text{C}$, a fim de proporcionar a oxidação do cobre metálico, formando as CuONPs.(21) (10)

3.2 Caracterização

3.2.1 Composição elementar por ICP-OES

Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, do inglês Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) é uma técnica que utiliza principalmente o plasma de argônio indutivamente acoplado. Baseia-se na colisão entre o átomo de argônio e os elétrons, ocorrendo a conversão dos componentes de uma amostra nos seus respectivos átomos/íons elementares, dando origem a um plasma estável. O plasma é extremamente quente, podendo se aproximar de $10000\text{ }^\circ\text{C}$, uma fração dos elétrons são excitados para estados de mais alta energia, quando estes retornam ao seu estado fundamental, a energia é liberada como luz (fótons). Cada elemento possui um espectro de emissão em comprimento de onda característico, que é identificado pelo espectrômetro e convertido em sinal analítico, que permite o cálculo de concentração.(33)

Neste trabalho, foram determinadas as concentrações totais de Al B Na e P nos vidros borofosfato. As amostras foram preparadas solubilizando aproximadamente 100 mg o vidro em 10 mL de HNO_3 2% e o volume ajustado para 50 mL com água purificada. Em seguida, a solução resultante foi diluída 50 vezes em HNO_3 1%. A determinação foi

realizada em um espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) marca *Thermo Scientific*, modelo *iCAP 6000 Series*. As análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Setor Palotina. Comprimentos de onda para quantificação: Al 394,401 nm; B 249,678 nm; Cu 324,754 nm; Na 589,592 nm e P 185,942 nm.(9)

3.2.2 Difração de raios-X DRX

A difração de raios-x é uma técnica utilizada para a investigação da estrutura de materiais sólidos cristalinos e policristalinos. Pode ser considerada uma “impressão digital” do material, pois permite a determinação de sua estrutura cristalina, fases, textura, tamanho médio de grãos, tensão, descrever a posição dos átomos e íons em compostos moleculares e iônicos, além de detalhar comprimentos de ligações, ângulos e posições relativas dos átomos em sua cela unitária.(9)(34)(22)

No método de difração de raios-X de pó, um feixe monocromático de raios-X, que possuem um comprimento de onda na faixa de 0,1 nm, atinge a amostra finamente pulverizada a um ângulo θ . Estes raios-X são espalhados, parte da radiação é espalhada pela camada de átomos, e a fração não espalhada penetra na segunda, terceira, e nas seguintes camadas. O efeito acumulativo destes centros de espalhamento resulta na difração do feixe.(9)(22)(35)

A amplitude resultante da onda espalhada é a soma das ondas, quando as amplitudes de um grande número de ondas interferem construtivamente temos a manifestação da difração, caso contrário, haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal de raios-X.(9)(36)

Para que isso ocorra devemos ter a condição da equação de Bragg 3.1 satisfeita. Considerando que os feixes de radiação incidente e difratado sobre um conjunto de planos cristalinos são sempre coplanares, com uma distância interplanar d , e que o ângulo de incidência é sempre 2θ , os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração com comprimento de onda λ de mesma ordem e magnitude da distância entre os planos de espalhamentos.(9)(36)

$$2d \sin\theta = \lambda n \quad (3.1)$$

Neste trabalho, foi avaliado o vidro borofosfato, 10 mol% Al_2O_3 e dopado com 6 mol% Cu^{2+} , tratados termicamente por 60 minutos à 430 °C em atmosfera redutora (H_2), seguida de oxidação por 30 minutos à 430 °C em ar. As análises de difração de raios-x foram realizadas na Universidade Federal de Viçosa (UFV, Viçosa, Minas Gerais), para amostras de vidro em pó, utilizando difratômetro marca *Bruker* modelo *D8 Discover*, equipado com radiação Cu K_α ($\lambda = 1,5418442 \text{ \AA}$).

3.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento. Quando um feixe de luz monocromático atinge um determinado material, ocorre uma interação entre os fótons dessa luz e as vibrações da rede, gerando o espalhamento de luz, ocorrendo a perturbação da nuvem eletrônica da molécula, gerando um processo de excitação. A radiação espalhada, observada a 90° em relação ao feixe incidente, pode ser classificada em três tipos: Rayleigh (elástico), Stokes e Anti-Stokes (inelástico).⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾

Grande parte da radiação espalhada (E) tem a mesma frequência da luz incidente (E'), o fenômeno é do tipo elástico, pois ocorre sem mudança de energia e é denominado espalhamento Rayleigh. Caso o espalhamento detectado possua energia diferente da luz incidente, ocorre um fenômeno inelástico conhecido como espalhamento Raman. Quando a frequência da luz incidente for de menor nível em relação ao espalhamento de luz (E>E') o efeito é conhecido como espalhamento Raman Stokes. Quando a frequência do espalhamento da luz for maior que a luz incidente (E<E') o efeito é conhecido como espalhamento Raman Anti-Stokes.⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾

Nas moléculas, a região espectral onde as transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos, podendo eles serem eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Dentre os principais objetivos da técnica estão a determinação dos níveis de energia vibracional, além da possibilidade de se obter informações sobre a estrutura molecular e as ligações químicas presentes. ⁽³⁷⁾

Neste trabalho, foi avaliado o vidro borofosfato, 10 mol% Al₂O₃ sem tratamento térmico dopada com 3, 6, 9 e 12% de íons de cobre. A análise de espectroscopia Raman foi realizada na Universidade Federal de Viçosa (Viçosa, Minas Gerais), em um equipamento micro-Raman marca *Renishaw* modelo *InVia*, dotado de uma fonte de excitação em 514,5 nm, a câmera utilizada para a espectroscopia foi operada em temperatura ambiente.

3.2.4 Análise Térmica

A DTA (Análise Térmica Diferencial) é uma técnica experimental extremamente útil para estudar vidros. A análise térmica é utilizada para a caracterização de amostras cristalinas e amorfas, além da ampla gama de aplicações, podendo ser utilizada em materiais orgânicos e inorgânicos, compósitos, polímeros, entre outros. A DTA determina continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra (objeto de estudo) e de um material de referência termicamente inerte, por meio de um aquecimento ou resfriamento linear em um forno elétrico. Por meio da diferença entre os valores obtidos é possível com a construção de um gráfico identificar se a reação é endotérmica (picos negativos) e exotérmicas (picos positivos). Mudanças na linha de base do gráfico são associadas a

transições de segunda ordem, como a transição vítrea. Picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão como também à reações de decomposição ou dissociação. Picos exotérmicos são associados a mudanças de fase cristalina.(40)(38)(41) Além disso as análises térmicas são realizadas para determinar as temperaturas características das amostras, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) à partir das curvas obtidas.(40)(38)

As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná Campus Toledo em um equipamento de Termogravimetria Derivada (DTG), da marca Perkin-Elmer, modelo *STA-6000*. As condições operacionais foram: aquecimento controlado de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de N₂ (pureza 99,999%) com fluxo contínuo de 50 mL.min⁻¹, utilizando painéis de Pt sem tampa.

3.3 Hidroxilação do fenol empregando H₂O₂

A partir das condições aplicadas ao vidro, descritas no item 3.1, foram avaliados quanto a efetividade catalítica do processo, os tempos de tratamento do vidro borofosfato dopado com cobre, as proporções do agente oxidante (H₂O₂, 30%), em relação ao reagente bem como a massa de catalisador. As reações foram realizadas em balões de fundo redondo de 50 mL, aquecidos à 50 °C por banho-maria em chapas de aquecimento com agitação magnética. Assim como Naikoo (42) para base do meio reacional foram utilizados 17,5 mL de água ultra-pura.

Para determinação da melhor condição reacional, foram avaliados os seguintes parâmetros:

- Tempos de tratamento: os tempos de exposição do vidro à atmosfera redutora (H₂) foram de 15, 30 e 45 minutos a 430 °C, com posterior tratamento a 400 °C por 60 minutos em ar.
- Razão fenol:H₂O₂: foram testadas as razões molares entre agente oxidante H₂O₂ e fenol, 1:1, 1:4, 1:7 e 1:10, tendo como base 100 mg (1,06 mmol) de fenol.
- Massa de catalisador: Foram avaliadas as quantidades de 25, 50, 75 e 100 mg de catalisador para reação.

Foram realizados testes de reutilização do catalisador empregando a condição reacional ideal com duração de uma hora. Após a primeira utilização do catalisador, este foi separado por centrifugação, lavado 3 vezes com água, sendo novamente separado por centrifugação entre estas etapas, seguida de uma última lavagem em etanol para facilitar a secagem. Por fim o pó foi seco à 90 °C por 30 minutos.

O procedimento analítico consiste na coleta de alíquotas de 180 μL da mistura no tempo inicial (antes da adição do catalisador e do H_2O_2) e em tempos pré-determinados da reação. Estas alíquotas foram diluídas em balões de 10 mL, completando o volume do balão com uma mistura metanol/água 50% (v/v), acidificada com 0,01% (v/v) de ácido fosfórico.

3.4 Quantificação por Cromatografia à Líquido de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), é uma técnica que permite a separação, identificação e determinação de compostos em uma mistura complexa, sendo muito utilizada em laboratórios químicos, farmacêuticos e bioquímicos. A CLAE baseia-se na separação por absorção, a amostra é transportada e eluída sob alta pressão através de um sólido (fase estacionária) imiscível e fixa, gerando competição pelos sítios ativos.

A sílica é um material preferido para a preparação das fases estacionárias para CLAE de fase reversa (CLAE-FR), sendo mecanicamente estável e pode ser facilmente modificada, além de se ter um vasto conhecimento de suas propriedades. Sistemas de CLAE-FR consistem de uma fase estacionária de menor polaridade e uma fase móvel de maior polaridade. Estas permitem uso de fases móveis menos tóxicas e de menor custo, como metanol e água; maior rapidez em análises e boa reprodutibilidade dos tempos de retenção. Além disso, são muito aplicadas à separação de solutos de diferentes polaridades, massas molares e funcionalidades químicas. Nesta técnica os grupos polares terão pouca afinidade com essa superfície, conseqüentemente não serão retidas, enquanto que grupos funcionais apolares serão fortemente retidas, deslocando-se mais lentamente pela coluna, sendo possível as separações dos compostos pelos diferentes tempos de eluição, podendo ser analisado qualitativamente e quantitativamente em alto nível de exatidão e precisão (superiores a $\pm 5\%$) em uma escala de tempo muito pequena, com alta resolução, eficiência e detectabilidade.(43)(35)(44) (45)

Na CLAE a fase móvel desempenha um papel importante, pois exerce duas funções, a de arrastar os componentes da amostra através do sistema cromatográfico e de participar do processo de separação. Quanto mais forte for a interação entre a fase móvel e a fase estacionária, menor será a absorção do soluto e vice-versa.(45) (39)

As quantificações foram baseadas na reportada por Naikoo(42). As análises serão realizadas na Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina, por um Cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca Thermo Scientific modelo Ultimate 3000 com detecção por arranjo de fotodiodos (DAD). (39) As condições cromatográficas empregadas na quantificação foram:

- i) Fase móvel H_3PO_4 0,01% em água purificada + metanol na proporção 50:50

- ii) Vazão de fase móvel de 1 mL/min;
- iii) Coluna: fase estacionária octadecilsilano (C18), comprimento 25 cm, diâmetro 4,6 mm e tamanho de poro 5 μm , permite a separação de misturas moderadamente polares;
- iv) Comprimento de onda de quantificação: 276 nm;
- v) Volume de injeção: 10 μL .

Os cálculos de conversão e rendimento do catecol, resorcinol e hidroquinona foram efetuados considerando o número de mols (n) de Fenol e dos dihidroxifenóis determinados via cromatografia a líquida. A conversão (C) do Fenol, em(%), foi determinada seguindo a fórmula 3.2. Os rendimentos dos dihidroxifenóis foram determinados utilizando as equações 3.3. Os valores de n teóricos para estes compostos são equivalentes ao $n_{\text{Fenol}(Inicial)}$ (9).

$$C_{(Fenol)}\% = \frac{n_{Fenol(Inicial)} - n_{Fenol(Final)}}{n_{Fenol(Inicial)}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$R_{(Dihidroxi\ fenol)}\% = \frac{n_{Dihidroxi\ fenol(Tempo)}}{n_{Dihidroxi\ fenol(Teórico)}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do vidro

4.1.1 Composição do vidro

A fim de analisar quantitativamente a composição real do vidro borofosfato, quanto a Al, B, Na, P, e Cu, foi utilizada a técnica de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição total, em mol%, de Al_2O_3 , B_2O_3 , Cu_2O , Na_2O e P_2O_5 experimental para amostras de vidro

Amostra (Cu %)	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	P_2O_5	Cu_2O
0	10,2	17,8	34,9	37,0	0,0
3	10,2	17,6	34,1	36,4	1,7
6	10,2	17,2	33,5	35,6	3,5
9	10,2	16,9	32,8	35,0	5,1
12	10,2	16,5	32,2	34,4	6,7

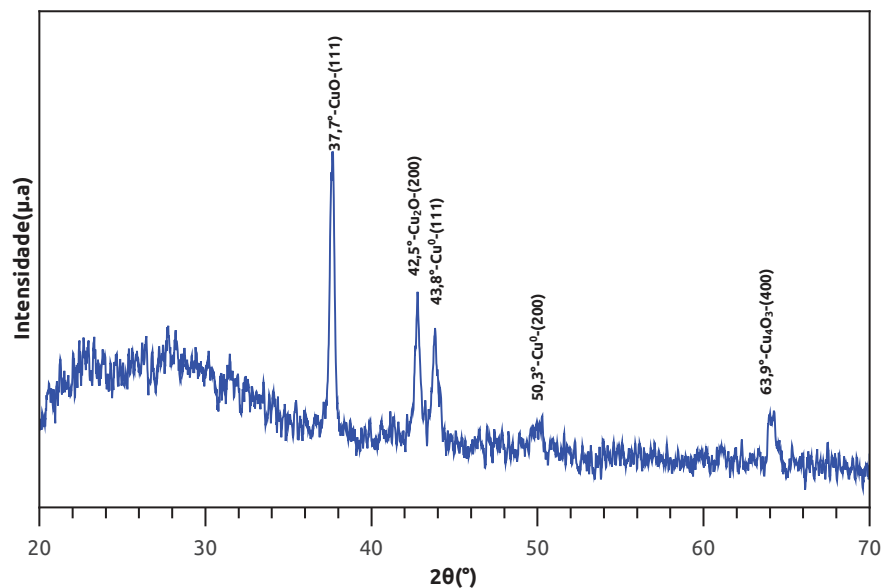
Com a Tabela 1 pode-se perceber que ocorre a redução dos teores de Na, P e B, de forma proporcional à adição de cobre, enquanto que os teores de Al permanecem os mesmos, este efeito é esperado devido a composição do vidro ser baseada em uma concentração fixa de 10 mol% de Al_2O_3 e a composição de B e P, conseqüentemente Na, ser baseado em uma razão.

4.1.2 DRX

Com o objetivo de identificar a estrutura cristalográfica, os vidros borofosfatos foram analisados por difração de raios-x de pó. Na Figura 5 temos o padrão de raios-X para o pó do vidro borofosfato com 10 mol% de Al_2O_3 dopado com 6 mol% de íons cobre.

O vidro tratado em atmosfera redutora (H_2) para formação das CuNPs são submetidas ao tratamento térmico em atmosfera oxidante á 430°C, sendo formadas as CuONPs, confirmado pelo surgimento dos picos em 37,7° corresponde ao plano cristalino do CuO (111) (JCPDS n° 80-1917). Entretanto, mesmo após o tratamento térmico em ar ainda existem picos traços de cobre metálico, correspondente a 43,8° (111) e 50,3° (200) (JCPDS n° 04-0836), da camada de filme metálico formado pelo tratamento em atmosfera redutora (H_2). (9)(34)(46) O pico em 42,5° é referente ao plano cristalográfico (200) característico de Cu_2O com estrutura cúbica (JCPDS n°.05-0667). (47) De acordo com Volanti (48), na redução do CuO a Cu podem ser formados até dois intermediários ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_4\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$),

Figura 5 – DRX para Cu-vidro borofosfato



DRX para o vidro borofosfato, 10 mol% Al_2O_3 e dopado com 6 mol% Cu^+ , tratados termicamente por 60 minutos a $430\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera redutora (H_2), seguida de oxidação por 30 minutos a $430\text{ }^\circ\text{C}$ em ar

a presença do primeiro intermediário é confirmado pelo pico em $63,9^\circ$ (400) (JCPDS N° 03-0879). Tais resultados demonstram que com o tempo (30 min) de tratamento térmico em ar não proporcionou a completa oxidação das CuNPs a CuONPs, uma vez que são observadas estruturas cristalinas das 4 espécies, CuO , Cu_4O_3 , Cu_2O e Cu_0 .

4.1.3 Análise Térmica

Por meio da análise térmica diferencial foi possível a identificação e determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de cristalização (T_c). Por meio da Figura 6 a (T_g) pode ser observada nas variações da linha base entre 450 e $490\text{ }^\circ\text{C}$. Foi observada uma tendência de diminuição das temperaturas de transição vítrea, sendo este efeito relacionado com a inserção de íons cobre na matriz.

Na Figura 6 é possível por meio dos picos exotérmicos entre 550 e $515\text{ }^\circ\text{C}$, que representam a temperatura de cristalização (T_c). Entre 650 e $705\text{ }^\circ\text{C}$ é possível a identificação de um segundo pico exotérmico para as concentrações de 6, 9 e 12% de cobre, indicando uma segunda temperatura de cristalização. Ainda com a Figura 6 foi possível observar que, através do aumento da concentração dos íons cobre na matriz do vidro, a máxima temperatura do pico (T_p) desloca-se para temperaturas mais baixas, provocando a diminuição da (T_c), Figura 7. Esta tendência indica que os íons Cu^{2+} atuam como modificadores de rede.

Figura 6 – Análise térmica diferencial do vidro borofosfato com 10 mol% de Al_2O_3 dopado com diferentes concentrações de íons Cu^+ .

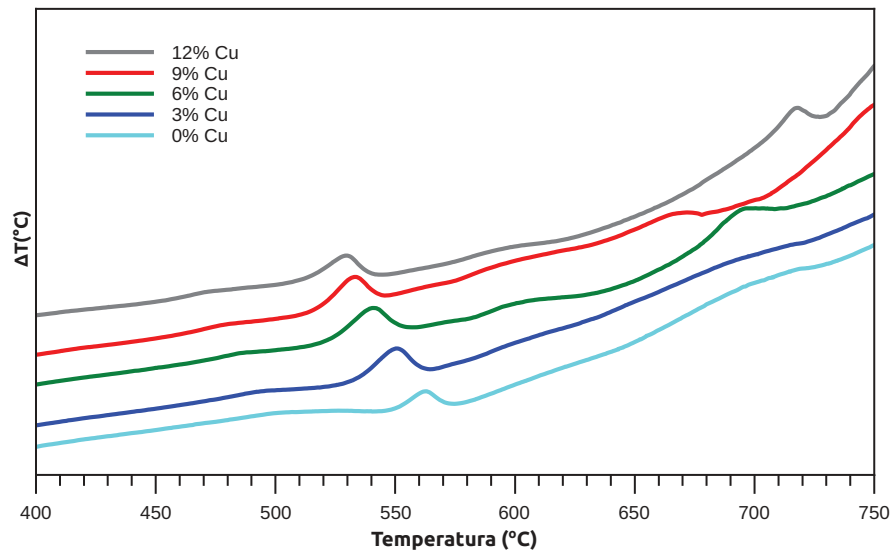
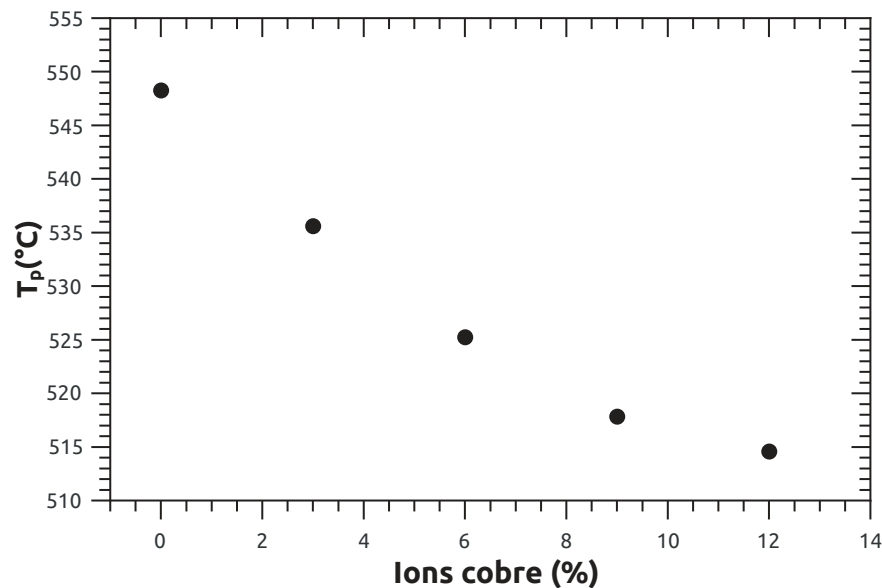


Figura 7 – Temperaturas de cristalização em função da concentração de íons cobre



4.1.4 Ramam

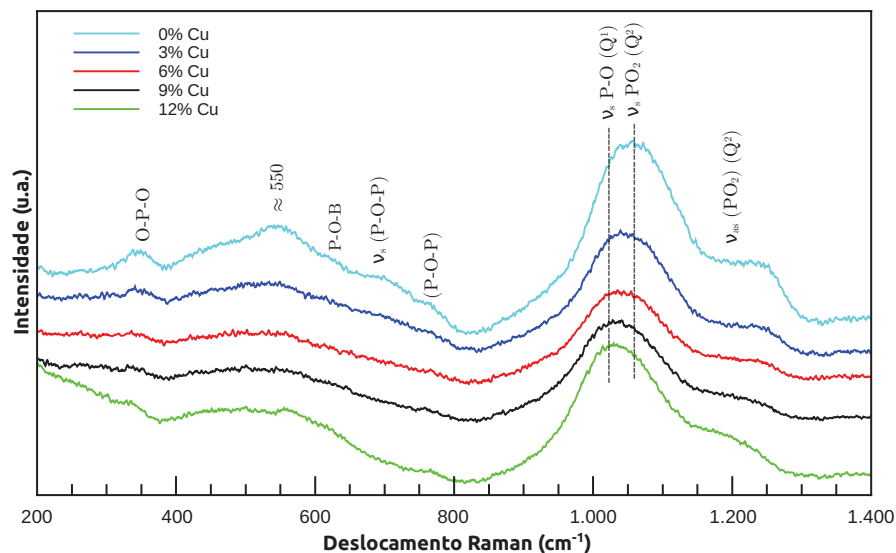
A partir da Figura 8 podemos observar os espectros Raman, apresentando as bandas características do vidro borofosfato sem tratamento térmico dopada com 3, 6, 9 e 12% de íons de cobre.

Assim como observado por Pereira et al.(34) e Lenz et al.(1) a banda localizada em aproximadamente 345 cm^{-1} é atribuída a movimentos de flexão em cadeias O-P-O, e a adição de íons de cobre não tem efeito sobre o deslocamento, no entanto ocorrem variações na intensidade, mostrando que a ligação O-P-O são quebradas pela adição de íons Cu^{2+} .

A banda larga em 550 cm^{-1} é atribuída ao modo flexão do cátions e da configuração da cadeia. Por meio da adição do boro a matriz do vidro borofosfato, se tem a formação da banda em 633 , atribuída a P-O-B, e vibrações de alongamento simétricas ν_s (P-O-P) são observadas em 685 cm^{-1} devido à substituição de P-O-P por ligações P-O-Cu. Além destas é apresentado um ombro a 766 cm^{-1} , atribuído a ligações P-O-P.(1) (9) (34)

A banda Raman larga entre 850 e 1300 cm^{-1} é atribuída a sobreposição Raman de complexos de $\nu_s\text{ PO}_3$ e ao estiramento simétrico/assimétrico de alongamento do grupo PO_2 . Em aproximadamente 1050 cm^{-1} se trata de um estiramento da ligação P-O em estrutura (Q^1) e $\nu_s\text{ PO}_2$ em (Q^2). Em aproximadamente 1200 cm^{-1} ocorre o sobreposição do $\nu_{as}\text{ PO}_2$ em (Q^2). As bandas localizada em aproximadamente 1050 cm^{-1} sofrem deslocamento devido a adição do cobre que quebram os grupos (Q^2), formando estruturas (Q^1). (34) (9)

Figura 8 – Espectroscopia Raman do vidro borofosfato com 10 mol% de Al_2O_3 dopado com diferentes concentrações de ions Cu^+



4.2 Hidroxilação catalítica do Fenol

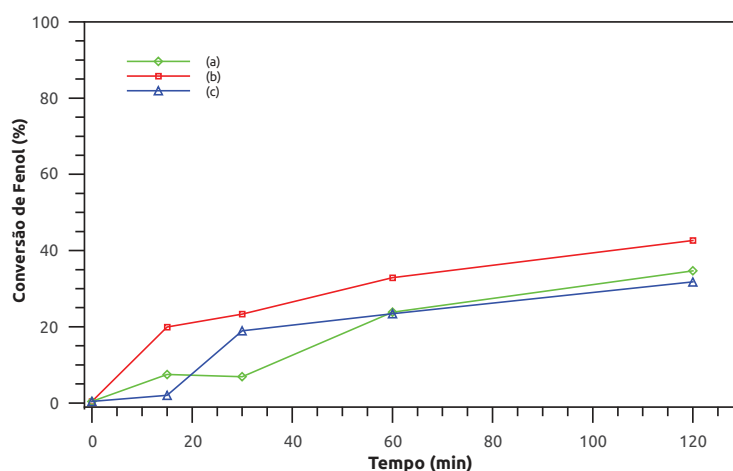
Por meio das nanopartículas do óxido de cobre suportadas no vidro borofosfato buscou-se a aplicação na hidroxilação catalítica do fenol, conforme procedimento descrito na Seção 3.3.

Os testes iniciais foram realizados baseando-se em Naikoo (42), em que a hidroxilação do fenol ocorre por meio da utilização das CuONPs suportadas em sílica porosa na presença de uma agente oxidante (H_2O_2). A fim de comprovar a necessidade do cobre para a reação, foram realizados testes com o 75 mg de vidro borofosfato sem dopante, que resultou em uma conversão de 4,8% quando utilizada a proporção de fenol/ H_2O_2 1:10.

Em contra prova utilizaram-se de vidro Float, obtendo resultados semelhantes aos obtidos pelo vidro borofosfato sem dopande.

Os primeiros testes empregando CuONPs foram realizados para determinar o efeito do tempo de tratamento em atmosfera redutora, a massa de catalisador foi fixada em 50 mg a proporção de fenol/H₂O₂ foi de 1:1, tendo como base 100 mg de fenol para 82 μ L de H₂O₂. As reações foram realizados com o Cu-vidro tratado por 15, 30 e 45 minutos, seguida de oxidação em ar por 2 horas. Os resultados são apresentados na Figura 9 experimental .

Figura 9 – Efeito do tempo de tratamento em atmosfera redutora sobre a reação de hidroxilação do fenol



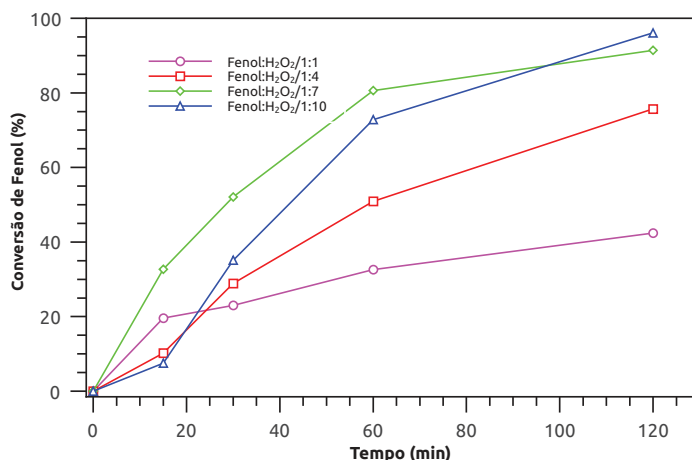
Tratamento realizado a 430 °C, com os tempos de (a) 15 min, (b) 30 min e (c) 45 min em H₂ seguida de oxidação em ar por 2 horas a 400 °C.

Com os diferentes tempos de tratamento foi observado que o aumento da conversão não foi proporcional ao aumento do tempo de tratamento. Com o tempo de tratamento de 30 minutos foram alcançados 42,4% de fenol convertido, enquanto para os tempos de 15 e 45 minutos foram obtidos 34,4% e 31,5% respectivamente.

Determinado o tempo de tratamento ideal, avaliou-se o efeito do volume de H₂O₂ sobre a reação; Figura 10. Como pode ser observado, quando aumentou-se em 10 vezes a disponibilidade do agente oxidante na reação, é obtida uma melhora na conversão de 126%, passando de 42,4%, quando utilizada uma proporção 1:1, 91,4% quando utilizada uma proporção 1:7, para 96,1% de fenol consumido na reação quando utilizada uma proporção 1:10 de fenol/H₂O₂.

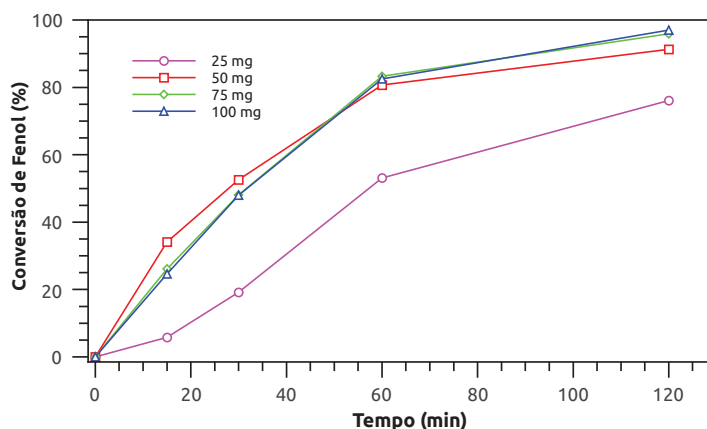
Por meio dos resultado obtidos nos testes descritos anteriormente foi utilizado o vidro tratado em atmosfera redutora por 30 minutos, e fixadas as proporções de fenol/H₂O₂ em 1:7, com isso não ocorrem grandes perdas de conversão relacionadas a proporção 1:10, além de representar uma economia de oxidante.

A Figura 11 apresenta o efeito da massa do catalisador sobre a reação de hidroxila-

Figura 10 – Efeito do volume de H_2O_2 sobre a reação de hidroxilação do fenol

ção. Quando utilizadas massas de 25, 50, 75 e 100 mg de catalisador, foram obtidas as seguintes conversões (76,6%, 91,3%, 95,9% e 97,0%, respectivamente). Como observado, foi perceptível que o aumento da massa do catalisador de 50 mg para 100 mg, proporcionou uma melhora na conversão final da reação de 91,3% para 97% . Assim, como as conversões obtidas utilizando 75 mg e 100 mg não apresentaram variações muito significativas, foi adotado como condição ideal de reação a massa de 75 mg de catalisador, representando menor gasto do material.

Figura 11 – Efeito da massa de catalisador sobre a reação de hidroxilação do fenol



Em comparação Gou e Murphy(49) realizaram testes envolvendo a hidroxilação de fenol por H_2O_2 , catalisada por nanopartículas de La/Cu/O. Na metodologia empregada foram realizadas adições de H_2O_2 em diferentes tempos da reação, injetando 2,0 mL a 0 min, 1,0 mL a 30 min e 2,0 mL a 60 min, utilizando como meio reacional a acetonitrila a 80 °C. Esta metodologia foi empregada para catalisar 2 g de fenol, representando uma proporção de aproximadamente 1:3 fenol/ H_2O_2 . Com isso foram obtidas conversões de

aproximadamente 100%. Gou e Murphy(49) realizaram ainda testes nas mesmas condições e proporções de fenol/H₂O₂, porém utilizando a água solvente, obtendo a conversão do fenol de aproximadamente 48%. Neste método é vista a necessidade da utilização da acetonitrila, solvente que necessita de um maior investimento devido ao seu alto valor de comercialização, somado ainda aos riscos oferecidos pela toxicidade, e sua alta inflamabilidade, o torna menos atrativo para utilização em escala industrial. Além disso a temperatura utilizada é 30 °C mais elevada que as utilizadas neste trabalho, representando um maior gasto de energia.

A maioria dos sistemas do hidroxilação do fenol precisa de temperatura relativamente alta para que se obtenham resultados satisfatórios quanto a conversão do fenol, além de geralmente serem necessários solventes orgânicos para o desenvolvimento das reações.(15) Com a hidroxilação por meio de nanopartículas de cobre auto-suportadas em vidro borofosfato, utilizando-se de H₂O₂ sem qualquer solvente orgânico e que pode ser conduzida a uma temperatura reacional de 50 °C, ou seja, baixo consumo de energia, podem ser obtidas elevadas conversões de fenol a dihidroxibenzenos. Este processo mostra uma maior seletividade para o catecol, o que pode apresentar benéfico para os interesses industriais (como mostra a Tabela 2).

Tabela 2 – Comparação das diferentes condições, quanto a proporção do agente oxidante, quantidade de catalisador e tempo de tratamento do vidro em atmosfera redutora, aplicadas a hidroxilação do fenol

Fenol:H ₂ O ₂ (mol/mol)	Catalisador (mg)	Tempo de tratamento (min)	Conv. fenol (%)	Rend. Catecol (max.) (%)
1:1	50	15	34,4	16,2
1:1	50	30	42,4	12,3
1:1	50	45	31,5	15,4
1:4	50	30	75,7	23,1
1:7	50	30	91,4	21,1
1:10	50	30	96,1	24,9
1:7	25	30	76,1	23,6
1:7	75	30	95,9	22,1
1:7	100	30	97,0	21,3

Quanto ao rendimento de catecol pode ser observado (Tabela 2) que os valores apresentam-se semelhantes em todas as reações que envolveram as proporções de H₂O₂ em 1:4 a 1:10, variando de 21,1 % quando utilizado a proporção de fenol/H₂O₂ 1:7, 50 mg de catalisador com tratamento térmico de 30 minutos, a 24,9% de rendimento quando utilizado a proporção de fenol/H₂O₂ 1:10, 50 mg de catalisador com tratamento térmico de 30 minutos. Ainda pela Tabela 2 pode ser observado que a condição que apresenta ter maior influencia sobre o rendimento do catecol esta relacionado a proporção do agente oxidante, pois quando utilizado fenol/H₂O₂ 1:1, foram obtidos os menores valores, variando de 12,3% quando o tempo de tratamento foi de 30 minutos, a 16,2% para o tempo de

tratamento térmico em H₂ de 15 minutos. Estes resultados podem indicar uma condição de equilíbrio entre o catecol e demais di-hidroxibenzenos formados e suas quinonas.

A Tabela 3 apresenta uma compilação para a reação de hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio deste trabalho, comparando com resultados descritos na literatura. Diante disso, destaca-se que através do uso de CuONPs suportadas em vidros borofosfato, mesmo que em condições mais brandas de reação, permitiu-se a obtenção de bons resultados quanto a conversão do fenol sendo estas comparadas com os obtidos com Yu *et al.*(50), e Dubey *et al.* (51), em que Yu *et al.* utiliza um solvente tóxico, inflamável com elevado preço de compra, somado a isso, são necessárias 6 horas de reação a 80 °C. Dubey *et al.* realiza as reações em condições semelhante, porém não são apresentadas conversões satisfatórias. Os melhores resultados são retratados por Karakhanov *et al.*(52), no entanto, as reações são realizadas a 70 °C, condição não empregada e superior a utilizada neste trabalho.

Tabela 3 – Reações de hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio relatadas na literatura, suas condições e resultados, comparadas com a condição aplicadas neste trabalho.

Ref.	Catalisador (nomenclatura Ref.)	Condições reacionais	Conversão Fenol
Presente trabalho	CuONPs, 100 mg (3% Cu ₂ O)	Água, T: 50 °C, 2 horas. Fenol/H ₂ O ₂ , 1:7	97,0%
Yu <i>et al.</i> (50)	Complexo V-Zr-O, 0.100 mg, 0.5V ₂ O ₅ : 1.0ZrO ₂ :1.0NaF:500H ₂ O,	Acetonitrila, T: 80 °C, 6 horas. Fenol/H ₂ O ₂ : 1	28,4%
Karakhanov <i>et al.</i> (52)	CuNPs, Cu/SiO ₂ .	Água, [PhOH]/[Cu]: 50, T: 70 °C, 15 min. Fenol/H ₂ O ₂ : 1	59%
		Água, [PhOH]/[Cu]: 100, T: 70 °C, 15 min. Fenol/H ₂ O ₂ : 1	68%
		Água, [PhOH]/[Cu]: 200, T: 70 °C, 15 min. Fenol/H ₂ O ₂ : 1	67%
Dubey <i>et al.</i> (51)	[CuNiAl2-1, 10 mg (Ni _{0,30} Cu _{0,38} Al _{0,32} (OH) ₂](CO ₃) _{0,16} · 1.23H ₂ O	Água, T: 65 °C, 2 horas. Fenol/H ₂ O ₂ : 2	22,6%
	[CuNiAl3-5, 10 mg (Ni _{0,14} Cu _{0,61} Al _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,13} · 0.96H ₂ O)		23,7%

4.2.0.1 Reutilização das CuONPs

A partir da melhor condição reacional para o catalisador CuONPs, realizaram-se os teste de reutilização. Na Tabela 4 estão representados os valores de conversão obtidos a partir da primeira, segunda e terceira utilização do mesmo catalisador, este converteu (0,889%, 0,905% e 0,955% respectivamente) por massa do vidro ativado. Percebeu-se que por meio da reutilização, o poder de conversão do catalisador foi aumentado em 7,42%, da primeira a terceira utilização.

Tabela 4 – Reutilização das CuONPs

Reutilizações	Massa de catalisador (mg)	Conv. fenol (%)	Fenol convertido proporcional ao catalisador (%/mg)
1°	76,8	68,3	0,889
2°	73	66,1	0,905
3°	38,2	36,5	0,955

5 Considerações finais

Por meio das análises e resultados obtidos, os vidros borofosfatos dopados com cobre demonstraram ser ativos como substrato para o crescimento de nanopartículas de cobre pelo processo bottom-up para a hidroxilação heterogênea do fenol por peróxido de hidrogênio, sendo estes realizados numa condição suave de 50°C utilizando-se como solvente a água, foram obtidas conversões de 97,0% durante 2 horas de reação.

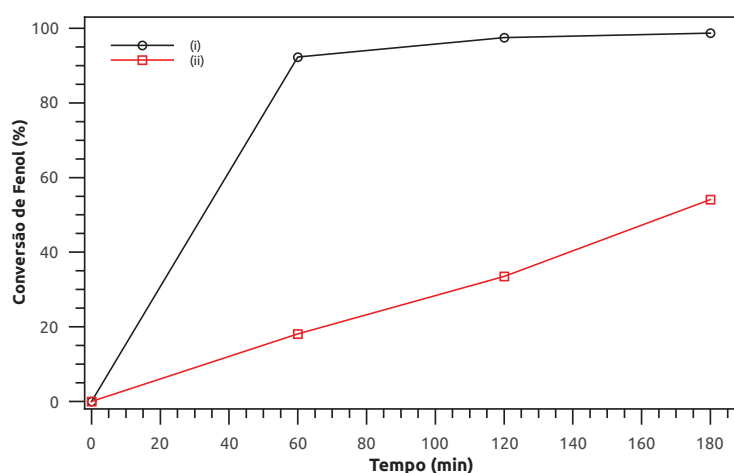
Por meio da difração de raios- X foi evidenciado a presença de CuO na superfície do vidro borofosfato, mostrando a eficiência da oxidação das CuNPs em ar, formando assim CuONPs. Os testes de caracterização indicaram que os íons Cu^{2+} estão incorporados na matriz do vidro borofosfato.

Com o estudo da hidroxilação do fenol, avaliando tempo de tratamento, volume do agente oxidante e massa de catalisador foram determinadas as melhores condições para que a reação venha a ocorrer de forma mais rápida com conversões satisfatórias. Dentre estes percebeu-se que, a quantidade de agente oxidante assim como a massa de catalisador são os que apresentam as maiores capacidades de interferência nos valores de conversão do fenol. Por meio da seleção das melhores condições de reação foram obtidos aumentos na conversão de 42,4 para 97,0% de fenol a dihidroxibenzeno.

APÊNDICE A – CuNPs na hidroxilação do fenol

A Tabela A apresenta os resultados obtidos a partir de testes realizados a fim de avaliar a eficiência catalítica do vidro borofosfato dopado com cobre sobre a reação de hidroxilação do fenol em meio aquoso.

Figura 12 – Utilização de Cu-vidro na hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio



Em (i) Cu-vidro 9% Cu^+ , fenol/ H_2O_2 1:10, 50 °C, (ii) Cu-vidro 9% Cu^+ , fenol/ H_2O_2 1:10, 25°C.

Por meio da utilização da Cu-vidro são obtidas melhoras significativas quanto a conversão e tempo de reação. Em (Figura A (i)) os valores de conversão do fenol podem chegar a 98,7% com três horas de reação, no entanto com apenas uma hora de são obtidos 92,3% de conversão do fenol, valores superiores aos relatados na literatura, sendo a reação em meio aquoso. Em (Figura A (ii)) identifica-se a possibilidade de a reação ocorrer em temperatura ambiente, representando menores gastos com aquecimento do meio.

Como discutido na Sessão 4.2, Gou e Murphy(49) relatam conversões próximas a 100% com a adição de H_2O_2 em diferentes tempos da reação, sendo usado como meio reacional a acetonitrila. Em testes futuros o Cu-vidro e as CuONPs devem ser submetidos as mesmas condições, buscando altas conversões em baixos tempos de reação.

Referências

- 1 LENZ, G. F. et al. Self-supported copper (cu) and cu-based nanoparticle growth by bottom-up process onto borophosphate glasses. *Journal of Materials Science*, Springer Nature, v. 52, n. 11, p. 6635–6646, feb 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007%2Fs10853-017-0899-7>>. Citado 5 vezes nas páginas 11, 15, 16, 28 e 29.
- 2 XU, R. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. *Particuology*, Elsevier BV, v. 6, n. 2, p. 112–115, apr 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.partic.2007.12.002>>. Citado na página 11.
- 3 CORMA, A.; GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 37, n. 9, p. 2096, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2Fb707314n>>. Citado na página 11.
- 4 ISKANDAR, F. Nanoparticle processing for optical applications – a review. *Advanced Powder Technology*, Elsevier BV, v. 20, n. 4, p. 283–292, jul 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.appt.2009.07.001>>. Citado na página 11.
- 5 SALATA, O. *Journal of Nanobiotechnology*, Springer Nature, v. 2, n. 1, p. 3, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186%2F1477-3155-2-3>>. Citado na página 11.
- 6 ASTRUC, D. Transition-metal nanoparticles in catalysis: From historical background to the state-of-the art. In: *Nanoparticles and Catalysis*. Wiley-Blackwell. p. 1–48. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002%2F9783527621323.ch1>>. Citado 3 vezes nas páginas 11, 14 e 18.
- 7 SCHMAL, M. Catálise heterogênea. *Rio de Janeiro: Synergia*, p. 33, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 11, 14 e 18.
- 8 ALONSO, F.; RIENTE, P.; YUS, M. Hydrogen-transfer reduction of carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles. *Tetrahedron*, Elsevier BV, v. 64, n. 8, p. 1847–1852, feb 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.tet.2007.11.093>>. Citado na página 11.
- 9 LENZ, G. F. *Substratos vítreos ativos baseados em borofosfato para crescimento de nanopartículas de metais de transição*. Dissertação (Mestrado) — Universidade tecnológica Federal do Paraná, Toledo,PR, 3 2017. Citado 11 vezes nas páginas 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 25, 26 e 29.
- 10 SCHNEIDER, R. et al. One step fabrication of glass–silver@core–shell fibers: silver-doped phosphate glasses as precursors of SERS substrates. *J. Mater. Chem. C*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 42, p. 9021–9027, aug 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2Fc4tc01569j>>. Citado 5 vezes nas páginas 11, 15, 16, 17 e 20.
- 11 SANTANA, S. R. et al. Silver diffusion and clustering in oxyfluoride glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Journal of Computer-Aided Materials*

- Design*, Springer Nature, v. 12, n. 2-3, p. 101–110, may 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007%2Fs10820-006-9001-5>>. Citado na página 11.
- 12 MUÑOZ, F. et al. Composition and structure dependence of the properties of lithium borophosphate glasses showing boron anomaly. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 355, n. 52-54, p. 2571–2577, dec 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.jnoncrysol.2009.09.013>>. Citado na página 11.
- 13 SCHNEIDER, R.; SCHREINER, W. H.; SANTA-CRUZ, P. A. Hybrid assembly of double nanofilm as active media for photonic devices. *Journal of Luminescence*, Elsevier BV, v. 136, p. 172–177, apr 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.jlumin.2012.11.023>>. Citado na página 11.
- 14 FRIZON, T. *COMPORTAMENTO MOLECULAR DA HIDROQUINONA EM PREPARAÇÕES FARMACEUTICAS*. Dissertação (Mestrado) — PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE GOIÁS, Goiânia – GO, 2010. Citado na página 12.
- 15 HAI, L. et al. Catalytic hydroxylation of phenol to dihydroxybenzene by fe(II) complex in aqueous phase at ambient temperature. *Catalysis Communications*, Elsevier BV, v. 101, p. 93–97, nov 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.catcom.2017.08.001>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 32.
- 16 RANGEL, W. M. *SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II) PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO*. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2014. Citado na página 14.
- 17 SYDNES, M. Use of nanoparticles as catalysts in organic synthesis – cross-coupling reactions. *Current Organic Chemistry*, Bentham Science Publishers Ltd., v. 18, n. 3, p. 312–326, feb 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.2174%2F13852728113176660145>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 18.
- 18 BUSTAMANTE, R. H. *Fabricação de nanoestruturas de alumina anódica porosa e suas aplicações na síntese de nanomateriais*. Tese (Doutorado). Disponível em: <<https://doi.org/10.11606%2Fd.3.2012.tde-13062013-162134>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 18.
- 19 CASANOVA, M. C. R. *Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2010. Citado na página 15.
- 20 JU-NAM, Y.; LEAD, J. R. Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Science of The Total Environment*, Elsevier BV, v. 400, n. 1-3, p. 396–414, aug 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.scitotenv.2008.06.042>>. Citado na página 15.
- 21 PEREIRA, A. J. et al. Facile shape-controlled fabrication of copper nanostructures on borophosphate glasses: Synthesis, characterization, and their highly sensitive surface-enhanced raman scattering (SERS) properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 120, n. 22, p. 12265–12272, jun 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Facs.jpcc.6b02881>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 20.

- 22 SCHNEIDER, R. *MATERIAIS HÍBRIDOS FORMADOS POR NANOFILMES MOLECULARES DEPOSITADOS SOBRE NANOFILMES METÁLICOS PRODUZIDOS POR PROCESSO BOTTOM - UP EM SUBSTRATOS VÍTREOS PARA USO COMO PARTE ATIVA DE NANODISPOSITIVOS*. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, RECIFE, PE, 6 2008. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 21.
- 23 KABI, S.; GHOSH, A. Correlation of structure and electrical conductivity of CdI₂doped silver borophosphate glass and nanocomposite. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 19, p. 9760–9766, may 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Fjcp2018296>>. Citado na página 16.
- 24 AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. *Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil*, 2000. Citado na página 16.
- 25 VARSHNEYA, A. K. Introduction. In: *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier, 1994. p. 1–11. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fb978-0-08-057150-8.50006-9>>. Citado na página 17.
- 26 BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 263-264, p. 1–28, mar 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fs0022-3093%2899%2900620-1>>. Citado na página 17.
- 27 CARTA, D. et al. The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 354, n. 31, p. 3671–3677, aug 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.jnoncrysol.2008.04.009>>. Citado na página 17.
- 28 JANEIRO-RJ-BRASIL, R. D. Oxidação de hidrocarbonetos sobre complexos de cu (ii). Citado na página 17.
- 29 CARREÑO, N. L. V. et al. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 48, n. 307, p. 163–171, sep 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590%2Fs0366-69132002000300010>>. Citado na página 17.
- 30 SILVA, L. D. S. *Mecanismo da Reação de Hidrodessulfurização do Tiofeno Empregando o Método PM6*. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, João Pessoa, PB, 9 2009. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- 31 GAWANDE, M. B. et al. ChemInform abstract: Cu and cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis. *ChemInform*, Wiley-Blackwell, v. 47, n. 19, apr 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002%2Fchin.201619194>>. Citado na página 18.
- 32 TAMBANI, P. C. *ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL E SEUS INTERMEDIÁRIOS PELO PROCESSO UV/H₂O₂*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Citado na página 19.
- 33 Radboud University. *ICP-OES*. 2018. Disponível em: <<http://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes/>>. Citado na página 20.

- 34 PEREIRA, A. d. J. et al. Substratos vítreos com nanoestruturas metálicas para aplicações sens. Universidade Federal de Viçosa, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 21, 26, 28 e 29.
- 35 HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. [S.l.]: Bookman, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 24.
- 36 PICCOLI, R. et al. A importância da utilização da difração de raios x na caracterização de argilas. Citado na página 21.
- 37 MEDEIROS, V. M. M. d. et al. Utilização da espectroscopia raman para monitorar a cura de tintas epóxi aplicadas em tanques de armazenamento de petróleo. Universidade Federal de Sergipe, 2010. Citado na página 22.
- 38 CASSANJES, F. C. et al. Vidros fosfatos de metais de transição. Universidade Federal de Alfenas, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- 39 VOGEL, A. I.; AFONSO, J. C. *Análise Química Quantitativa*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 24.
- 40 DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. Princípios e aplicações de análise térmica. *São Carlos: IQSC*, 2012. Citado na página 23.
- 41 ARAUJO, E. B. de. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. 1998. Citado na página 23.
- 42 NAIKOO, G. A.; DAR, R. A.; KHAN, F. Hierarchically macro/mesostructured porous copper oxide: facile synthesis, characterization, catalytic performance and electrochemical study of mesoporous copper oxide monoliths. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 30, p. 11792, jun 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2Fc3ta14977c>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 29.
- 43 TONHI, E. et al. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. *FapUNIFESP (SciELO)*, v. 25, n. 4, p. 616–623, jul 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590%2Fs0100-40422002000400017>>. Citado na página 24.
- 44 LANÇAS, F. M. Cromatografia líquida moderna: Hplc/clae. *Campinas, SP: Editora Átomo*, 2009. Citado na página 24.
- 45 COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*. Campinas, SP: UNICAMP, 2006. ISBN 85-268-0704-8. Citado na página 24.
- 46 PAL, J. et al. Account of nitroarene reduction with size- and facet-controlled CuO–MnO₂ nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 12, p. 9173–9184, jun 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Fam502866t>>. Citado na página 26.
- 47 COSTA, W. et al. Síntese de óxido cuproso depositado em tecido de algodão. Citado na página 26.
- 48 VOLANTI, D. P. Morfologias de óxido de cobre (ii) na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2011. Citado na página 26.

- 49 GOU, L.; MURPHY, C. J. Rod-like cu/la/o nanoparticles as a catalyst for phenol hydroxylation. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry (RSC), n. 47, p. 5907, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2Fb510154a>>. Citado 3 vezes nas páginas 31, 32 e 36.
- 50 YU, R. et al. Catalytic performance in phenol hydroxylation by hydrogen peroxide over a catalyst of v-zr-o complex. *Catalysis Today*, Elsevier BV, v. 51, n. 1, p. 39–46, jun 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fs0920-5861%2899%2900006-1>>. Citado na página 33.
- 51 DUBEY, A. Catalytic hydroxylation of phenol over ternary hydrotalcites containing cu, ni and al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier BV, v. 181, n. 1-2, p. 151–160, mar 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fs1381-1169%2801%2900360-0>>. Citado na página 33.
- 52 KARAKHANOV, E. A. et al. Copper nanoparticles as active catalysts in hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier BV, v. 385, n. 1-2, p. 62–72, sep 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.apcata.2010.06.042>>. Citado na página 33.
-