

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

MESTRADO ACADÊMICO

ALINE LUCCHESI SCHIO

SÍNTESE MECANOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II)
PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA DE NITROARENOS EM MEIO AQUOSO

CAXIAS DO SUL

2020

ALINE LUCCHESI SCHIO

**SÍNTESE MECANOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II)
PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA DE NITROARENOS EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando o cumprimento dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob orientação do Professor Dr. Thiago Barcellos da Silva e coorientação do Professor Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares.

CAXIAS DO SUL

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

S336s Schio, Aline Lucchesi
Síntese mecanoquímica de nanopartículas de óxido de cobre (II) para a redução catalítica de nitroarenos em meio aquoso / Aline Lucchesi Schio. – 2020.
101 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2020.
Orientação: Thiago Barcellos da Silva.
Coorientação: Márcio Ronaldo Farias Soares.

1. Química verde. 2. Catalisadores. 3. Nanopartículas. 4. Cobre. I. Silva, Thiago Barcellos da, orient. II. Soares, Márcio Ronaldo Farias, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 54:502

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Paula Fernanda Fedatto Leal - CRB 10/2291

ALINE LUCCHESI SCHIO

**SÍNTESE MECANOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II)
PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA DE NITROARENOS EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando o cumprimento dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob orientação do Professor Dr. Thiago Barcellos da Silva e coorientação do Professor Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares.

Aprovada em 18 de setembro de 2020.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares (Coorientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Profa. Dra. Giovanna Machado
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade de Caxias do Sul (UCS), principalmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PPGMAT), por possibilitarem a realização desta pesquisa, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado permitindo a efetivação de um sonho.

Ao meu orientador, Professor Thiago Barcellos, pela dedicação, pelos conhecimentos compartilhados e pelas oportunidades fornecidas. Ao meu coorientador, Professor Márcio Ronaldo Farias Soares, pelas contribuições e auxílios prestados, e aos Professores Cláudio Antônio Perottoni e Marcelo Giovanela por colaborarem com esta dissertação desde a banca de acompanhamento.

Aos colegas do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos (LBIOP) da Universidade de Caxias do Sul, pelas trocas de ideias, apoio e risadas diárias. Agradeço também aos técnicos dos laboratórios da Universidade de Caxias do Sul que contribuíram com a realização de diversos ensaios apresentados nesta pesquisa.

Ao Dionisio, pelo constante incentivo e companheirismo. Obrigada pelo carinho, pelos conselhos e suporte ao longo desta etapa.

Ao meu querido Dindo (Elton), pelas motivações e palavras de conforto, além do carinho singular.

Aos meus amados pais, Salete e Elton, pelas inúmeras lições de amor e pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Agradeço a Deus, por ter tanto a agradecer!

RESUMO

Em abril de 2019 a mecanoquímica foi citada pela União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) como uma das dez inovações químicas com maior potencial para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis. O princípio da síntese mecanoquímica, a partir do uso de moinhos de bolas, é promover reações químicas por meio da energia liberada pelos choques das esferas de moagem, resultando em uma técnica de síntese alternativa que segue os princípios da química verde, principalmente devido ao não uso de solventes. A mecanoquímica foi a técnica empregada neste trabalho para a síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) (CuONPs), visando um procedimento rápido e operacionalmente simplificado em meio reacional sem solvente. A síntese das CuONPs foi promovida pela energia mecânica gerada em um moinho de bolas de alta energia que combina movimentos vibracionais e circulares. A síntese partiu de uma mistura de hidróxido de cobre (II), o qual foi empregado como reagente precursor de cobre (II), e cloreto de sódio, empregado como agente dispersante. Os efeitos da velocidade de rotação, do tempo de moagem e da razão de carga (razão entre a massa das esferas de moagem e a massa dos reagentes) sobre o tamanho hidrodinâmico das CuONPs foram avaliados a partir de um experimento fatorial 2^3 completo, em que cada fator foi avaliado em dois níveis, totalizando oito experimentos. Observou-se, todavia, que, sob as condições experimentais impostas, nenhum fator apresentou influência estatisticamente significativa sobre o tamanho hidrodinâmico das partículas. Dessa forma, foram estabelecidas como as melhores condições de síntese das CuONPs a combinação dos seguintes fatores: velocidade de rotação de 1000 rpm, tempo de moagem de 20 min e razão de carga de 40:1. Nestas condições foi obtido o menor tamanho hidrodinâmico médio, com um valor de 82 ± 34 nm. Com a avaliação das partículas pelas técnicas de microscopia eletrônica, observou-se uma morfologia majoritariamente esférica e com tamanho de partícula de 26 ± 12 nm. A estrutura cristalina foi identificada como monoclinica de fase única de óxido de cobre (II) com tamanho de cristalito de 11 nm e microdeformação de 0,012. As CuONPs apresentaram boa estabilidade térmica segundo análise termogravimétrica, uma área superficial de 68 ± 10 m² g⁻¹, valor este que corrobora com a escala nanométrica, e banda proibida de 2,0 eV. Essas partículas foram aplicadas como catalisadores na reação de redução de nitroarenos a seus respectivos aminoarenos em meio aquoso. A conversão e a seletividade atingiram valores acima de 99% para oito substratos com tempos reacionais variando entre 10 e 60 min. Desse modo, em acordo com os objetivos predefinidos, a síntese mecanoquímica promoveu, de modo efetivo, a produção de CuONPs com boas propriedades catalíticas e possibilidades de escalonamento, além do reuso por até 5 ciclos consecutivos sem perdas na conversão ou seletividade.

Palavras-chave: Síntese a seco, moinho de bolas, química verde, nanocatalisador, hidrogenação catalítica.

ABSTRACT

Mechanochemistry was recently cited by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) as one of the ten chemical innovations with the potential for the development of more sustainable processes. The principle of the mechanochemical synthesis, through ball milling, is to promote chemical reactions from the energy released by the impacts between grinding balls. It results in an alternative one-pot method that follows the green chemistry principles, especially due to the non-use of solvents. In this work, mechanochemistry was the technique employed to synthesize copper (II) oxide nanoparticles (CuONPs), aiming for a fast and operationally simplified procedure in a dry medium. The synthesis was promoted by mechanical energy generated in a high energy ball mill that combines vibration and circular movements. The synthesis was carried out using copper (II) hydroxide as the copper precursor and sodium chloride as a diluent agent. The effects of rotation speed, milling time, and charge ratio (ball-to-powder weight ratio) over the final characteristics of the CuONPs were evaluated based on a two-level full factorial design, totalizing eight experiments. It was observed that, under the imposed experimental conditions, none factor showed statistically significant influence over the hydrodynamic diameter of the particles. Thus, it was established the combination of the following factors: rotation speed of 1000 rpm, milling time of 20 min, and the charge ratio of 40:1 as the best milling conditions for CuONPs synthesis. Under these conditions, an average hydrodynamic size of 82 ± 34 nm was obtained. Also, by microscopy techniques, it was observed a majority spherical morphology with a particle size of 26 ± 12 nm. The crystalline structure was identified as monoclinic with a single phase of copper (II) oxide. It shows a crystallite size of 11 nm and a microstrain of 0,012. Also, the CuONPs presented good thermal stability according to thermogravimetric analysis, a surface area of 68 ± 10 m² g⁻¹, which corroborates with the nanometric scale, and band gap of 2.0 eV. The synthesized CuONPs were applied as a catalyst in nitroarenes reduction to its corresponding aminoarenes in an aqueous medium. The conversion and selectivity reached values up to >99% for eight substrates, with reaction times ranging between 10 and 60 minutes. Therefore, according to our goals, the mechanochemical synthesis promoted, in an effective way, the synthesis of CuONPs with good catalytic properties and possibilities of scalability and reuse for five consecutive runs without loss on conversion or selectivity.

Keywords: Dry synthesis, ball mill, green chemistry, nanocatalyst, catalytic hydrogenation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do número de publicações retornadas pela plataforma <i>SciFinder</i> utilizando como palavra-chave o termo <i>mechanochemistry</i>	18
Figura 2 – Esquema representativo das etapas da reação mecanoquímica com moinho de bolas.....	19
Figura 3 – Consumo de energia de diferentes métodos na reação de oxidação do <i>p</i> -aminotolueno a compostos azo.....	20
Figura 4 – Síntese mecanoquímica de NiO/RGO partindo de níquel elementar e óxido de grafite.....	21
Figura 5 – Representação dos principais tipos de moinhos de bolas utilizados na síntese mecanoquímica e os respectivos movimentos dos jarros de moagem.....	21
Figura 6 – Representação esquemática dos movimentos externo e interno no moinho de bolas modelo Emax da Retsch	23
Figura 7 – Variação do tamanho de partícula da mistura de pó Cu ₂₅ W em função da razão de carga e do tempo de moagem	24
Figura 8 – Influência da velocidade de rotação e do tempo de moagem sobre a área superficial na síntese de cerâmica β -SiAlON.....	25
Figura 9 – Proposta de síntese de óxido de cobre (II) pelo método de microemulsão reversa partindo de sulfato de cobre (II) pentaidratado	28
Figura 10 – Proposta de síntese de óxido de cobre (II) pelo método hidrotérmico partindo de nitrato de cobre (II).....	28
Figura 11 – Rotas mecanoquímicas para a síntese de CuONPs partindo de acetato de cobre (II) com ureia (a) e com oxalato de amônio (b).....	29
Figura 12 – Síntese mecanoquímica de óxido de cobre (II) utilizando agente dispersante e micrografia obtida por MET das CuONPs sintetizadas.....	30
Figura 13 – Exemplos de reações de acoplamento C–N, C–O e C–S e da reação <i>click</i> empregando nanopartículas de óxido de cobre (II) como catalisador	32
Figura 14 – Esquema representativo da obtenção do PLA partindo do glicerol	32
Figura 15 – Exemplos de reações de redução não catalítica de nitroarenos.....	33
Figura 16 – Rota de obtenção do paracetamol a partir da redução do <i>p</i> -nitrofenol	34
Figura 17 – Esquema representativo da redução catalítica de nitroarenos em meio aquoso usando boroidreto de sódio como agente redutor.....	35

Figura 18 – Esquema representativo das sínteses mecanoquímicas de CuONPs a partir do hidróxido de cobre (II) conforme planejamento experimental.....	47
Figura 19 – Representação geral do mecanismo de oxidação (a) e do processo de transformação do Cu(OH) ₂ em CuO (b).....	48
Figura 20 – Distribuições por intensidade obtidas por DLS do diâmetro hidrodinâmico das CuONPs das oito sínteses mecanoquímicas	50
Figura 21 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre o diâmetro hidrodinâmico do sistema particulado final de CuONPs.....	51
Figura 22 – Ilustração da diferença do tamanho de partícula observado pela técnica de caracterização em solução (tamanho hidrodinâmico) e por microscopia eletrônica	52
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV-FEG das CuONPs sintetizadas via mecanoquímica com (a,b) e sem (c,d) a adição de agente dispersante.....	54
Figura 24 – Distribuição por aproximação gaussiana do tamanho de partícula das CuONPs verificado pelas micrografias obtidas por MEV-FEG.....	55
Figura 25 – Micrografia obtida por MET das CuONPs com magnificação de 300.000 vezes	56
Figura 26 – Composição elementar obtida por EDS das CuONPs	57
Figura 27 – Refinamento de Rietveld do difratograma de raios X das CuONPs obtido com auxílio do <i>software</i> GSAS II	58
Figura 28 – Representação da estrutura do CuO apresentando a coordenação tetraédrica dos átomos de cobre (II).....	59
Figura 29 – Espectro de ATR-FTIR das CuONPs contento três modos ativos no infravermelho.....	60
Figura 30 – Representação dos modos de vibração do CuO no infravermelho. As esferas pequenas representam os átomos de Cu e as esferas maiores os átomos de O.....	60
Figura 31 – Espectro Raman das CuONPs apresentando os três modos ativos respectivos	61
Figura 32 – Representação dos modos vibracionais do CuO no Raman. As esferas pequenas representam os átomos de Cu e as esferas maiores os átomos de O	61
Figura 33 – Curva da decomposição térmica das CuONPs (TGA) e sua primeira derivada (DTG).....	62
Figura 34 – Esquema representativo da banda proibida direta e indireta.....	64
Figura 35 – Espectro de absorção no UV-visível das CuONPs (a) e gráfico de Tauc (b) para determinação da banda proibida.....	65

Figura 36 – Cromatogramas obtidos por GC-MS da amostra padrão de nitrobenzeno (a) e da respectiva reação de redução empregando 8 mol% de CuONPs e 2,5 equiv. de NaBH ₄ em 10 min de reação (b)	68
Figura 37 – Espectros de massas obtidos por GC-MS da amostra padrão de nitrobenzeno (a) e da anilina (b), obtida como produto da redução ao empregar 8 mol% de CuONPs e 2,5 equiv. de NaBH ₄ em 10 min de reação.....	69
Figura 38 – Mecanismo proposto por Haber da hidrogenação catalítica de nitroarenos	72
Figura 39 – Cromatogramas obtidos por GC-MS dos cinco ensaios de reuso das CuONPs ...	73
Figura 40 – Cromatograma obtido por GC-MS do 5º ciclo de reuso das CuONPs apresentando 96% de conversão do nitrobenzeno	73
Figura 41 – Conversão e seletividade para os cinco ensaios de recuperação e reutilização das CuONPs na reação de redução do nitrobenzeno	74
Figura 42 – Micrografias obtidas por MEV-FEG das CuONPs após os cinco ensaios de reuso com magnificação de 100.000 (a) e 200.000 vezes (b)	75
Figura 43 – Reações em maior escala da redução do nitrobenzeno e do <i>p</i> -nitrofenol catalisadas pelas CuONPs.....	76
Figura 44 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto anilina.....	87
Figura 45 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto <i>p</i> -aminofenol.	88
Figura 46 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto <i>m</i> -aminofenol	89
Figura 47 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto <i>p</i> -fenilenodiamina	90
Figura 48 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto <i>m</i> -fenilenodiamina	91
Figura 49 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto <i>o</i> -(aminofenil)metanol	92
Figura 50 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto ácido <i>p</i> -aminobenzóico	93
Figura 51 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto <i>m</i> -bromoanilina.....	94
Figura 52 – Espectros de RMN de ¹ H (a) e ¹³ C (b) do composto <i>p</i> -metoxianilina	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da literatura científica referentes à performance de diferentes catalisadores na reação de redução de nitroarenos.....	36
Tabela 2 – Planejamento fatorial para a avaliação da influência dos parâmetros reacionais para a síntese das CuONPs por mecanoquímica	39
Tabela 3 – Respostas do planejamento experimental.....	51
Tabela 4 – Otimização dos parâmetros reacionais para a redução do nitrobenzeno à anilina empregando as CuONPs como catalisador ^a	66
Tabela 5 – Redução de nitroarenos catalisada por CuONPs ^a	70

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SIGLAS

ATR-FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (do inglês <i>Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CCD	Cromatografia em camada delgada
CuONPs	Nanopartículas de óxido de cobre (II)
DLS	Espalhamento de luz dinâmico (do inglês <i>Dynamic light scattering</i>)
DOE	Planejamento experimental (do inglês <i>Design of experiments</i>)
DRX	Difração de raios X
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica (do inglês <i>Derivative Thermogravimetry</i>)
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (do inglês <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
E_g	Banda proibida (do inglês <i>band gap</i>)
GC-MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (do inglês <i>Gas chromatography mass spectrometry</i>)
ICSD	Base de dados de estruturas cristalinas (do inglês <i>Inorganic crystal structure database</i>)
MA	Moagem para síntese de ligas (do inglês <i>Mechanical alloying</i>)
MCS	Síntese mecanoquímica (do inglês <i>Mechanochemical synthesis</i>)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
NPs	Nanopartículas
RC	Razão de carga (razão entre massa de esferas e massa de reagentes precursores)
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
R _w	Indicador de convergência numérica
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UV-Vis	Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e do visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO GERAL	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	SÍNTESE MECANOQUÍMICA	17
2.1.1	Instrumentação: moinho de bolas	21
2.1.2	Planejamento experimental	26
2.1.3	Síntese de óxido de cobre (II).....	26
2.2	CATÁLISE.....	30
2.2.1	Redução catalítica de nitroarenos	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	MATERIAIS	38
3.2	MÉTODOS.....	38
3.2.1	Planejamento fatorial e ensaios de otimização para a síntese das CuONPs via mecanoquímica	38
3.2.2	Análise de tamanho hidrodinâmico das CuONPs	40
3.2.3	Caracterização morfológica e da composição química das CuONPs	40
3.2.4	Caracterização espectroscópica das CuONPs por DRX, FTIR e Raman	41
3.2.5	Caracterização da estabilidade térmica das CuONPs por análise termogravimétrica (TGA).....	42
3.2.6	Caracterização da área superficial das CuONPs.....	42
3.2.7	Caracterização da banda proibida das CuONPs.....	43
3.2.8	Reações de redução catalítica dos nitroarenos empregando as CuONPs.....	43
3.2.9	Recuperação e reuso das CuONPs no processo catalítico	44
3.2.10	Escalonamento da redução catalítica do nitrobenzeno e do <i>p</i> -nitrofenol.....	44
3.2.11	Métodos de caracterização estrutural e análise de conversão e seletividade	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	SÍNTESE MECANOQUÍMICA DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II) ..	47
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II).....	53
4.2.1	Morfologia e composição química das CuONPs.....	53

4.2.2	Caracterização das CuONPs por DRX, FTIR e Raman.....	57
4.2.3	Estabilidade térmica das CuONPs.....	62
4.2.4	Área superficial das CuONPs.....	63
4.2.5	Banda proibida das CuONPs	64
4.3	ATIVIDADE CATALÍTICA DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II) NA REDUÇÃO DE NITROARENOS	66
4.3.1	Recuperação e reuso das CuONPs na redução catalítica do nitrobenzeno...	72
4.3.2	Avaliação da escalabilidade da redução catalítica do nitrobenzeno e do <i>p</i> -nitrofenol.....	76
5	CONCLUSÕES.....	78
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN DE ¹ H E ¹³ C DOS AMINOARENOS	87
	ANEXO A – RELATÓRIO DO ENSAIO BET	96

1 INTRODUÇÃO

A energia necessária para promover as reações químicas é geralmente fornecida por calor, luz ou potencial elétrico; todavia, uma maneira fundamentalmente diferente de iniciar ou acelerar uma reação química é o uso da força mecânica. Esse conceito originou o termo mecanoquímica ainda em 1912 (TAKACS, 2013) e é, atualmente, uma abordagem alternativa bastante explorada para a síntese de materiais ou para a otimização de processos complexos. Em razão da sua rapidez, simplicidade quanto ao procedimento operacional, versatilidade e da possibilidade de conduzir as reações à temperatura e pressão ambientes e com baixo ou nulo consumo solventes (potencialmente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, quando não se tratando de água), essa técnica de síntese foi recentemente classificada pela União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) como uma das inovações químicas de maior potencial para tornar o nosso planeta mais sustentável (GOMOLLÓN-BEL, 2019; TAN; GARCÍA, 2019).

Ademais, há evidências crescentes de que a síntese mecanoquímica (MCS) oferece uma vantagem energética quando se utiliza moinhos de bolas. No estudo de Thorwirth *et al.* (2010), o consumo de energia para promover a oxidação do *p*-aminotolueno a compostos azo utilizando moinho de bolas foi de até uma magnitude menor em comparação a métodos convencionais ou de aquecimento por micro-ondas. Resultados semelhantes já haviam sido relatados por Schneider *et al.* (2009) que avaliaram o consumo de energia da promoção do acoplamento Suzuki-Miyaura sobre diferentes técnicas de síntese.

Nesse contexto, diferentes modelos de moinhos de bolas têm sido empregados para a produção de materiais orgânicos e inorgânicos. Utilizando tal instrumentação, o princípio da síntese consiste em promover as reações químicas pela energia liberada pelos choques das esferas de moagem entre si e pelos choques entre as esferas e as paredes do jarro de moagem. Compreende-se assim, que o produto final é o resultado de um conjunto de fatores manipuláveis, como por exemplo o tempo de moagem. Assim, o uso de tal equipamento envolve diversas análises iniciais para a interpretação da atuação dos parâmetros reacionais sobre determinada síntese (HOWARD; CAO; BROWNE, 2018; SURYANARAYANA, 2001).

Desse modo, o presente trabalho propôs um planejamento experimental para o estudo da influência de três fatores sobre a síntese mecanoquímica de nanopartículas de óxido de cobre (II) (CuONPs): velocidade de rotação, tempo de moagem e a razão de carga (razão entre a massa de esferas de moagem e a massa de material precursor). Cada fator foi avaliado em 2 níveis, resultando em uma análise fatorial 2^3 completa que totaliza oito experimentos.

A escolha por CuONPs deveu-se às significativas e abrangentes aplicações deste nanomaterial. Por ser um semiconductor com propriedades térmicas e mecânicas singulares, o óxido de cobre (II) nanoestruturado é aplicado em sensores de gás, células solares, baterias de lítio e supercondutores. Ainda, devido seu efeito bactericida e fungicida, possui aplicações na agricultura, na marinha e na medicina (ZHANG *et al.*, 2014b). Assim, diante de tantas aplicações, o mercado de CuONPs foi avaliado em USD 97,8 milhões em 2018 com previsão de taxa de crescimento anual composta de 15%.

Neste trabalho, elas foram empregadas como catalisadores na redução de nitroarenos, aplicação de grande potencial devido ao baixo custo do material em relação aos comumente utilizados, como por exemplo, o ouro. CuONPs são particularmente atraentes catalisadores por permitirem, geralmente, que as reações químicas sejam conduzidas sob condições mais brandas e sustentáveis do que os demais óxidos metálicos, além de apresentarem seletividade elevada para reações de oxidação e de redução (GAWANDE *et al.*, 2016).

A redução de compostos nitroaromáticos é industrialmente realizada por métodos não catalíticos utilizando ferro elementar ou sulfetos, ou seja, processos que geram resíduos ácidos e/ou produtos secundários contendo enxofre (SHELDON; BEKKUM, 2002). Desse modo, o uso de catalisadores heterogêneos seletivos para promover de modo eficaz tal reação tem despertado considerável atenção, pois é uma alternativa ambientalmente mais amigável. Ademais, além de contornar os impactos ambientais, tem-se que os produtos da redução catalítica, os aminoarenos, são de interesse industrial e laboratorial. Eles são intermediários fundamentais na preparação de fármacos, corantes, agroquímicos e polímeros, além de serem a base de diversos intermediários, como amidas, iminas e compostos azo. Por conseguinte, vários métodos de redução catalítica já foram desenvolvidos; no entanto, ainda há espaço para métodos mais eficientes, simples e econômicos, os quais podem ser alcançados a partir de uma catálise heterogênea sustentável (ADITYA; PAL; PAL, 2015).

1.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanopartículas de óxido de cobre (II) (CuONPs) pela técnica mecanoquímica, caracterizá-las e aplicá-las como catalisadores na redução de nitroarenos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, este trabalho propõe:

- a) empregar a técnica da mecanoquímica para a síntese das CuONPs, com base em um planejamento experimental fatorial 2^3 completo, avaliando a influência dos três fatores reacionais: velocidade de rotação, tempo de moagem e razão de carga;
- b) definir a síntese mecanoquímica com o resultado mais satisfatório com base nos resultados obtidos pela técnica de espalhamento de luz dinâmico aplicados como fator resposta no planejamento experimental;
- c) caracterizar as nanopartículas quanto à morfologia, composição, cristalinidade, tamanho de cristalito, estabilidade térmica, área superficial e banda proibida;
- d) aplicar as CuONPs como catalisadores heterogêneos na redução de nitroarenos a anilinas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é desenvolvida uma contextualização do tema do presente trabalho a partir de uma revisão da literatura abordando a síntese mecanoquímica pelo uso de moinhos de bolas, seguida da apresentação do óxido de cobre (II) como um material de interesse em pesquisa e indústria. Por fim, uma abordagem sobre catálise, mais especificamente a respeito da redução catalítica de nitroarenos, é apresentada.

2.1 SÍNTESE MECANOQUÍMICA

No ano de 1997, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), incluiu no Compêndio de Terminologias Químicas, o *Gold Book*, o termo “reação mecanoquímica” com a seguinte definição: reação induzida pela absorção direta de energia mecânica (MCNAUGHT; WILKINSON, 1997). No início de 2019, a IUPAC citou a mecanoquímica como uma das dez inovações químicas de grande potencial para tornar nosso planeta mais sustentável, visto que é uma alternativa de síntese que requer baixo ou nenhum uso de solventes, adequando-se a princípios da química verde (GOMOLLÓN-BEL, 2019).

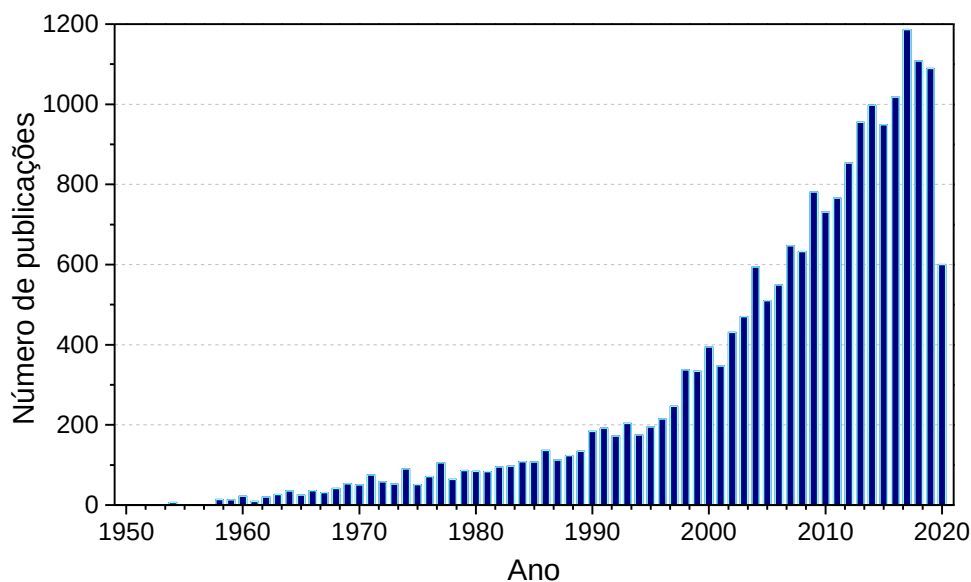
Não há informações históricas ou arqueológicas sobre como ou quando as primeiras reações mecanoquímicas foram realizadas. Sabe-se, entretanto, que forças mecânicas foram empregadas extensivamente há centenas de anos para processar grãos, minerais e pólvora pelo uso de métodos manuais, utilizando almofariz e pistilo. No entanto, os registros dos trabalhos de Michael Faraday de 1820 sobre o que ele chamava de “método seco”, fazem com que o cientista inglês seja citado por alguns autores como o “pai da mecanoquímica” (BOLDYREVA, 2013; TAKACS, 2013; TAN; GARCÍA, 2019).

Com o desenvolvimento dos moinhos motorizados pela companhia Retsch em 1923, surgiram as aplicações industriais, sendo um dos exemplos mais citados a produção de ligas (*mechanical alloying*, MA) à base de níquel, cujo processo foi desenvolvido em 1966 pelos pesquisadores da Companhia Internacional do Níquel, no Canadá. A abordagem mecanoquímica resolveu o desafio de dispersar pequenas partículas de óxidos metálicos nas respectivas matrizes metálicas, produzindo as chamadas ligas metálicas fortalecidas, as quais apresentam maior resistência à corrosão e à fadiga, o que possibilita seu emprego nas indústrias aeronáutica e nuclear (ALIOFKHAZRAEI, 2015; TAKACS, 2013). A mecanoquímica atraiu ainda mais atenção com a publicação do artigo de revisão de P. G. Fox, em 1975, intitulado

Mechanically initiated chemical reactions in solids. Nesse artigo, o autor descreve a aplicação do método para promoção de reações químicas, mais precisamente na decomposição de haletos metálicos, como ouro e prata, nos respectivos metais e halogênios moleculares (FOX, 1975).

O interesse atual pela mecanoquímica pode ser observado pelo gráfico apresentado na Figura 1, que ilustra o número de artigos publicados e disponíveis na plataforma *SciFinder*, uma das principais bases de dados científicas. Observa-se o número crescente de publicações envolvendo essa técnica alternativa, atingindo nos últimos 4 anos uma média de 1150 publicações por ano. Isso se deve à possibilidade de realizar reações a seco, contornando assim problemas de solubilidade entre os componentes reacionais, ou em certos casos, empregando pequenas quantidades de solvente. Ainda, as sínteses podem ser realizadas à temperatura ambiente e são comumente realizadas em tempos reacionais inferiores quando comparados aos métodos convencionais. Tais vantagens tornaram essa técnica uma ferramenta atraente na busca por alternativas ambientalmente seguras e sustentáveis (DO; FRIŠČIĆ, 2017; TAN; GARCÍA, 2019).

Figura 1 – Evolução do número de publicações retornadas pela plataforma *SciFinder* utilizando como palavra-chave o termo *mechanochemistry*.



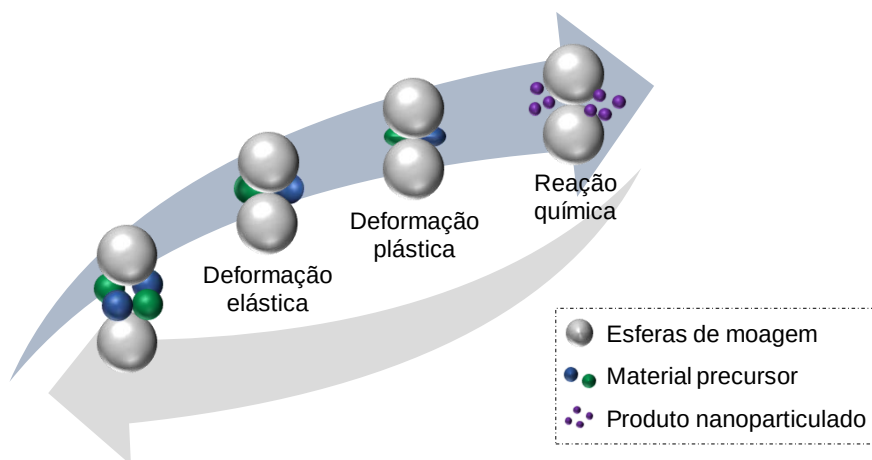
Fonte: Plataforma *SciFinder* (junho de 2020)¹.

Com relação ao mecanismo de ação das forças mecânicas na promoção das reações químicas, entende-se que a energia necessária para a transformação é originada nos pontos de

¹ A plotagem gráfica foi gerada a partir do número de publicações retornadas pela plataforma *SciFinder* utilizando como palavra-chave o termo *mechanochemistry*, e sem demais filtros.

alta temperatura e pressão gerados no momento do choque entre as esferas de moagem e o material precursor. Na colisão, a energia cinética é dissipada sob forma de deformação, fricção e calor, os quais inicialmente promovem deformações elásticas no material. À medida que a energia aumenta, a distorção elástica é transformada em deformação plástica irreversível, no qual as partículas se unem sem nenhuma reação química, portanto, a agregação de partículas é bastante esperada. A deformação plástica ocorre normalmente sob tensão de cisalhamento, paralela à superfície do material, em oposição às fraturas quebradiças que ocorrem sob tensão na direção perpendicular à superfície. Consequentemente, são desencadeadas as reações acompanhadas de uma contínua redução do tamanho da partícula. A taxa de consumo dos precursores dependerá dos parâmetros da metodologia e também da proporção entre os reagentes iniciais (Figura 2) (XU *et al.*, 2015). Paralelamente a esses fenômenos, a amostra forma uma camada na superfície das esferas, gerando um leito onde ocorrem mais rearranjos e deformações, culminando também em reação química (BURMEISTER *et al.*, 2018).

Figura 2 – Esquema representativo das etapas da reação mecanoquímica com moinho de bolas



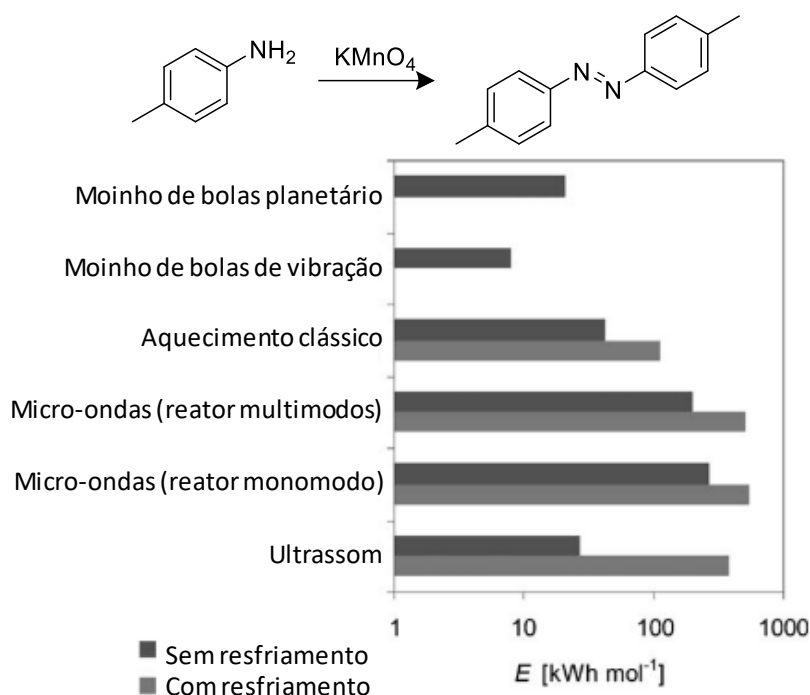
Fonte: adaptado de Xu *et al.* (2015).

Nesse contexto, devido à necessidade de novos métodos mais verdes, a síntese mecanoquímica (MCS) é reconhecida como um método alternativo não convencional que, em temperatura ambiente, viabiliza reações químicas de modo rápido e operacionalmente fácil para a obtenção de materiais na escala nanométrica. É normalmente uma técnica a seco, realizada em um moinho de bolas e tem sido empregada na produção de uma variedade de materiais, orgânicos ou inorgânicos, comercialmente úteis e cientificamente interessantes (HOWARD; CAO; BROWNE, 2018; TAN; GARCÍA, 2019).

Uma outra vantagem da síntese mecanoquímica que vem sendo relatada trata do consumo energético. Há evidências crescentes de que a mecanoquímica proporciona uma

vantagem energética. Thorwirth *et al.* (2010) estudaram o consumo de energia para promover a conversão do *p*-aminotolueno a compostos azo utilizando como oxidante o permanganato de potássio (KMnO₄). Os autores compararam o gasto energético desta síntese conduzida em dois tipos de moinho de bolas (de vibração e planetário) com métodos convencionais e de aquecimento por micro-ondas e verificaram que estes últimos consomem até dez vezes mais energia (Figura 3).

Figura 3 – Consumo de energia de diferentes métodos na reação de oxidação do *p*-aminotolueno a compostos azo

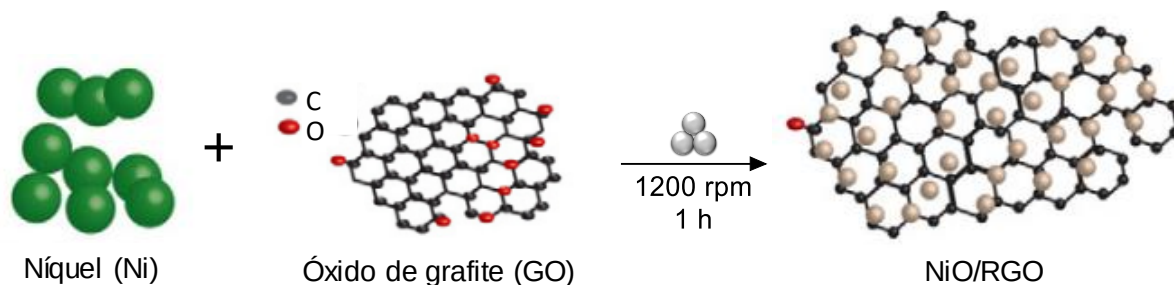


Fonte: adaptado de Thorwirth *et al.* (2010).

Schneider *et al.* (2009) já haviam relatado essa eficiência energética associada à mecanoquímica. Os autores trabalharam com reações de acoplamento Suzuki-Miyaura e inferiram que o uso de moinhos de bolas para promover tal reação foi mais eficiente (quanto ao consumo de energia) do que irradiação por micro-ondas.

No artigo de revisão de Šepelák *et al.* (2013) são citados diversos trabalhos em que a síntese mecanoquímica foi o método empregado para a obtenção de diversos materiais, como ferritas, aluminas e demais óxidos. Kahimbi *et al.* (2017), por exemplo, moeram pó de níquel (Ni) com óxido de grafite (GO) e obtiveram, em 1 h de síntese mecanoquímica, um composto de óxido de níquel (NiO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) (Figura 4).

Figura 4 – Síntese mecanoquímica de NiO/RGO partindo de níquel elementar e óxido de grafite

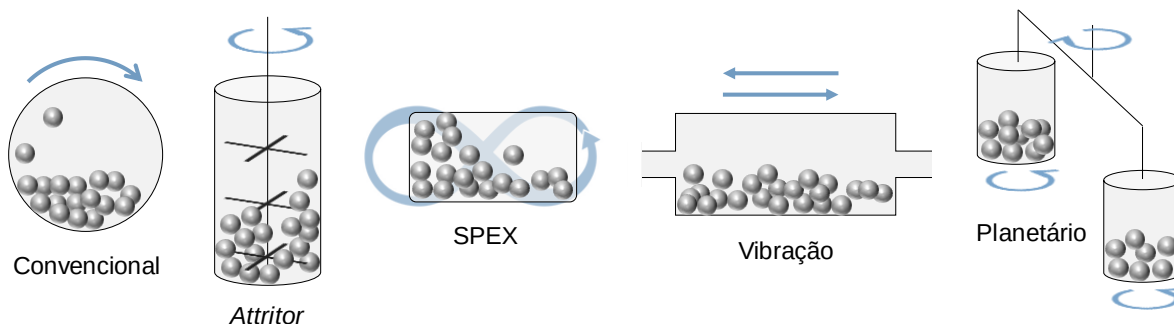


Fonte: adaptado de Kahimbi *et al.* (2017).

2.1.1 Instrumentação: moinho de bolas

Atualmente, diferentes tipos de moinhos são comercializados tanto para aplicações e estudos em escala laboratorial como industrial. Dentre eles destacam-se os moinhos de bolas dos tipos convencional, *attritor*, SPEX, de vibração e planetário (Figura 5).

Figura 5 – Representação dos principais tipos de moinhos de bolas utilizados na síntese mecanoquímica e os respectivos movimentos dos jarros de moagem



Fonte: adaptado de Bálanz *et al.* (2013) e Suryanarayana (2001).

Os modelos diferem entre si conforme sua capacidade, eficiência, rotação e impacto sobre as partículas; contudo, sua função comum é a fricção das partículas de sólidos objetivando a redução do tamanho dessas e quando desejado, a reação química. O moinho de bolas convencional consiste em um jarro que gira horizontalmente em torno do seu eixo de rotação. A amostra e as esferas de moagem são arrastadas pela parede do jarro de moagem, caindo logo em seguida pela ação da gravidade em um ciclo contínuo, induzindo fenômenos de choque e de atrito sobre o sistema particulado. Esse modelo é amplamente utilizado na indústria, uma vez que seu dimensionamento pode atingir vários metros. A duração da moagem, entretanto, é

geralmente longa, durando até dias, mas tal fator é recompensado pela massa de pós moídos que chega a toneladas (JANOT; GUÉRARD, 2005; SURYANARAYANA, 2001).

O moinho do tipo *attritor* é constituído de um tambor vertical com uma série de impulsores na área interna, que são posicionados progressivamente em ângulos retos ao longo de um eixo central. Com o movimento dos impulsores, a moagem é conduzida pelos constantes choques entre as esferas e o material precursor, bem como deste com as paredes do jarro de moagem, acarretando a redução do tamanho da partícula. O atrito e o cisalhamento são os fenômenos predominantes; todavia, é reportada uma eficiência relativamente baixa devido à baixa distribuição do sistema particulado durante a moagem (JANOT; GUÉRARD, 2005; SURYANARAYANA, 2001).

O moinho do tipo SPEX, cuja sigla significa *Sample Preparation and handling techniques for the Emission, infrared, and X-ray spectroscopist*, é um modelo exclusivo da empresa CertiPrep e o mais comumente usado para a síntese de ligas metálicas. Sua capacidade de moagem é de 10 a 20 g de amostra e possui uma agitação para frente e para trás combinando ainda, movimentos laterais das extremidades do frasco, descrevendo assim, uma rota que remete ao símbolo do infinito (∞). Esse movimento, combinado com velocidades de até 1200 rpm, torna esse modelo um moinho de alta energia devido às elevadas forças de impacto das esferas de moagem (ALIOFKHAZRAEI, 2015; SURYANARAYANA, 2001).

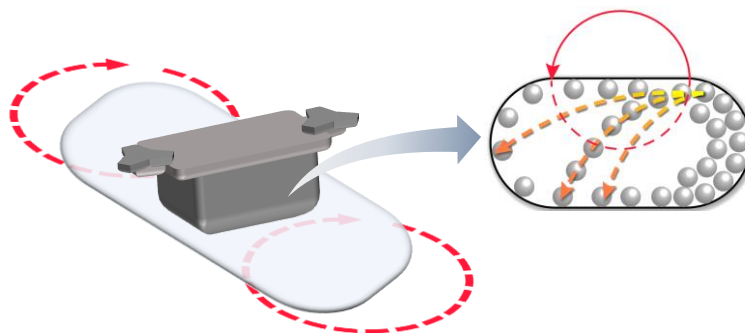
No moinho de vibração, todo o corpo do jarro de moagem, as esferas e a amostra são submetidos a uma vibração frequente em um único eixo, comumente o eixo horizontal. A redução do tamanho do material ocorre majoritariamente pelos impactos repetitivos (JANOT; GUÉRARD, 2005; SURYANARAYANA, 2001).

O moinho de bolas do tipo planetário deve seu nome ao movimento planetário dos jarros, os quais estão dispostos em um disco de suporte rotativo, aliado a um mecanismo que faz com que eles girem em torno dos seus próprios eixos, mas em direção oposta ao disco da base. A consequência desse movimento é a ocorrência de choques tangenciais, que envolvem fenômenos de fricção e de choques frontais, que induzem à compressão do material nas paredes do jarro de moagem (SURYANARAYANA, 2001; TAKACS, 2013).

O modelo de moinho de bolas Emax, desenvolvido pela empresa Retsch em 2013, o qual é empregado no presente trabalho, possui uma rotação exclusiva. Ele soma movimentos vibracionais e circulares, gerando uma combinação de atrito e impacto de alta energia, permitindo a produção de partículas extremamente finas com tempos menores de moagem. O equipamento possibilita o uso simultâneo de dois jarros de moagem, ambos de seção elíptica e montados sobre dois discos que movem os jarros em um percurso circular sem alterar sua

orientação. Desse modo, há a possibilidade de promover duas sínteses, distintas ou não, ao mesmo tempo (Figura 6).

Figura 6 – Representação esquemática dos movimentos externo e interno no moinho de bolas modelo Emax da Retsch



Fonte: adaptado de Retsch (2014).

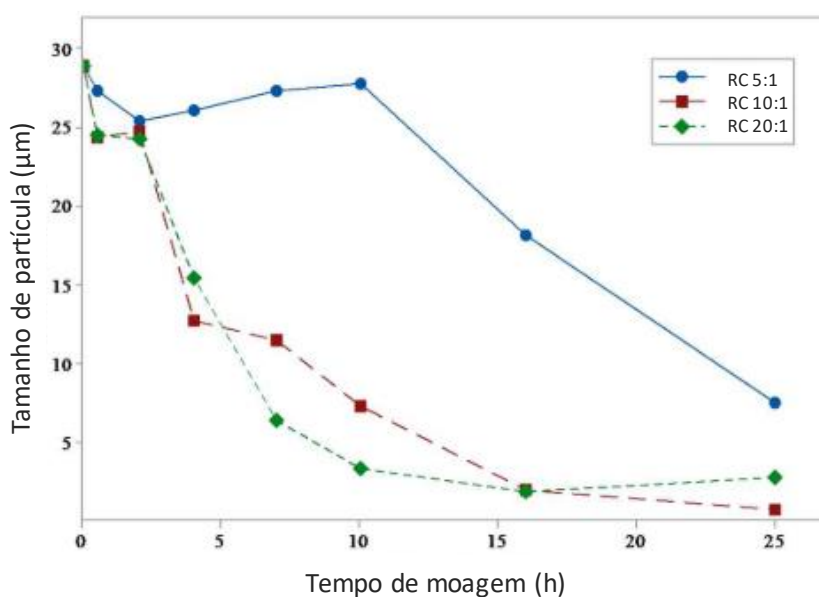
Assim, tratando-se de um processo dinâmico, independentemente do tipo de moinho, há outros parâmetros reacionais de suma importância que atuam sobre a constituição e morfologia do produto final, como: material do jarro e das esferas de moagem, preenchimento do jarro, razão de carga, tamanho das esferas de moagem, velocidade de rotação, temperatura e tempo de moagem. Todos esses fatores também atuam sobre o desempenho das reações mecanoquímicas, ou seja, na energia cinética, em como essa energia é transferida para os reagentes e na frequência das colisões (HOWARD; CAO; BROWNE, 2018).

O material do jarro e das esferas de moagem é importante, pois devido aos impactos consecutivos provenientes da moagem, há risco de contaminação. Desse modo, o jarro e as esferas são geralmente fabricados em aço inoxidável, carbeto de tungstênio, dióxido de zircônio ou teflon, sendo desses, o carbeto de tungstênio a melhor opção porque é considerado o mais resistente e inerte, eliminando o risco de contaminação da amostra proveniente da erosão do material das esferas e do próprio jarro de moagem (BURMEISTER *et al.*, 2018; DO; FRIŠČIĆ, 2017; SOPICKA-LIZER, 2010).

Quanto ao preenchimento do jarro de moagem, Suryanarayana (2001) discute a importância do uso adequado desse espaço para uma síntese eficiente. Em seu trabalho é recomendado o uso de até 50% do volume total do jarro, pois se for pouco preenchido haverá baixa taxa de produção, enquanto se for muito preenchido os impactos serão de baixa energia e não promoverão a síntese. Ainda, referente ao tamanho das esferas de moagem, é constatado que moagens de maior energia são realizadas utilizando esferas de diferentes tamanhos, uma vez que isso randomiza os movimentos do sistema gerando maior número de combinações de choques, otimizando o princípio reacional.

A razão de carga (RC) representa a razão entre a massa de esferas de moagem e a massa de reagentes ou de material precursor. Estudos apresentam razões de 1:1 até 220:1, mas recomenda-se o máximo de 100:1 para sínteses mecanoquímicas, pois considera-se que a frequência dos choques é proporcional à razão de carga, logo, quando esta é alta, ocorre maior redução do tamanho de partículas do sistema. No entanto, autores ressaltam que, em alguns casos, uma razão muito elevada pode acarretar à amorfização indesejada do material (ALIOFKHAZRAEI, 2015; SURYANARAYANA, 2001). Biyik e Aydin (2017) apresentaram a influência que a razão de carga exerce em relação ao tempo de moagem sobre o tamanho de partícula (medido por difração a laser) na síntese da liga Cu25W utilizando um moinho de bolas planetário (Figura 7).

Figura 7 – Variação do tamanho de partícula da mistura de pó Cu25W em função da razão de carga e do tempo de moagem

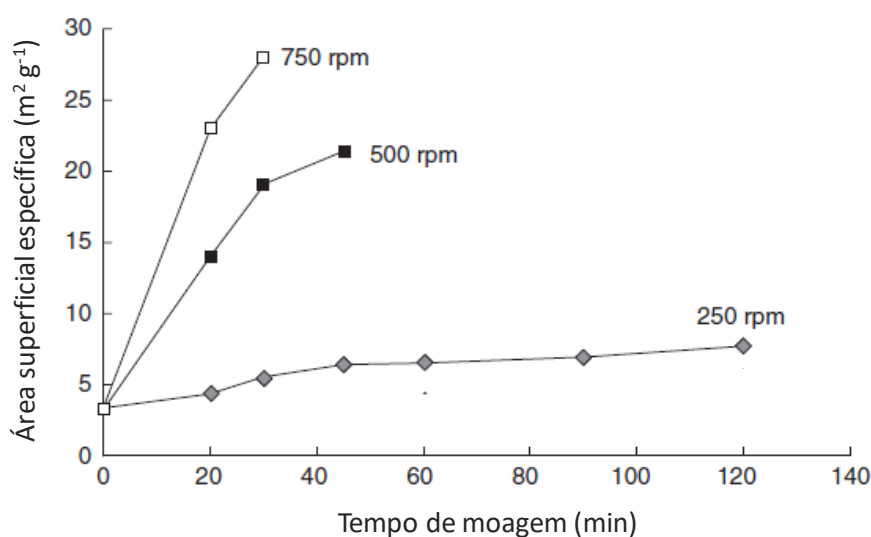


Fonte: adaptado de Biyik e Aydin (2017).

Os parâmetros velocidade de rotação, temperatura e tempo de moagem atuam concomitantemente. Altas velocidades de rotação acarretam o aumento do número de colisões por unidade de tempo, consequentemente, aumentando a temperatura no interior do jarro. Isso é vantajoso quando o tempo de moagem é curto ou quando a difusão é requerida para promover a formação de ligas; do contrário, gera o risco de decompor a amostra. Em moagens de longa duração, fases indesejáveis podem ser formadas, além de gerar o risco de contaminação (ALIOFKHAZRAEI, 2015). Sopicka-Lizer (2010) apresentou a influência da velocidade de rotação e do tempo de moagem sobre o tamanho de partícula (representado pela área superficial)

na produção de cerâmica β -SiAlON em um moinho de bolas planetário (Figura 8). Ademais, tais resultados evidenciam a relação inversamente proporcional entre a velocidade de rotação e o tempo de moagem. Salienta-se, todavia, que cargas elevadas, ou seja, energia demasiada, pode infligir à desintegração física das partículas, bem como à quebra de sua estrutura cristalina, promovendo a amorfização do material (BALÁŽ *et al.*, 2013; BURMEISTER *et al.*, 2018).

Figura 8 – Influência da velocidade de rotação e do tempo de moagem sobre a área superficial na síntese de cerâmica β -SiAlON



Fonte: adaptado de Sopicka-Lizer (2010).

Ainda, para ajudar na homogeneidade e na mistura, agentes de moagem podem ser usados. A adição de um sal diluente e inerte (mais comumente cloreto de sódio ou cloreto de lítio) aos reagentes precursores evita a ocorrência de aglomeração, pois o diluente separa os reagentes e absorve parte da energia de colisão durante a moagem, reduzindo a transferência de energia para os reagentes e a temperatura de moagem (BALÁŽ *et al.*, 2013; HOWARD; CAO; BROWNE, 2018).

Assim, diante das diversas possibilidades de síntese por manipulação dos parâmetros reacionais em uma síntese mecanoquímica, a realização de um planejamento experimental (DOE, do inglês *design of experiments*) torna-se uma importante medida para a melhoria do processo em que o resultado depende das diferentes variáveis ou da combinação destas.

2.1.2 Planejamento experimental

O planejamento experimental, mais conhecido como DOE (do inglês *Design of experiments*), consiste, como o próprio termo sugere, no planejamento de uma série de experimentos que, após o término, forneçam as informações de interesse. É uma ferramenta que visa a otimização e o melhoramento dos processos, minimizando custo e tempo, e dessa forma, potencializando a produtividade (LEARDI, 2009).

Dentre as metodologias de DOE, o planejamento fatorial é amplamente empregado para a avaliação da influência das variáveis sobre uma resposta de interesse, permitindo uma análise qualitativa individual dos fatores, bem como das possíveis interações entre os mesmos. Para realizar um planejamento fatorial, inicialmente definem-se a resposta de interesse e os fatores a serem investigados, sendo que estes devem ser variáveis que o experimentador é capaz de controlar. Com um número de fatores (k) variando de 2 a 4, o planejamento fatorial completo de dois níveis (codificados como -1 e +1), é a projeção mais utilizada, exigindo assim, a execução de 2^k ensaios diferentes, sendo por isso, chamado de planejamento fatorial 2^k (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A utilização dessa ferramenta em estudos empíricos que abrangem variáveis independentes e/ou interdependentes torna possível a realização de uma quantidade mínima de experimentos necessária para obter-se conclusões de forma mais rápida, e consequentemente, economizar recursos financeiros (LEARDI, 2009; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Assim, diante das diversas variáveis manipuláveis para a promoção de uma síntese mecanoquímica, o presente trabalho faz uso de um planejamento experimental, especificamente do planejamento fatorial 2^k , para a síntese das nanopartículas de óxido de cobre (II) (CuONPs), tendo como incentivos o interesse industrial por esse material e a possibilidade de produção do mesmo de modo mais rápido, operacionalmente simples e considerando os preceitos de uma síntese verde.

2.1.3 Síntese de óxido de cobre (II)

Óxidos metálicos representam uma classe de materiais de relevante importância científica e tecnológica e por isso, o desenvolvimento de metodologias sintéticas para esses óxidos tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores. O óxido de cobre (II), também chamado de óxido cúprico, ocorre na natureza como o mineral tenorita (CuO). É um material

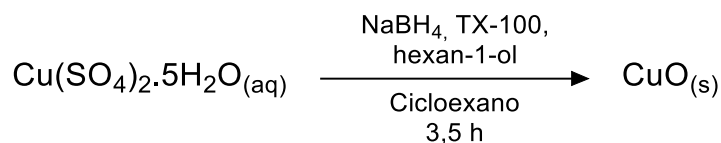
semicondutor com propriedades físicas e químicas que podem ser amplificadas via modificações em sua estrutura (WOLD; DWIGHT, 1993). As CuONPs possuem propriedades térmicas e mecânicas singulares e seus desempenhos óptico e elétrico viabilizam aplicações em sensores de gás, células solares, baterias de lítio e supercondutores (ZHANG *et al.*, 2014b). Na agricultura são utilizadas como fungicidas em cultivos e em madeiras, enquanto na indústria naval são aplicadas na formulação de tintas anti-incrustantes (ALMEIDA; DIAMANTINO; DE SOUSA, 2007). Ainda, possuem propriedades bactericidas e na área da medicina, a citotoxicidade do óxido de cobre (II) nanoestruturado é estudada no combate a células cancerosas (GNANAVEL; PALANICHAMY; ROOPAN, 2017).

Outra aplicação bastante comum desse material é como catalisador em reações químicas. As CuONPs são particularmente atraentes para esse fim, pois, geralmente, permitem que as reações químicas sejam conduzidas sob condições mais brandas e sustentáveis do que os demais óxidos metálicos, além de apresentarem seletividade elevada para reações de oxidação e de redução (GAWANDE *et al.*, 2016).

Segundo o último relatório da *Value Market Research*, uma plataforma digital que fornece relatórios com dados de produção e consumo de produtos no mercado mundial, bem como valores de mercado e tendências futuras, o mercado global de óxido de cobre (II) nanoparticulado irá atingir o valor de 260 milhões de dólares em 2025, sendo que em 2018 ele foi avaliado em 97,8 milhões de dólares (WALIA, 2019). Tal cenário expande o interesse científico e comercial pela síntese desse material nanoestruturado. No entanto, do ponto de vista industrial e ambiental, muitos métodos reportados são inviáveis devido ao alto consumo de solvente, procedimento de longa duração, uso de múltiplos reagentes, baixa conversão e à necessidade de etapas de tratamento térmico, além de não garantirem o alcance da escala nanométrica e/ou da homogeneidade do produto particulado final (GAWANDE *et al.*, 2016; GIRI *et al.*, 2017).

Kumar *et al.* (2013) reportaram o uso do método de microemulsão reversa para obter CuONPs com dimensões entre 55 e 100 nm a partir da redução do sulfato de cobre (II) pentaidratado com NaBH_4 (Figura 9). Nessa metodologia, empregou-se o solvente orgânico cicloexano e o surfactante Triton X-100, para controlar a formação das nanopartículas, evitando assim o aumento de tamanho das mesmas. Porém, de acordo com a metodologia apresentada, e considerando a escala da síntese, a qual parte de 225 μL de uma solução de sulfato de cobre (II) pentaidratado 5% (m/v), representando 0,045 mmol, ou seja, 0,01125 g do reagente precursor de cobre (II), estima-se que para preparar 1 g das CuONPs seria necessário o volume de 13 L de cicloexano.

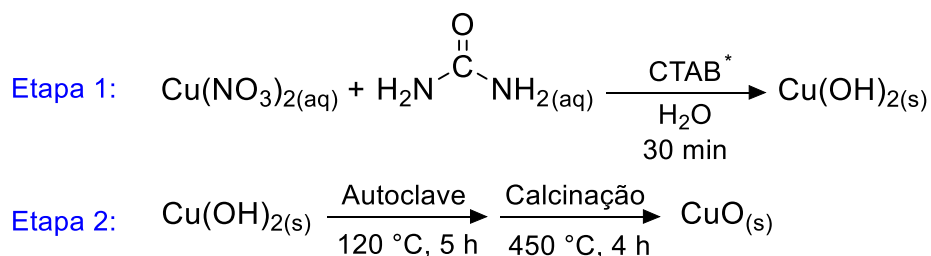
Figura 9 – Proposta de síntese de óxido de cobre (II) pelo método de microemulsão reversa partindo de sulfato de cobre (II) pentaidratado



Fonte: a autora.

No trabalho reportado por Murugesan *et al.* (2018), em que foi empregado o método hidrotérmico para a síntese do CuO a partir de nitrato de cobre (II), foi utilizado uma quantidade relativamente menor de solvente (aproximadamente 10% m/v). No entanto, considerando a etapa do tratamento hidrotérmico, foram necessárias 9 h para obtenção de partículas de óxido de cobre (II) que não atingiram a escala nanométrica, visto que adquiriam uma morfologia *platelet-like* com espessura variando entre 0,2 e 0,4 μm e comprimento de 0,5 a 1,5 μm (Figura 10).

Figura 10 – Proposta de síntese de óxido de cobre (II) pelo método hidrotérmico partindo de nitrato de cobre (II)



* CTBA: Brometo de cetiltrimetilamonio

Fonte: a autora.

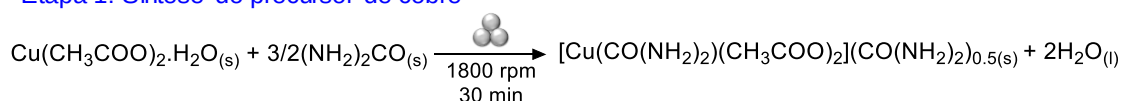
Nesse contexto, a síntese mecanoquímica é uma alternativa bastante promissora. Como exemplo da síntese de CuONPs envolvendo a mecanoquímica, Tadjarodi e Roshani (2014) empregaram um moinho de bolas para promover a reação entre o acetato de cobre (II) e a ureia, levando à formação de um composto de coordenação. O composto de coordenação foi então submetido a uma etapa calcinação por 2 h, o qual levou à formação do óxido de cobre (II), com um tamanho médio de partícula de 86 nm (Figura 11a). O mesmo método foi empregado por Ameri *et al.* (2017), os quais sintetizaram o oxalato de cobre (II) a partir da reação mecanoquímica entre o acetato de cobre (II) e oxalato de amônio. Posteriormente, oxalato de cobre (II) foi submetido à etapa de calcinação a 400 $^\circ\text{C}$ por 2h, levando à formação das CuONPs

com um tamanho médio de 75 nm (Figura 11b). É importante salientar, contudo, que apesar dos resultados satisfatórios obtidos nesses trabalhos quanto ao tamanho nanométrico das CuONPs, a mecanoquímica não foi empregada diretamente para síntese das mesmas, mas sim para a síntese dos respectivos precursores.

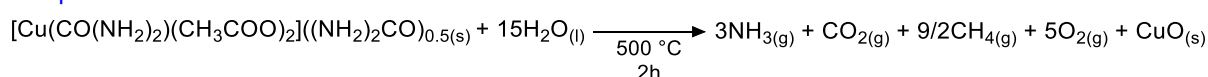
Figura 11 – Rotas mecanoquímicas para a síntese de CuONPs partindo de acetato de cobre (II) com ureia (a) e com oxalato de amônio (b)

(a)

Etapa 1: Síntese do precursor de cobre

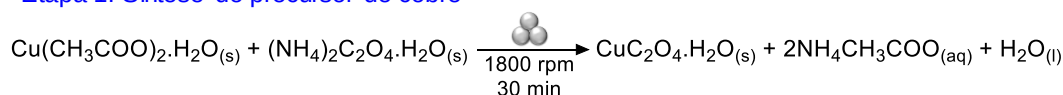


Etapa 2: Tratamento térmico

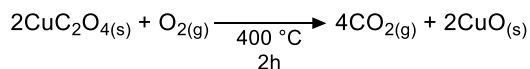


(b)

Etapa 1: Síntese do precursor de cobre



Etapa 2: Tratamento térmico

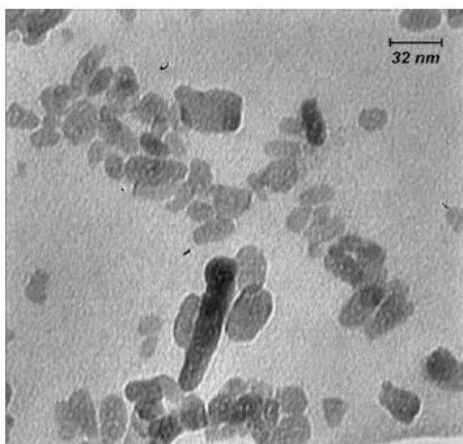
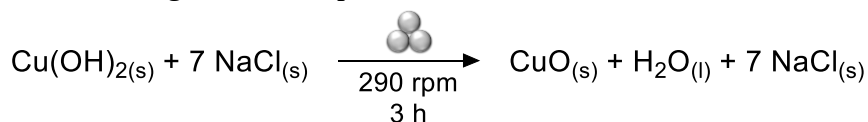


Fonte: a autora.

Aderindo à proposta da mecanoquímica, em que uma das perspectivas mais promissoras é a preparação de compostos cristalinos sem qualquer tratamento térmico adicional, ou seja, uma síntese de etapa única, encontra-se o trabalho de Ayask, Khaki e Sabzevar (2015). Nesse trabalho, os autores descrevem a síntese de CuONPs a partir do hidróxido de cobre (II) e cloreto de sódio (razão molar 1:7), utilizando um moinho planetário aplicando rotação de 290 rpm e razão de carga 20:1. Os autores inicialmente acreditavam que o cloreto de sódio agiria como um reagente, promovendo a obtenção de cloreto de cobre (II) que, por fim, seria reduzido a óxido. Contudo, realizando ensaios de DRX ao longo de 12 h de moagem, o grupo concluiu que o sal age como um agente dispersante, ou seja, tem a propriedade de prevenir o crescimento das nanopartículas sintetizadas, controlar a distribuição do tamanho delas e suprimir sua aglomeração, o que em verdade, já havia sido reportado por outros autores na literatura, conforme citado anteriormente (BALÁŽ *et al.*, 2013; HOWARD; CAO; BROWNE, 2018). Assim, devido à baixa rotação, foram necessárias 3 h de moagem para a obtenção de um sistema

particulado de CuO, porém sem homogeneidade morfológica ou dimensional (Figura 12). Os autores não reportam o rendimento final para as nanopartículas obtidas.

Figura 12 – Síntese mecanoquímica de óxido de cobre (II) utilizando agente dispersante e micrografia obtida por MET das CuONPs sintetizadas



Fonte: adaptado de Ayask, Khaki e Sabzevar (2015).

Sendo assim, percebe-se que ainda há espaço para um método de síntese mecanoquímica de CuONPs rápido e simples. Portanto, partindo da proposta de sua síntese com posterior aplicação catalítica, um breve conceito de catálise e seus princípios são abordados em seguida, direcionando esse referencial à aplicação na redução de nitroarenos.

2.2 CATÁLISE

No primeiro capítulo do livro *Superfícies do grafeno: partículas e catalisadores* (do original *Graphene Surfaces: Particles and Catalysts*), dos autores Kakaei, Esrafil e Ehsani (2019), há uma breve história sobre a catálise que mostra que seu conceito foi desenvolvido há quase 200 anos. Eles citam o resumo de ideias que o químico sueco Jöns Jacob Berzelius publicou em 1836:

É, então, provado que vários corpos simples ou compostos, solúveis e insolúveis, têm a propriedade de exercer sobre outros corpos uma ação muito diferente da afinidade química. Por meio dessa ação, eles produzem, nesses corpos, decomposições de seus elementos e diferentes recombinações desses mesmos elementos aos quais permanecem indiferentes.

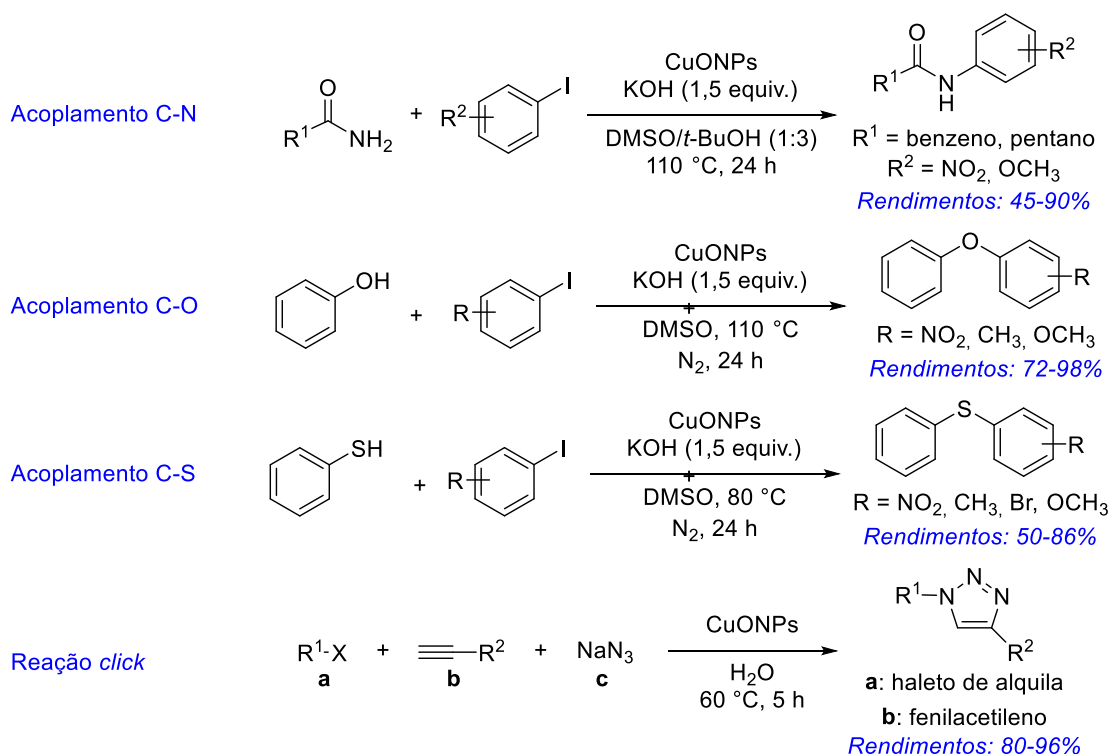
Com o entendimento atual sobre catálise, identifica-se que os “corpos simples ou compostos” aos quais Berzelius se referia, são os catalisadores, substâncias que proporcionam um caminho alternativo para uma reação química com uma menor energia de ativação, mas sem afetar o equilíbrio termodinâmico. Isso acarreta economia de tempo e de energia, duas das variáveis mais perseguidas pela indústria, independentemente da época. Outro fator de grande interesse industrial está na reutilização do catalisador, visto que este não é consumido durante a reação, possibilitando assim, sua recuperação na forma original no final do ciclo reacional.

A catálise é comumente classificada como homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea, os reagentes e o catalisador encontram-se na mesma fase, proporcionando assim uma melhor interação entre os componentes e, conseqüentemente, resultando em melhores rendimentos (SWIEGERS, 2008). Kakaei, Esrafil e Ehsani (2019) citam que tais catalisadores têm excelente seletividade; porém, é importante ressaltar que sua aplicação industrial normalmente é limitada devido às dificuldades e ao elevado custo da separação do catalisador do meio reacional.

Na catálise heterogênea, proposta deste trabalho, os reagentes e o catalisador encontram-se em fases distintas, viabilizando assim a separação do produto final do meio reacional e do catalisador. Este em fase sólida (metais ou óxidos metálicos, por exemplo), possui boa estabilidade térmica e múltiplos sítios ativos, o que aumenta a seletividade catalítica e facilita sua recuperação para futura reutilização conforme a vida útil do mesmo (FERLIN *et al.*, 2019; KAKAEI; ESRAFILI; EHSANI, 2019).

O óxido de cobre (II) nanoestruturado tem sido empregado em diferentes aplicações na área da catálise heterogênea. Como por exemplo, as CuONPs foram empregadas como catalisadores heterogêneos em reações de arilação de amidas, sejam elas cíclicas ou não (HALDER *et al.*, 2017) e em reações de acoplamento envolvendo as ligações C-N, C-O e C-S (GAWANDE *et al.*, 2016; TRIVEDI *et al.*, 2014). As CuONPs também são frequentemente empregadas como catalisadores em reações *click*, para a obtenção de anéis triazolínicos, que são resultantes da cicloadição entre uma azida orgânica e um alcino (Figura 13) (SASIDHARAN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017).

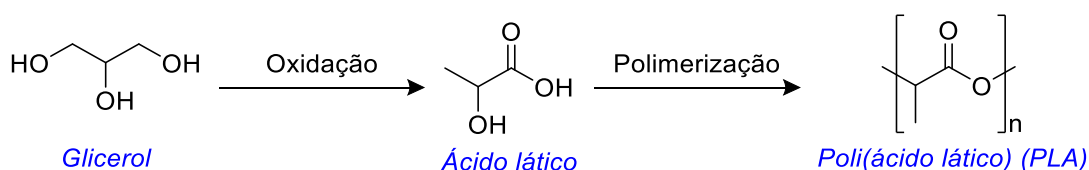
Figura 13 – Exemplos de reações de acoplamento C–N, C–O e C–S e da reação *click* empregando nanopartículas de óxido de cobre (II) como catalisador



Fonte: adaptado de Trivedi *et al.* (2014) e Sasidharan *et al.* (2020).

Ademais, uma potencial aplicação das CuONPs consiste na conversão do dióxido de carbono (CO₂) em produtos úteis à base de carbono. Um exemplo interessante foi reportado por Yang *et al.* (2018), em que CuONPs suportadas em carbono dopado com nitrogênio foram aplicadas como catalisadores na eletrorredução seletiva do CO₂ em etileno (C₂H₄). Outro exemplo de aplicação catalítica das CuONPs envolvendo a valorização de compostos oriundos de fontes renováveis, é a conversão do glicerol, coproduto na indústria do biodiesel, em ácido láctico. Este é um produto bioquímico utilizado para a produção de poli(ácido láctico) (PLA), um material de bastante interesse comercial e tecnológico por ser um polímero biodegradável (Figura 14) (LI; LI, 2020).

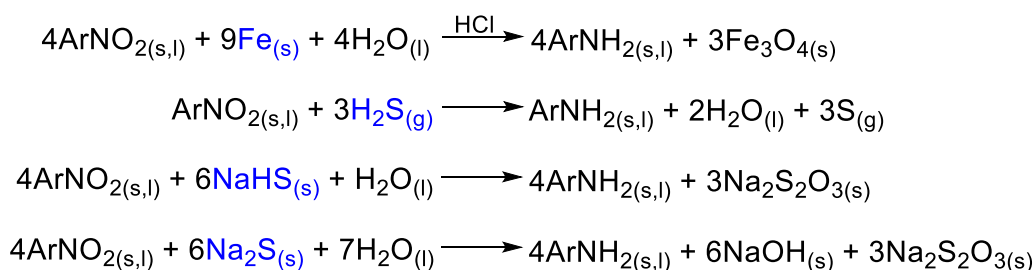
Figura 14 – Esquema representativo da obtenção do PLA partindo do glicerol



Fonte: a autora.

A proposta do presente trabalho consiste na redução catalítica de nitroarenos à aminoarenos (anilinas), a qual é uma reação de transformação de grupos funcionais bastante importante na síntese orgânica. Tal processo é industrialmente realizado por métodos não catalíticos utilizando ferro elementar ou sulfetos (Figura 15). Contudo, são processos que geram grande quantidade de resíduos ácidos e/ou de produtos secundários orgânicos contendo enxofre, levando a sérios problemas ambientais, além de não possuírem, na maioria das vezes, uma seletividade satisfatória. Desse modo, o uso de catalisadores heterogêneos para promover com eficiência e sustentabilidade tal reação tem despertado considerável atenção, pois é uma alternativa mais ambientalmente amigável (FRANCK; STADELHOFFER, 1988; SHELDON; BEKKUM, 2002).

Figura 15 – Exemplos de reações de redução não catalítica de nitroarenos



Fonte: adaptado de Franck e Stadelhofer (1988) e Sheldon e Bekkum (2002).

2.2.1 Redução catalítica de nitroarenos

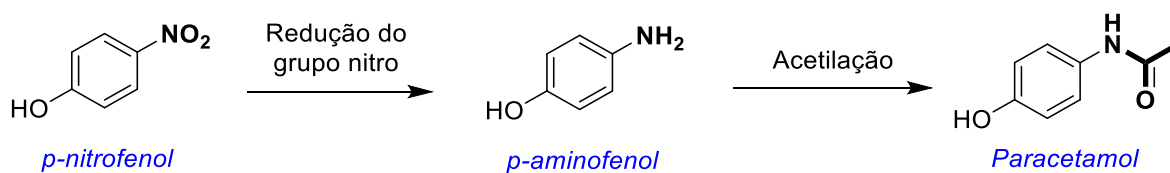
A redução de nitroarenos via catálise heterogênea é uma reação de bastante interesse, uma vez que os produtos da redução, os aminoarenos, são importantes blocos de construção na obtenção de produtos químicos finos, como por exemplo, corantes, agroquímicos, fármacos, e poliméricos, além de serem a base de diversos intermediários, como amidas, iminas e compostos azo (ADITYA; PAL; PAL, 2015; FERLIN *et al.*, 2019; GIRI *et al.*, 2017).

Segundo publicações de Dutia (2017) pela *Chemarc*, uma plataforma digital focada na indústria química, e de Pulidindi e Chakraborty (2017) pela *Global Market Insights*, empresa global de pesquisa e gerenciamento de mercado, o consumo global da anilina foi estimado em 7 milhões de toneladas em 2016 (USD 11,5 bilhões) e deverá atingir 9,3 milhões de toneladas em 2022, com uma taxa composta anual de crescimento (CAGR) de 6,5% para 2024. A produção desse composto é obtida via reação de substituição nucleofílica do clorobenzeno, ou

a partir da redução do nitrobenzeno, sendo que esta última representa 90% da produção total, devido à maior rapidez e ao melhor rendimento e recuperação do produto. Para ressaltar a importância da anilina, dados de 2016 reportam que 80% da produção foi empregada para síntese do difenilmetano diisocianato (MDI), o qual é aplicado na produção do poliuretano termoplástico (TPU) e do TPU expandido (e-TPU), materiais amplamente utilizados nos setores da construção civil, calçadista, eletrônica e automotiva (AKINDOYO *et al.*, 2016).

Outro exemplo que destaca a importância das anilinas está na sua aplicação na indústria farmacêutica. O *p*-aminofenol, por exemplo, é um intermediário para a síntese do paracetamol, também conhecido como acetoaminofeno, um fármaco com propriedades analgésicas e antitérmicas. O paracetamol é obtido a partir da reação de acetilação do *p*-aminofenol, sendo que este é proveniente da redução do *p*-nitrofenol (Figura 16). Tal processo de redução representa 95% do consumo do *p*-nitrofenol e, em 2017, seu consumo atingiu 40 mil toneladas (DUTIA, 2017; SCHLICHTER *et al.*, 2018).

Figura 16 – Rota de obtenção do paracetamol a partir da redução do *p*-nitrofenol



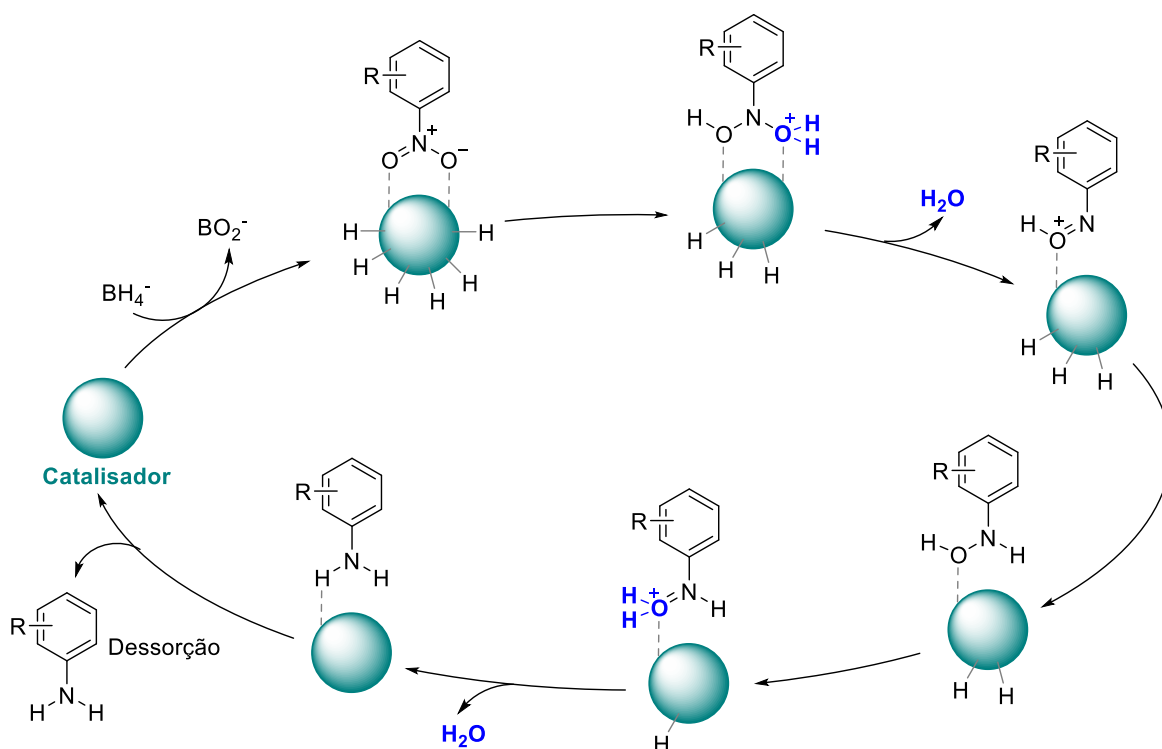
Fonte: a autora.

Desse modo, reconhecido o desafio de propor um método eficiente, brando e simples para a redução de nitroarenos utilizando catálise heterogênea, há um outro fator bastante importante além da escolha do catalisador, que é o próprio agente redutor. A utilização do gás hidrogênio é bastante difundida, inclusive industrialmente; porém, tal aplicação demanda altas pressões de H₂ (1-5 MPa), além de requisitar elevado tempo de reação (20-120 min) sob elevadas temperaturas (100-200 °C) para garantir bons rendimentos, o que torna-se muitas vezes inviável (FAN; HUANG; WANG, 2013; LIU; TIAN; JIANG, 2015).

Nesse contexto, a hidrogenação catalítica em que são empregados agentes doadores de hidrogênio como a hidrazina, ácido fórmico ou boroidreto de sódio, é uma alternativa atraente devido à simplicidade operacional e ao melhor controle da seletividade (SONG *et al.*, 2018a). Um esquema representativo da redução catalítica de nitroarenos utilizando boroidreto de sódio como agente redutor, proposta do presente trabalho, é apresentado na Figura 17. Essa proposta de mecanismo é baseada nos modelos de Langmuir–Hinshelwood e de Haber. O primeiro

consiste no mecanismo de catálise heterogênea inferindo que ambos o agente redutor e o nitroareno encontram-se adsorvidos na superfície do catalisador. O segundo trata do mecanismo de hidrogenação de compostos nitroaromáticos. Na primeira etapa, os íons boroidreto reagem com a água formando íons metaborato e hidrogênio. Este último, é adsorvido na superfície do catalisador promovendo a obtenção de um complexo de hidretos que reagem com o grupo nitro do nitroareno adjacente, gerando um intermediário nitroso e a perda de uma molécula de água. Essa etapa é seguida por uma rápida redução da hidroxilamina que, diante da perda de outra molécula de água, dá origem ao grupo amina. Assim, a redução do nitroareno pelas espécies de hidrogênio da superfície é a etapa determinante da catálise que é concluída com a dessorção do aminoareno (ADITYA; PAL; PAL, 2015; MOUSAVI *et al.*, 2018).

Figura 17 – Esquema representativo da redução catalítica de nitroarenos em meio aquoso usando boroidreto de sódio como agente redutor



Fonte: adaptado de Mousavi *et al.* (2018).

Quanto aos catalisadores já estudados, há uma vasta gama de compostos metálicos. Giri *et al.* (2017) cita como principais catalisadores, na redução de nitroarenos, complexos de metais nobres e nanopartículas metálicas derivadas de Rh, Ru, Pt, Pd, Au, Ag e Ni, ou ainda, agentes redutores derivados de Fe, Zn, Sn e Cu. Nanopartículas de ouro são, ultimamente, as mais estudadas devido à sua elevada estabilidade e eficiência, logo, há uma demanda que clama

pela substituição desses metais nobres que são caros e escassos e que acabam por limitar as aplicações industriais. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de metodologias já publicadas para a redução catalítica de nitroarenos utilizando agentes redutores como hidrazina hidratada ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), formiato de amônio (HCOONH_4), boroidreto de sódio (NaBH_4) e amônia-borana (NH_3BH_3).

Tabela 1 – Resultados da literatura científica referentes à performance de diferente catalisadores na reação de redução de nitroarenos

$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2 \xrightarrow[\text{Solvente, Condição reacional}]{\text{Catalisador, Agente redutor}} \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$

Catalisador	R	Agente Redutor		Solvente	Tempo Reacional (h)	T (°C)	Conv. (%) ^a	Referência
		Composto	Equiv.					
Ni-WC/C	H	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	13	Etanol	0,5	60	99	Ma <i>et al.</i> (2019)
	<i>p</i> -OCH ₃		13		0,7		97	
	<i>p</i> -Br		13		1,0		96	
Co@NPC-800	H	HCOONH_4	4	THF/Água (4,5:0,5)	12,0	120	>99	Duan <i>et al.</i> (2018)
	<i>p</i> -OH		4		12,0		>99	
	<i>p</i> -NH ₂		4		12,0		>99	
	<i>m</i> -Br		4		12,0		>99	
Au@SBA-15	H	NaBH_4	6	Etanol	4,0	30	>99	Ferlin <i>et al.</i> (2019)
	<i>p</i> -Br		6		3,0		>99	
	<i>p</i> -CHO		6		3,0		>99	
Cu ₂ O	H	NH_3BH_3	4	Etanol	0,4	30	92	Madasu <i>et al.</i> (2018)
	<i>p</i> -OH		4		0,4		96	
	<i>p</i> -NH ₂		4		0,4		99	
	<i>p</i> -COH		4		0,4		99	
AgNC	H	NaBH_4	10	Água	3,5	25	82	Giri <i>et al.</i> (2017)
	<i>p</i> -COOH		10		5,0		73	
	<i>m</i> -NH ₂		10		1,0		76	
	<i>p</i> -OCH ₃		10		4,5		85	
CuFe ₂ O ₄ -Grafeno	H	NaBH_4	5	Etanol/Água (1:1)	0,5	70	92	Zhang <i>et al.</i> (2014)
	<i>p</i> -OH		5		0,2		99	
	<i>p</i> -NH ₂		5		0,2		96	
	<i>p</i> -OCH ₃		5		0,2		99	

^a Conversões obtidas por GC-FID ou a partir dos produtos isolados.

Fonte: a autora.

Apesar das elevadas conversões obtidas nas metodologias apresentadas na Tabela 1, muitas se valem de catalisadores com estrutura complexa ou com metais de elevado custo. Outra questão importante trata da quantidade de nitroareno submetida à catálise.

Ma *et al.* (2019) e Duan *et al.* (2018) trabalharam com 0,5 mmol de substrato, quantidade relativamente baixa, mas mesmo assim, no primeiro trabalho foi necessário usar uma elevada quantidade de reagente redutor; enquanto no segundo, para suprir essa necessidade, trabalhou-se com longos tempos de reação. Ferlin *et al.* (2019) e Madasu *et al.* (2018) trabalharam com ainda menos substrato, apenas 0,1 mmol, motivo pelo qual as reações ocorreram em tempos menores e com temperatura mais branda, visto que esta tem a função de auxiliar na solubilidade do substrato com o meio. Giri *et al.* (2017) partiram de 1 mmol em suas reações, mas para trabalhar em meio aquoso e com temperatura ambiente, também fizeram uso de grande quantidade de agente redutor e os tempos de reação foram de até 5 h. Zhang *et al.* (2014) otimizaram esse tempo reacional, bem como a quantidade de agente redutor, com o aumento da temperatura da reação catalítica, o que garantiu conversões de até 99% em 10 min de reação partindo de 1 mmol de substrato.

Schlichter *et al.* (2018) utilizaram um material mesoporoso (MCM-41) impregnado com cobre metálico para a redução do *p*-nitrofenol e obtiveram bons resultados; contudo, a síntese do catalisador foi de longa duração, utilizando tolueno como solvente e ainda, com etapa de tratamento térmico de 10 h de duração. Logo, é importante o desenvolvimento de um catalisador por meios operacionalmente mais simples e utilizando materiais de menor complexidade, bem como a otimização dos parâmetros reacionais da redução catalítica de nitroarenos.

Nesse contexto, encontra-se a promissora possibilidade de aplicação de óxido de cobre (II) na redução de nitroarenos. Com esse objetivo, partindo das CuONPs sintetizadas via mecanoquímica, tem-se a oportunidade de substituir os metais nobres empregados nas reduções de nitroarenos e promover uma catálise heterogênea mais sustentável.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as metodologias empregadas para a síntese mecanoquímica das CuONPs e para a redução catalítica dos nitroarenos. Também são apresentadas as técnicas para a caracterização das nanopartículas, bem como para a caracterização dos produtos das reduções catalíticas.

3.1 MATERIAIS

Os reagentes cloreto de sódio (98%, Nuclear), hidróxido de cobre (II) (grau técnico, Sigma Aldrich), boroidreto de sódio (>98,5%, Sigma Aldrich), hidróxido de amônio (24-26%, Vetec) e etilenoglicol (99%, Didática) foram utilizados sem a prévia purificação. Os nitroarenos nitrobenzeno, *p*-nitrofenol, *m*-nitrofenol, *p*-nitroanilina, *m*-nitroanilina, *o*-nitrobenzaldeído, ácido *p*-nitrobenzóico e *m*-bromonitrobenzeno foram obtidos da Sigma Aldrich com grau de pureza analítico. O composto *p*-nitroanisol foi sintetizado de acordo com o procedimento reportado por Thongkum e Tuntulani (2011). A água utilizada nas reações, bem como nas etapas de lavagem das CuONPs, é ultrapura do tipo I obtida em sistema Milli-Q®.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Planejamento fatorial e ensaios de otimização para a síntese das CuONPs via mecanoquímica

Para avaliar a influência da velocidade de rotação, do tempo de moagem e da razão de carga ($k = 3$), foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 como apresentado na Tabela 2, totalizando oito experimentos. Os níveis estabelecidos foram: 1000 (-1) e 1500 rpm (+1) para a velocidade de rotação, 20 (-1) e 40 min (+1) para o tempo de moagem, e 40:1 (-1) e 60:1 (+1) para a razão de carga. A escolha desses níveis foi baseada nos trabalhos de Ayask, Khaki e Sabzevar (2015) e de Kahimbi *et al.* (2017). O diâmetro hidrodinâmico médio obtido para cada amostra foi empregado como fator resposta no planejamento fatorial (descrição no tópico 3.2.2). A avaliação dos resultados foi mediada pelo *software Minitab*® (BRYMAN; CRAMER, 2003).

Tabela 2 – Planejamento fatorial para a avaliação da influência dos parâmetros reacionais para a síntese das CuONPs por mecanoquímica

Ensaio	Parâmetros		
	Velocidade de rotação	Tempo de moagem	Razão de carga
S1	-1	-1	-1
S2	-1	+1	-1
S3	-1	-1	+1
S4	-1	+1	+1
S5	+1	-1	-1
S6	+1	+1	-1
S7	+1	-1	+1
S8	+1	+1	+1
VARIÁVEL		-1	+1
Velocidade de rotação (rpm)		1000	1500
Tempo de moagem (min)		20	40
Razão de carga		40:1	60:1

Fonte: a autora.

As sínteses mecanoquímicas foram realizadas no moinho de bolas modelo Emax da Retsch, localizado no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul. Inicialmente, 100 g de esferas de moagem de carbeto de tungstênio, sendo 50 g de esferas com o diâmetro de 3,0 mm e 50 g de esferas com o diâmetro de 4,0 mm, foram distribuídas nos dois jarros de moagem, também de carbeto de tungstênio e volume interno de 50 mL. Em seguida, uma mistura sólido-sólido de hidróxido de cobre (II) (11,7 mmol, 1,14 g para razão de carga de 40:1 e 7,8 mmol, 760 mg para razão de carga de 60:1) e cloreto de sódio (23,4 mmol, 1,36 g para razão de carga de 40:1 e 15,6 mmol, 910 mg para razão de carga de 60:1), em uma razão molar de 1:2, foi adicionada ao jarro de moagem e submetida aos ensaios mecanoquímicos nas diferentes condições estipuladas no planejamento fatorial (Tabela 2). Ainda, em todas as sínteses, realizou-se rotação reversa após decorrida a metade do tempo estabelecido com o objetivo de promover maior homogeneização do material precursor ao longo da síntese.

Após o término de cada moagem, as partículas foram lavadas com água ultrapura do tipo Milli-Q® (3x de 40 mL) para a remoção do cloreto de sódio (agente dispersante inerte) e em seguida, lavadas com 40 mL de solução de hidróxido de amônio para garantir a remoção do hidróxido de cobre (II) remanescente que pode não ter participado da reação. Cada lavagem foi intercalada com uma centrifugação a 5000 rpm por 5 min. A secagem das nanopartículas

foi realizada pelo processo de liofilização em um equipamento Labconco Freezone 4.5 Plus do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul.

3.2.2 Análise de tamanho hidrodinâmico das CuONPs

O tamanho médio e a distribuição do tamanho de partícula foram obtidos pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), utilizando o equipamento Beckman Coulter, DelsaTM Nano C Particle Analyzer, pertencente ao Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul. Foram preparadas dispersões das nanopartículas em etilenoglicol na concentração de 400 mg L⁻¹, as quais foram sonicadas por 10 min em um ultrassom por sonda Hielscher, modelo UP400S, com 70% de amplitude e ciclo de pulsão de 0,5 s. As análises foram realizadas em ordem aleatória e em triplicata com 70 leituras cada, utilizando uma cubeta de vidro. Nas análises foram utilizados os valores de índice de refração e de viscosidade de 1,43 e 16,06 cp, respectivamente, conforme estabelece o sistema interno do equipamento para o etilenoglicol, e que está de acordo com os valores descritos na literatura (HAYNES, 2017).

3.2.3 Caracterização morfológica e da composição química das CuONPs

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) acoplado à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de alto desempenho da Marca Tescan, modelo MIRA3, localizado no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul. Para esses ensaios, a amostra em pó foi fixada sobre uma fita dupla face de carbono e teve sua superfície recoberta com uma fina camada de ouro por um metalizador de bancada Denton Vacuum, modelo Desk V. O tempo de deposição do ouro foi de 25 s e os espectros de EDS foram registrados no modo varredura. O *software* de processamento e análise de imagens *ImageJ* foi usado para a análise da distribuição de tamanho de partícula a partir das micrografias obtidas pelo MEV-FEG, totalizando 200 contagens (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012).

No Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) foi realizada a análise das partículas por Microscopia Eletrônica de

Transmissão (MET) em um equipamento JEM-1200 EX II. Preparou-se uma dispersão de CuONPs na concentração de 100 mg L⁻¹ em etanol absoluto, a qual foi sonicada por 10 min em banho ultrassônico. Em seguida, uma gota da suspensão foi adicionada sobre um *grid* de cobre com filme de Formvar de 200 mesh. Após a remoção de excesso do meio líquido com papel filtro, o *grid* foi mantido por 24 h em um dessecador a temperatura ambiente.

3.2.4 Caracterização espectroscópica das CuONPs por DRX, FTIR e Raman

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo LabX XRD-6000, localizado no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul. Para as análises foi empregada uma radiação Cu K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ com passo angular de 0,05° e tempo de contagem de 4 s por passo. A voltagem e a corrente do tubo foram ajustadas em 40 kV e 30 mA, respectivamente. Para a análise das fases cristalinas presentes na amostra, bem como a formação do óxido de cobre (II), utilizou-se o *software QualX* (ALTOMARE *et al.*, 2015), programa computacional gratuito para identificação de fases, usando o banco de dados POW_COD atualizado em janeiro de 2019. A análise de Rietveld, o tamanho médio de cristalito e a microdeformação foram determinados com o auxílio do *software GSAS II* (TOBY; VON DREELE, 2013). O procedimento para realização do refinamento de Rietveld consistiu primeiramente em ajustar os parâmetros instrumentais utilizando silício como amostra padrão, para em seguida, ajustar os parâmetros estruturais da amostra.

Análises de infravermelho foram realizadas utilizando o espectrômetro de infravermelho Spectrum 400 da Perkin Elmer, com acessório de refletância total atenuada (ATR-FTIR) empregando um cristal de diamante. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 1 cm⁻¹ e 64 varreduras para o branco (*background*, cristal limpo e vazio) e 32 varreduras para a amostra. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais II da Universidade de Caxias do Sul.

A análise de Raman foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um microscópio inViaTM da marca Renishaw. Empregou-se um comprimento de onda de 532 nm com 50 mW de potência. Os espectros foram obtidos na faixa de 200 a 1000 cm⁻¹.

3.2.5 Caracterização da estabilidade térmica das CuONPs por análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das CuONPs foi analisada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul. A amostra (10 mg) foi aquecida da temperatura ambiente até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A análise foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo constante de 40 mL min⁻¹.

3.2.6 Caracterização da área superficial das CuONPs

A área superficial da amostra foi obtida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) por um equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1200e[®] do Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul. Inicialmente, 100 mg de amostra foram submetidos à uma etapa de desgaseificação sob vácuo por 20 h a 80 °C, para remover umidade e espécies adsorvidas. Em seguida, após uma repesagem, a amostra foi transferida para o módulo de análise e submetida a um fluxo de nitrogênio a -196 °C, momento este em que são desenvolvidas as isotermas de adsorção e dessorção em 3 h de ensaio. A área superficial do material é então obtida com o auxílio do *software NovaWin* versão 11.0 (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2008). O diâmetro de partícula também foi estimado, a partir desta técnica, utilizando a equação 1, uma relação matemática entre o tamanho de partícula e a área superficial da mesma assumindo uma morfologia majoritariamente esférica (LIU, 2013). Nessa equação, A_s é a área superficial obtida por BET (m² g⁻¹) e ρ é a densidade do material (g cm⁻³), no caso, 6,31 g cm⁻³ para o óxido de cobre (II), conforme o *Handbook of Chemistry and Physics* (HAYNES, 2017). A análise foi realizada em triplicata.

$$D_{BET} = \frac{6000}{A_s \cdot \rho} \quad (1)$$

3.2.7 Caracterização da banda proibida das CuONPs

O valor da banda proibida (E_g) das CuONPs, que representa a diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência, foi obtido a partir da análise por espectroscopia no UV-visível (UV-Vis) em um espectrofotômetro Beckman modelo Du®530 do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul. O espectro foi gerado na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. Para o preparo das amostras, as CuONPs foram dispersadas em água ultrapura tipo I (Milli-Q®), na concentração de 50 mg L⁻¹, e sonicadas por 15 min antes das análises. As leituras foram realizadas utilizando uma cubeta de quartzo. O valor da E_g (eV) foi obtido a partir do método gráfico de Tauc (equação 2), onde $h\nu$ é a energia do fóton (eV), a é a absorção do material (cm⁻¹), β é uma constante em relação ao material (eV cm⁻²) e n é igual a 2 (unidade adimensional) para o óxido de cobre (II) que possui uma transição direta (TADJARODI; ROSHANI, 2014).

$$(ah\nu)^n = \beta (h\nu - E_g) \quad (2)$$

3.2.8 Reações de redução catalítica dos nitroarenos empregando as CuONPs

Em um vial de vidro de 20 mL, munido de barra magnética, adicionou-se 1 mmol do nitroareno, 8 mol% de CuONPs (0,0064 g) e 6 mL de água ultrapura tipo I (Milli-Q®). Em seguida, foi adicionada a quantidade adequada de boroidreto de sódio a cada substrato e o vial fechado. O sistema foi então submetido à temperatura de 70 °C. As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD), as quais foram reveladas sob luz ultravioleta ($\lambda = 254$ nm) pelo equipamento Vilber Lourmat, n° V01 5131, do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul.

Quando verificada o consumo total do substrato (CCD), a mistura reacional foi filtrada, para remoção do catalisador, 10 mL de uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio foi adicionada e posteriormente os compostos orgânicos foram extraídos com éter etílico (3x de 15 mL). O extrato orgânico foi seco com MgSO₄ anidro, para a remoção de água residual, filtrado e finalmente, o solvente foi removido sob pressão reduzida em um rotaevaporador da marca Büchi, modelo R-210, do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul.

3.2.9 Recuperação e reuso das CuONPs no processo catalítico

Partindo da redução do nitrobenzeno, sob as mesmas condições definidas no tópico precedente, o catalisador foi recuperado e reutilizado por cinco ciclos consecutivos. Em um vial de vidro de 20 mL, também munido de barra magnética, adicionou-se o nitrobenzeno (1 mmol, 103 μ L), 8 mol% de CuONPs (0,0064 g), 2,5 equiv. de NaBH₄ (0,095 g) e 6 mL de água ultrapura tipo I (Milli-Q[®]). O sistema foi então submetido à temperatura de 70 °C e mantido por 10 min. Após, o aquecimento foi cessado, e a mistura reacional mantida em repouso por 10 min para a decantação do catalisador. A fase aquosa (sobrenadante) foi recuperada com o auxílio de uma micropipeta com capacidade de 1000 μ L. As partículas decantadas foram lavadas com água Milli-Q[®] (2x de 3 mL) e novamente empregadas como catalisador no próximo experimento. Assim, ao vial contendo as CuONPs recuperadas foi adicionado nitrobenzeno (1 mmol, 103 μ L), NaBH₄ (0,095 g) e 6 mL de água Milli-Q[®], e as reações conduzidas nas mesmas condições descritas previamente. Esse procedimento foi realizado para cada ciclo de reciclagem. Não foram realizados ajustes de massa. Ainda, para verificação da estabilidade estrutural do catalisador, após os cinco ciclos de reuso as partículas foram submetidas à análise de MEV-FEG.

3.2.10 Escalonamento da redução catalítica do nitrobenzeno e do *p*-nitrofenol

Para verificar a escalabilidade do processo catalítico proposto neste trabalho, as reduções do nitrobenzeno e do *p*-nitrofenol foram conduzidas aumentando em 10 vezes a escala. Em um balão de fundo redondo de 100 mL, munido de agitação magnética, adicionou-se 10 mmol do nitroareno (1,03 mL para o nitrobenzeno e 1,39 g para *p*-nitrofenol), 8 mol% de CuONPs (0,064 g) e 60 mL de água ultrapura tipo I (Milli-Q[®]). As quantidades de boroidreto de sódio foram estabelecidas a partir dos resultados descritos no tópico 3.2.8. As reações foram conduzidas a 70 °C e monitoradas por CCD, as quais também foram reveladas sob luz ultravioleta. Quando verificada conversão total do substrato, a mistura reacional foi filtrada e extraída com solução aquosa saturada de cloreto de sódio (20 mL) e éter etílico (4x de 20 mL). O extrato orgânico foi seco sobre MgSO₄ anidro para remoção de água residual, filtrado e o solvente foi removido sob pressão reduzida em um rotaevaporador da Büchi, modelo R-210, do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul.

3.2.11 Métodos de caracterização estrutural e análise de conversão e seletividade

As análises por CCD foram realizadas em cromatofolhas de sílica gel 60 F254 da marca Macherey-Nagel e reveladas sob luz ultravioleta ($\lambda = 254$ nm) pelo equipamento Vilber Lourmat, nº V01 5131, do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul.

A caracterização estrutural, bem como a avaliação dos valores de conversão e de seletividade das reações foram analisadas por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) em um cromatógrafo Hewlett Packard 6890, acoplado a um detector seletivo de massas de baixa resolução Hewlett Packard 5973, com modo de ionização por impacto de elétrons (IE), operando em 70 eV, e localizado na Central de Análises do Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul. Para as análises foi empregada uma coluna capilar HP-INNOWax de dimensões 30,0 m x 320 μ m x 0,5 μ m, e com as seguintes configurações: temperatura inicial de 60 °C por 5 min, seguido de um aumento de 10 °C min⁻¹ até 280 °C, e mantendo a temperatura final por 5 min., totalizando 32 min de análise. Temperatura do injetor em 230 °C e fluxo do gás de arraste (He) em 1,2 mL min⁻¹.

Para os compostos com ponto de ebulição mais elevados, os ensaios de GC-MS foram realizados em um cromatógrafo da marca Bruker, modelo SCION 456-GC com coluna capilar HP-5 de dimensões 60,0 m x 320 μ m x 0,5 μ m. O ensaio seguiu as seguintes condições: temperatura inicial de 60 °C por 5 min, seguido de uma rampa de 10 °C min⁻¹ até 320 °C por mais 5 min, totalizando 36 min de análise.

A identificação dos compostos foi atribuída a partir da análise comparativa dos espectros de massas obtidos com os espectros contidos na espectroteca NIST MS Search 2.0, e também pela avaliação dos padrões de fragmentação. As conversões foram determinadas a partir da soma das áreas relacionadas aos picos dos produtos da reação e à área do pico referente ao substrato. As seletividades foram determinadas a partir da relação entre as áreas dos picos dos produtos formados.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C foram adquiridos em um espectrômetro Bruker, modelo Fourier 300, com campo magnético aplicado de 7,05 T, operando em 300 MHz para o núcleo de ¹H e 75 MHz para o núcleo de ¹³C, e localizado na Central de Análises do Instituto de Biotecnologia. As leituras foram realizadas a aproximadamente 18 °C, em tubos de 5 mm, utilizando CDCl₃ como solvente contendo tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm) como padrão interno para os espectros de RMN de ¹H. Para os espectros de ¹³C, o sinal residual do CHCl₃, calibrado em 77,23 ppm, foi utilizado como

padrão interno. Quando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) foi empregado como solvente, o sinal residual do solvente em 2,50 ppm (RMN de ^1H), e 39,51 ppm (RMN de ^{13}C) foi utilizado para calibrar o espectro. Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em hertz (Hz). As multiplicidades dos sinais nos espectros de RMN de ^1H estão indicados pelas seguintes abreviaturas: s (singleto), sl (singleto largo), d (dubleto), t (triplete), tt (triplo triplete), m (multiplete).

Os pontos de fusão (pf.) foram determinados em um aparelho Fisatom 341, pelo uso de capilares abertos e os valores não foram corrigidos.

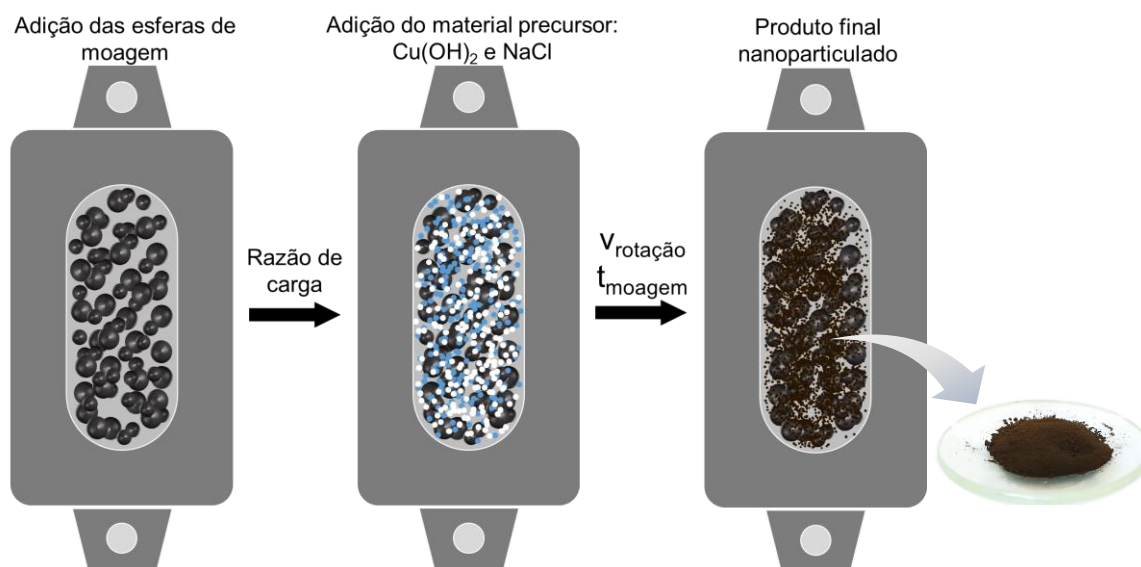
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são discutidas as variáveis respostas do planejamento experimental, bem como a influência dos parâmetros reacionais sobre a síntese mecanoquímica das CuONPs. Em seguida, são apresentados e discutidos os ensaios de caracterização das partículas e por fim, os resultados das reações de redução catalítica dos nitroarenos empregando as CuONPs.

4.1 SÍNTESE MECANOQUÍMICA DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II)

A partir do planejamento experimental previamente definido, os oito ensaios de síntese mecanoquímica das CuONPs foram realizados utilizando o hidróxido de cobre (II) como agente precursor de cobre (II). O cloreto de sódio foi empregado como um agente diluente, com a finalidade de impedir o crescimento das nanopartículas sintetizadas na moagem, controlar a distribuição do tamanho das mesmas e suprimir a sua aglomeração. A análise de sua influência é detalhada no tópico 4.2.1. Em todas as sínteses pôde-se verificar a mudança na coloração dos reagentes, antes uma mistura azul do precursor de cobre (II) com branco do sal dispersante, para um tom marrom escuro que remete à cor preta, característica da obtenção do óxido de cobre (II) (Figura 18) (AYASK; KHAKI; SABZEVAR, 2015; BALÁŽ *et al.*, 2013).

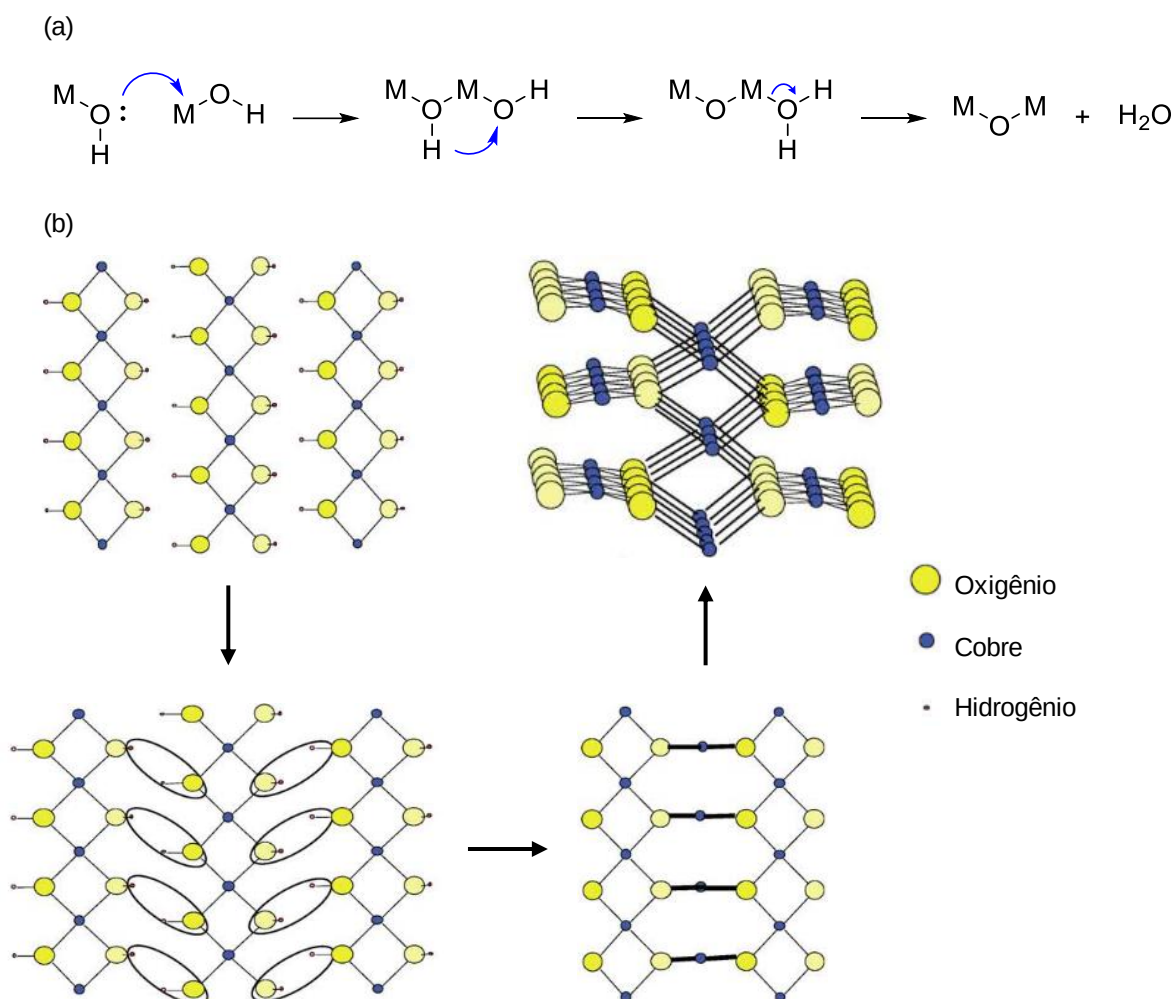
Figura 18 – Esquema representativo das sínteses mecanoquímicas de CuONPs a partir do hidróxido de cobre (II) conforme planejamento experimental



Fonte: a autora.

O $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é um composto considerado metaestável, ou seja, transforma-se facilmente em um compostos mais estável, neste caso o CuO . Essa transformação pode ocorrer no estado sólido, quando aquecido a temperaturas superiores a $150\text{ }^\circ\text{C}$, ou em soluções aquosas alcalinas à temperatura ambiente. No estado sólido, a transformação ocorre pelo mecanismo conhecido como oxolação, o qual inicia com a interação do par de elétrons do oxigênio com o átomo metálico da molécula vizinha, seguida da transferência de hidrogênio e eliminação de uma molécula de água. Assim, o mecanismo de oxolação envolve o processo de desidratação com a formação de pontes metal-oxigênio. Um esquema representativo geral desse mecanismo é apresentado na Figura 19a. Essa reação de condensação em cadeia, com ligações cruzadas entre as espécies, inicia uma polimerização tridimensional inorgânica que origina o óxido metálico. A Figura 19b apresenta o mecanismo de oxolação que ocorre na transformação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em CuO (BRINKER; SCHERER, 1990; CUDENNEC; LECERF, 2003).

Figura 19 – Representação geral do mecanismo de oxolação (a) e do processo de transformação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em CuO (b)



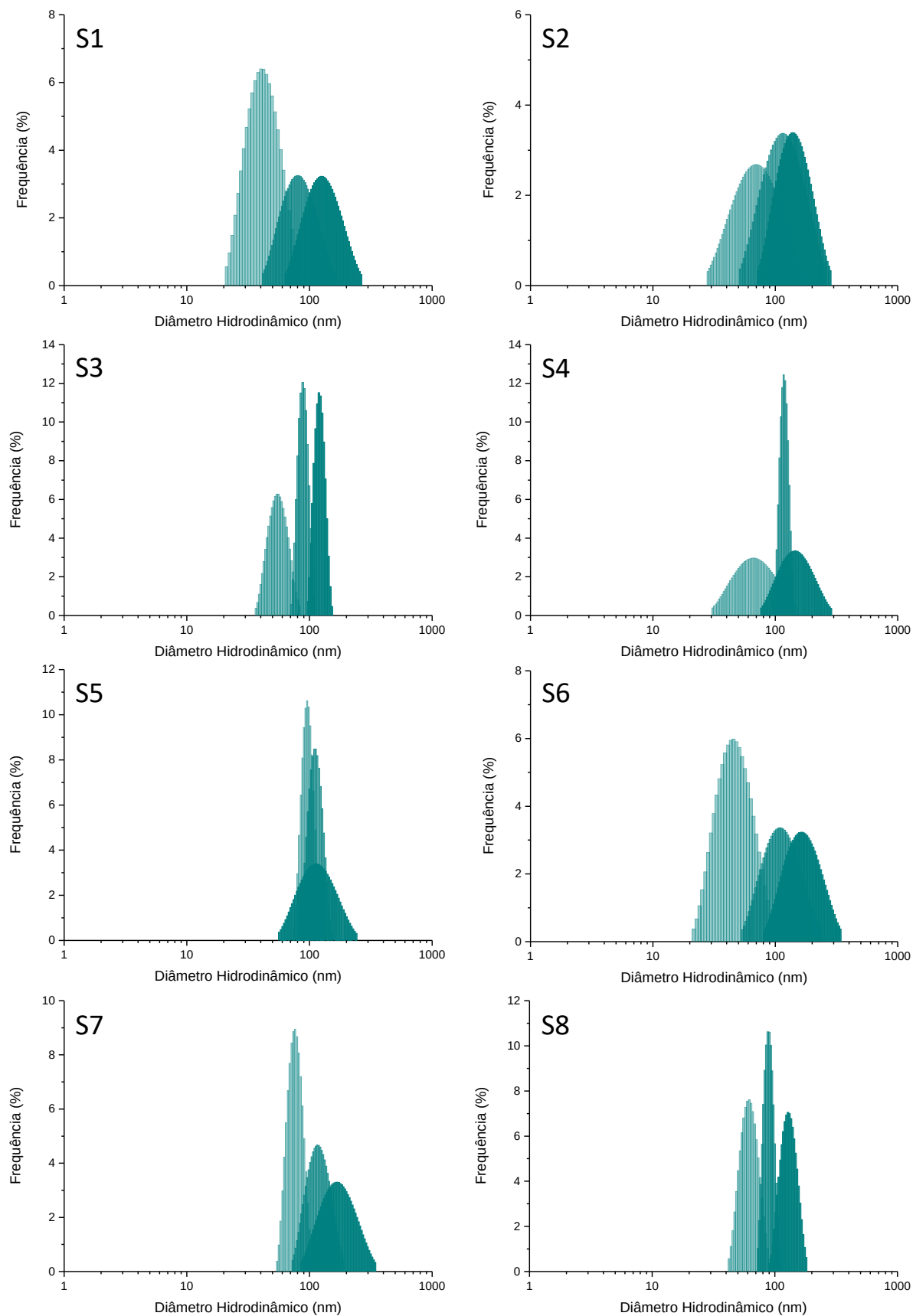
Fonte: adaptado de Brinker e Scherer (1990) e de Cudennec e Lecerf (2003).

Após a realização dos oito experimentos mecanoquímicos, iniciou-se a avaliação da influência dos parâmetros reacionais. A escolha pelos fatores velocidade de rotação e tempo de moagem teve como objetivo verificar sua relação inversamente proporcional, bem como a influência sobre o tamanho da partícula (ALIOFKHAZRAEI, 2015; SOPICKA-LIZER, 2010). Quanto à razão de carga, esse é um fator de fácil adesão quando se utiliza um moinho contendo dois jarros de moagem, como no caso do modelo Emax, pois viabiliza duas sínteses mecanoquímicas distintas ao mesmo tempo e com a mesma velocidade de rotação. Além disso, trata-se de um parâmetro que já provou exercer influência sobre a morfologia de diferentes tipos de materiais (JANOT; GUÉRARD, 2005; WU *et al.*, 2018).

Assim, após a realização das oito sínteses e das consecutivas lavagens e secagem das partículas, estas foram submetidas aos ensaios de análise do tamanho hidrodinâmico pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), o qual foram realizados em triplicata. As distribuições dos tamanhos hidrodinâmicos das partículas de CuONPs das oito sínteses mecanoquímicas são apresentados na Figura 20. Diante dos resultados, verificou-se que, em todos os ensaios, as partículas de óxido de cobre (II) encontram-se em uma faixa de tamanho que varia entre 72 nm e 130 nm.

Ainda, verifica-se que os menores tamanhos hidrodinâmicos médios foram obtidos nas sínteses realizadas com velocidade de rotação de 1000 rpm (nível -1) e tempo de moagem de 20 min (nível -1), ou seja, nas sínteses S1 e S3. Compreende-se assim que, durante o processo de síntese, tanto a alta rotação como longos tempos de moagem promovem a aglomeração e até mesmo a coalescência das partículas, resultando no aumento do tamanho médio das mesmas, o que pode acarretar na perda de homogeneidade e de área superficial, o que já é reportado por outros pesquisadores (BALÁŽ *et al.*, 2013; SURYANARAYANA, 2001).

Figura 20 – Distribuições por intensidade obtidas por DLS do diâmetro hidrodinâmico das CuONPs das oito sínteses mecanoquímicas



Fonte: a autora.

A Tabela 3 apresenta um resumo em que estão relacionadas as condições experimentais com os diâmetros hidrodinâmicos médios obtidos por espalhamento de luz dinâmico.

Tabela 3 – Respostas do planejamento experimental

Ensaio	Condições experimentais ^a	Diâmetro hidrodinâmico (nm) ^b
S1	1000 rpm, 20 min, 40:1	82 ± 34
S2	1000 rpm, 40 min, 40:1	108 ± 27
S3	1000 rpm, 20 min, 60:1	87 ± 24
S4	1000 rpm, 40 min, 60:1	109 ± 30
S5	1500 rpm, 20 min, 40:1	107 ± 10
S6	1500 rpm, 40 min, 40:1	105 ± 45
S7	1500 rpm, 20 min, 60:1	119 ± 35
S8	1500 rpm, 40 min, 60:1	92 ± 25

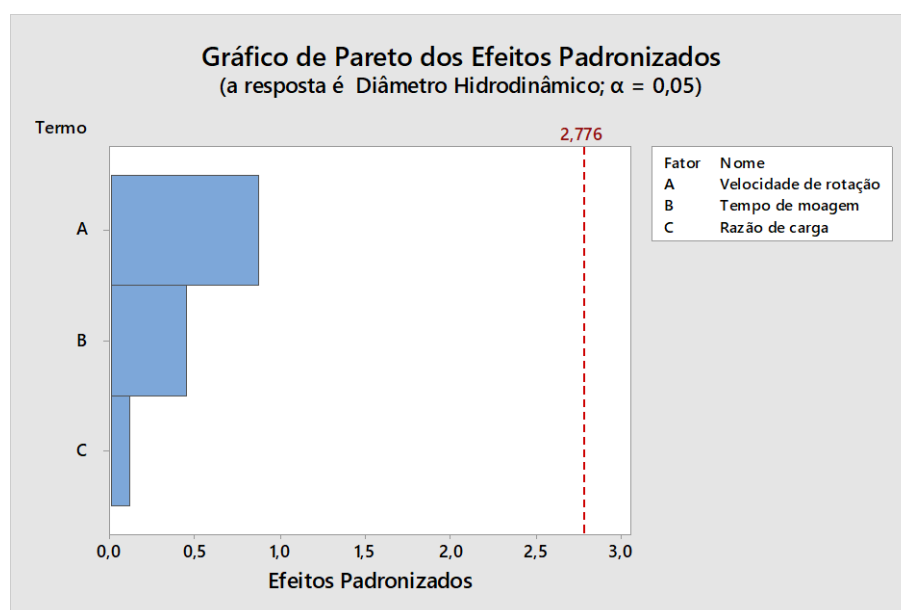
^a Velocidade de rotação, tempo de moagem e razão de carga.

^b Valor médio e erro padrão das análises de DLS desenvolvidas em triplicata.

Fonte: a autora.

Assim, considerando os dados apresentados na Tabela 3, o gráfico de Pareto (Figura 21) foi gerado pelo *software Minitab*® utilizando como fator resposta a média dos diâmetros hidrodinâmicos das partículas de óxido de cobre (II).

Figura 21 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre o diâmetro hidrodinâmico do sistema particulado final de CuONPs



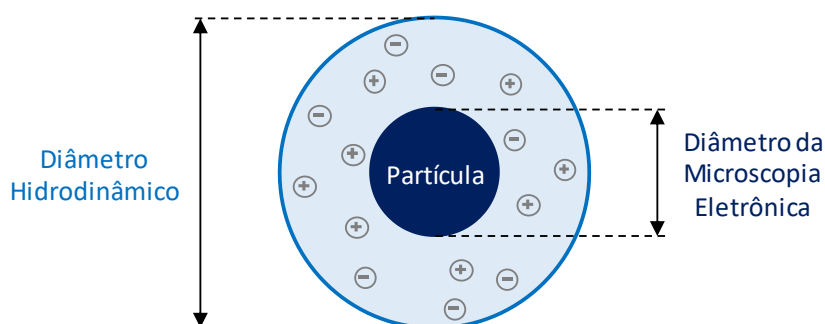
Fonte: a autora.

O gráfico de Pareto exibe os valores absolutos dos efeitos padronizados, do de maior até o de menor efeito. A linha vertical de referência indica quais efeitos são significativos utilizando um nível de significância de 5%. Assim, diante dos níveis impostos nos oito experimentos, verificou-se que nenhum fator apresentou influência estatisticamente significativa sobre o tamanho hidrodinâmico das CuONPs. Também não houve efeitos de interação entre os fatores. Esse resultado significa que, aumentar a velocidade de rotação de 1000 para 1500 rpm ou conduzir a moagem por até 40 min, não implica em uma redução de tamanho significativa do sistema particulado; pelo contrário, o menor tamanho médio foi obtido pela síntese promovida com a combinação de fatores nos níveis baixos (S1).

Assim, confirmam-se algumas vantagens da mecanoquímica, uma técnica de síntese rápida, operacionalmente simples e conduzida sob temperatura ambiente. Desta forma, foram estabelecidas como as melhores condições de síntese a velocidade de rotação de 1000 rpm, tempo de moagem de 20 min e razão de carga de 40:1 (maior rendimento), a qual promoveu a síntese das CuONPs com um tamanho hidrodinâmico médio de 82 ± 34 nm.

Neste contexto, é importante ressaltar que a análise de DLS fornece um valor para a medida do diâmetro hidrodinâmico das partículas, o que é, geralmente, superior ao registrado pelas técnicas de microscopia. Isso é observado porque as partículas tendem a interagir com as moléculas do solvente em que estão dispersadas, formando assim a chamada dupla camada elétrica (do inglês *electrical double layer*) na interface da partícula com o líquido, e é esta dimensão que é estimada pela técnica DLS (Figura 22). Essa diferença dimensional foi observada no presente trabalho a partir da comparação com os resultados de tamanho de partícula observados pelas técnicas de microscopia, o que é apresentado no tópico seguinte (CONWAY *et al.*, 2015; MAGUIRE *et al.*, 2018).

Figura 22 – Ilustração da diferença do tamanho de partícula observado pela técnica de caracterização em solução (tamanho hidrodinâmico) e por microscopia eletrônica



Fonte: adaptado de Maguire *et al.* (2018).

Para concluir a discussão referente à metodologia de síntese, verificou-se que a condição do ensaio S1 possibilitou a obtenção de 0,82 g de CuONPs, um rendimento de 88% após as etapas de lavagem das nanopartículas. Hong, Cao e Deng (2002), via uma síntese térmica em meio alcoólico (do inglês *alcohol-thermal synthesis*) obtiveram CuONPs com um rendimento, segundo os autores, de 100% após 20 h de reação. Todavia, diante da metodologia apresentada, nesse longo tempo de síntese é obtida uma baixa quantidade de produto visto que a síntese parte de 2,5 mmol de precursor. Outokesh *et al.* (2011) avaliaram a influência da temperatura, do tempo de reação e da concentração da solução do reagente precursor sobre o rendimento da síntese hidrotérmica de CuONPs. A conversão de 79% foi obtida pela síntese conduzida a 500 °C, por 3 h e utilizando uma solução de nitrato de cobre (II) 0,1 mol L⁻¹. Assim, comparando com essas metodologias por via úmida, o procedimento de síntese descrito no presente trabalho se mostra atrativo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II)

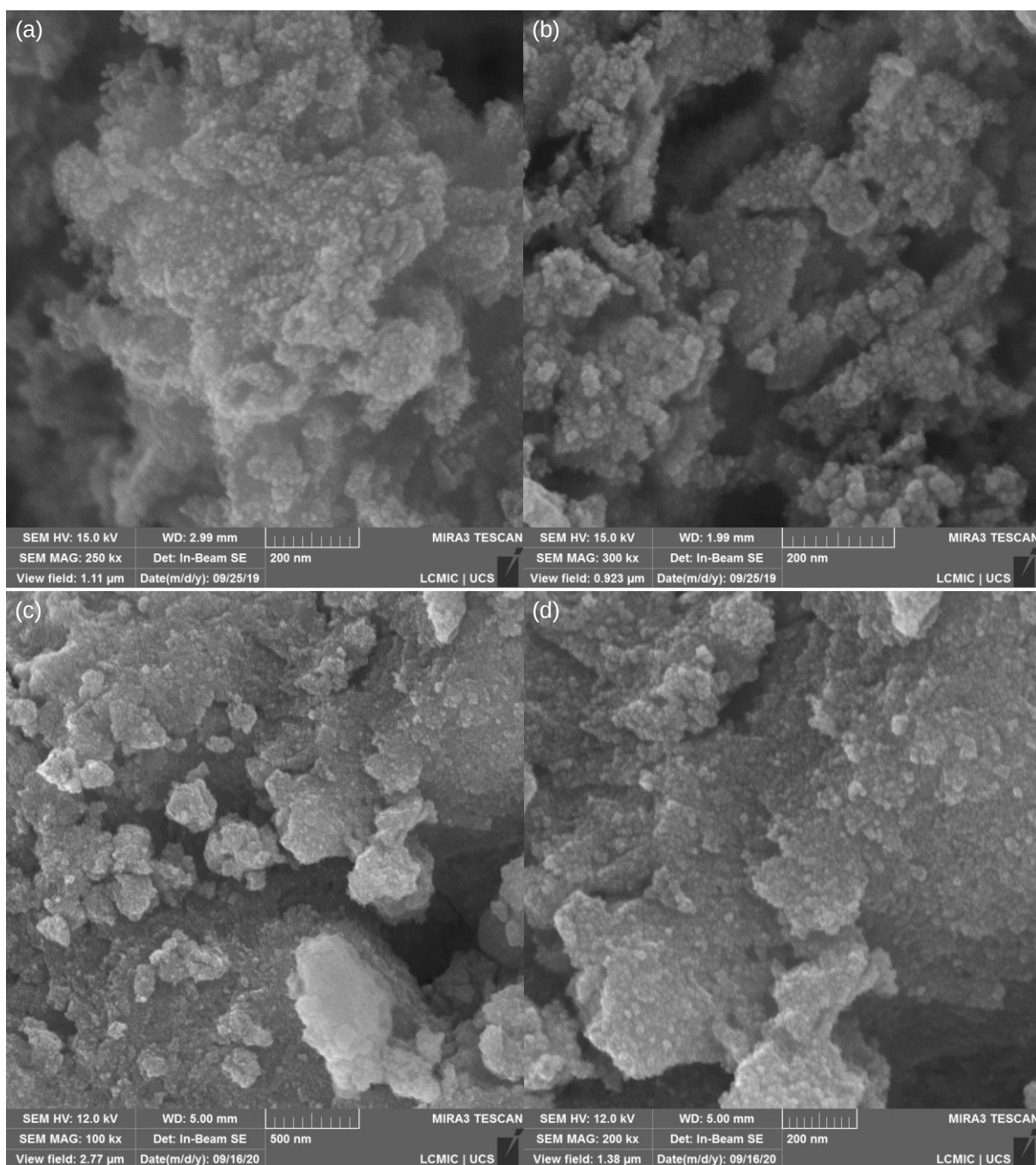
Uma vez que as condições reacionais aplicadas ao ensaio S1 (1000 rpm, 20 min e razão de carga de 40:1) foram definidas como as que promoveram o resultado mais satisfatório diante dos objetivos do presente trabalho, as CuONPs foram submetidas aos ensaios de caracterização estrutural e morfológicas, discutidas a seguir.

4.2.1 Morfologia e composição química das CuONPs

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), e apresentadas na Figura 23a-b, revelam que as CuONPs apresentam-se na forma de um sistema particulado majoritariamente esférico, embora verifique-se a tendência à aglomeração do material mesmo com a adição de 2 equivalente de agente dispersante. Todavia, as micrografias apresentadas na Figura 23c-d referem-se às partículas obtidas sobre os mesmos parâmetros da síntese S1 (1000 rpm, 20 min e razão de carga de 40:1), mas sem a adição do NaCl. Assim, embora tal adição não tenha suprimido completamente a aglomeração das nanopartículas, tais micrografias evidenciam que o cloreto de sódio atuou de modo parcial na supressão dos aglomerados e promoveu uma diminuição no tamanho médio das partículas.

Ademais, a tendência à aglomeração do óxido de cobre (II) nanoestruturado já foi reportada na literatura independentemente da metodologia de síntese empregada (DÖRNER *et al.*, 2019; ZAYYOUN *et al.*, 2016).

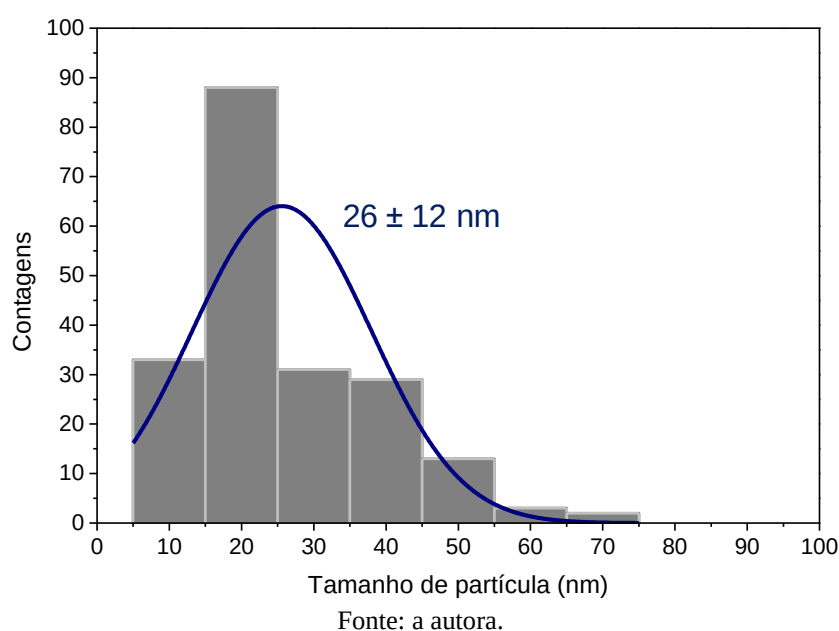
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV-FEG das CuONPs sintetizadas via mecanoquímica com (a,b) e sem (c,d) a adição de agente dispersante



Fonte: a autora.

Ainda, com o auxílio do *software ImageJ*, a partir das micrografias obtidas por MEV-FEG, um histograma de distribuição de tamanho de partícula das CuONPs sintetizadas na moagem com agente diluente foi gerado (Figura 24). Apesar da aglomeração, verifica-se que as CuONPs apresentam uma boa homogeneidade sobre a distribuição de tamanho, com tamanho médio de partícula de 26 ± 12 nm que, como esperado, é um valor inferior ao obtido por DLS. Conway *et al.* (2015) e Sankar *et al.* (2014), que também trabalharam com CuONPs, observaram o mesmo resultado. O primeiro trabalho obteve, segundo a técnica DLS, partículas com diâmetro médio de 276 nm que, quando verificadas por MEV, apresentaram-se na faixa de 20 a 100 nm; já o segundo estudo obteve um tamanho médio de 577 nm por DLS, enquanto pelas micrografias verificou-se a obtenção de um aglomerado de partículas na faixa de 40 nm.

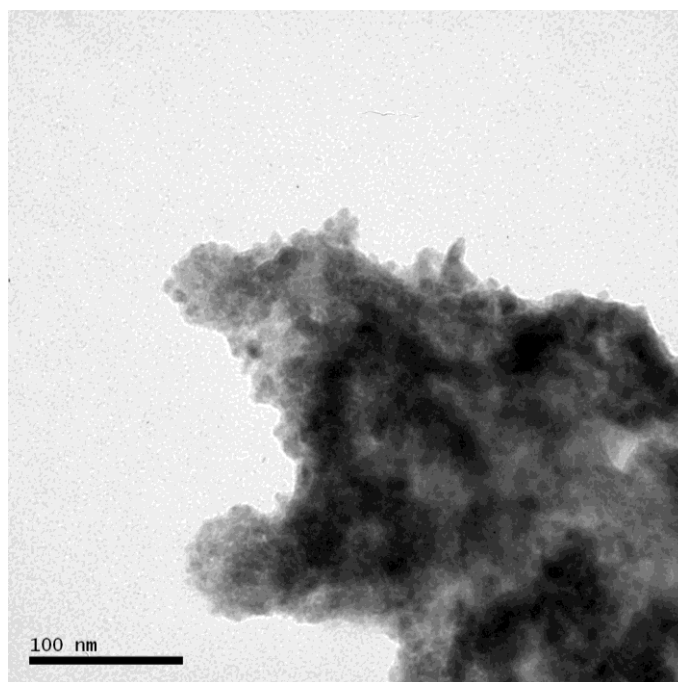
Figura 24 – Distribuição por aproximação gaussiana do tamanho de partícula das CuONPs verificado pelas micrografias obtidas por MEV-FEG



A micrografia obtida por MET (Figura 25) corrobora com a morfologia esférica e também com a faixa de tamanho das partículas obtida pelo ensaio de MEV-FEG. Além disso, assim como no ensaio de MEV-FEG, se verifica a aglomeração das partículas. Nas sínteses realizadas em solução aquosa, o ajuste do pH e a adição de aditivos inorgânicos ou orgânicos, como ureia ou polietilenoglicol, para orientarem a precipitação bem como a agregação da fase precursora, são medidas comumente adotadas para influenciar o tamanho, a forma e a nanoporosidade (termo utilizado para abordar a densidade de aglomerados agregados) do produto particulado (DÖRNER *et al.*, 2019). Assim, diante da abordagem a seco desenvolvida

neste trabalho, embora tenham sido empregados 2 equiv. do agente dispersante (NaCl), a aglomeração das partículas de CuO mostrou-se presente.

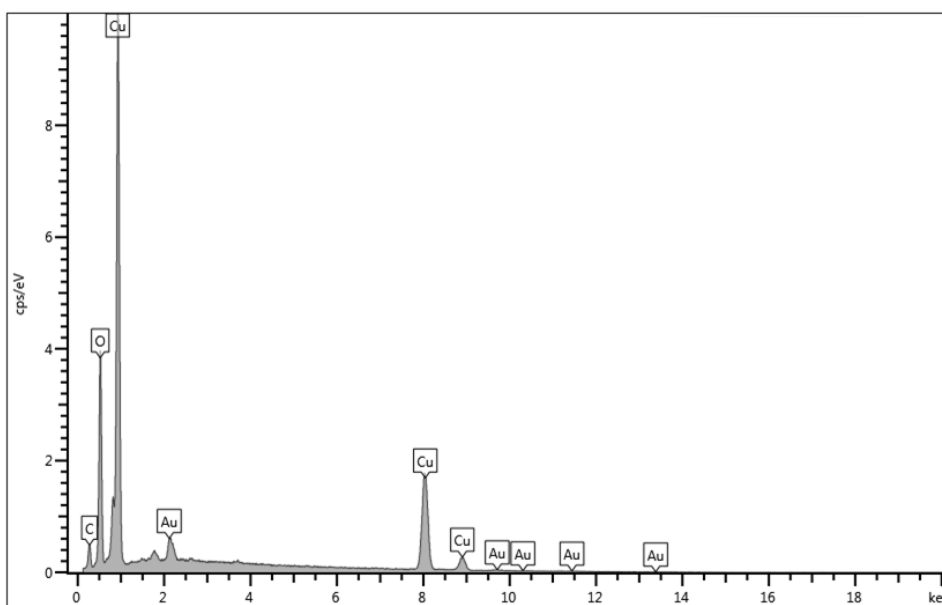
Figura 25 – Micrografia obtida por MET das CuONPs com magnificação de 300.000 vezes



Fonte: a autora.

A análise da composição elementar do espectro de EDS (Figura 26), apresentou picos intensos de cobre e de oxigênio, representando os elementos predominantes da amostra. Ainda, pôde-se observar um pico do carbono, referente à fita de carbono utilizada para adesão do material sobre o suporte da amostra, e também do ouro, metal utilizado para recobrimento da amostra em análise. Assim, a análise por EDS confirmou a eficiência das etapas de lavagem das nanopartículas devido à identificação elementar de apenas cobre e oxigênio na amostra.

Figura 26 – Composição elementar obtida por EDS das CuONPs



Fonte: a autora.

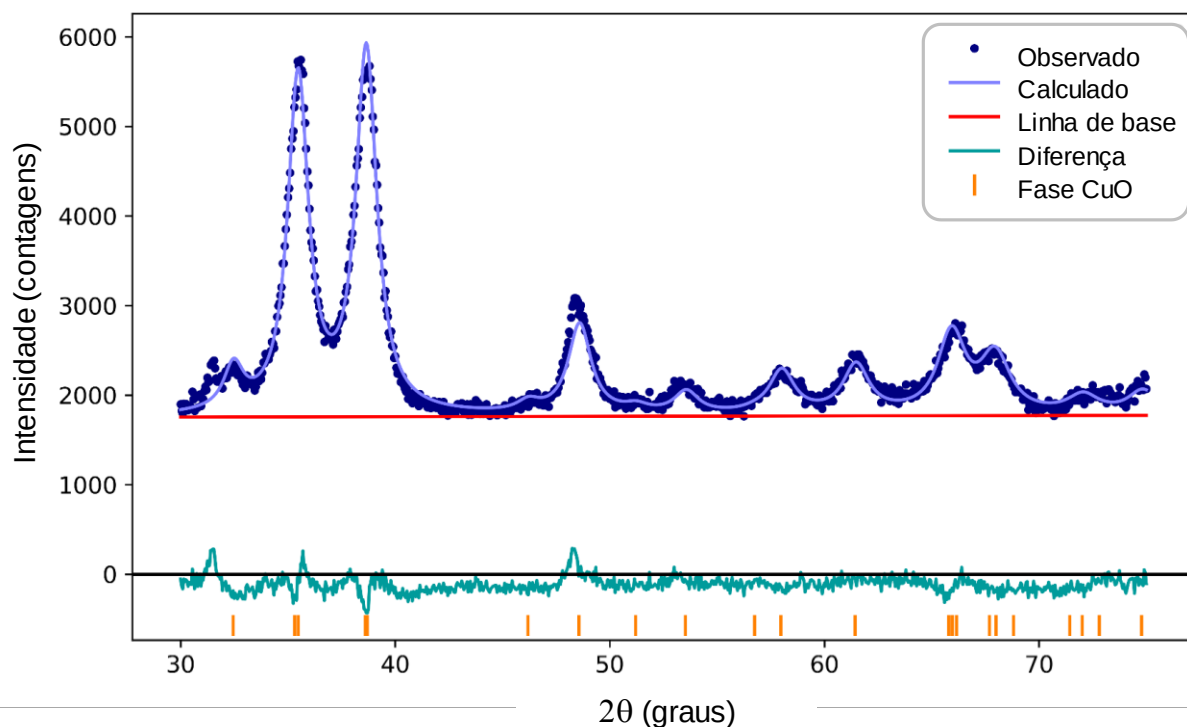
4.2.2 Caracterização das CuONPs por DRX, FTIR e Raman

Com o difratograma de DRX das CuONPs, os picos de difração em $32,22^\circ$, $35,31^\circ$, $38,40^\circ$, $48,70^\circ$, $53,25^\circ$, $58,00^\circ$, $61,48^\circ$, $66,26^\circ$, $67,98^\circ$ e $72,26^\circ$ foram respectivamente indexados aos planos (110) , $(11\bar{1})$, (111) , $(20\bar{2})$, (020) , (202) , $(11\bar{3})$, $(31\bar{1})$, (220) e (311) , e a estrutura cristalina foi identificada como monoclinica de fase única de óxido de cobre (II). Esses resultados são consistentes também com os valores apresentados pela Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (ICSD) no código 16025 e demais literaturas (VERMA; KUMAR; KATOCH, 2018; YUAN *et al.*, 2019). Nenhuma outra fase foi observada.

Com o auxílio do *software* GSAS II também foi possível determinar o tamanho do cristalito e da microtensão do material. A partícula de um material é constituída por diversos cristalitos agrupados com diferentes orientações. Por isso, o cenário mais comum é a obtenção de grãos maiores que o cristalito porque durante a síntese, ocorre a aglomeração das partículas. Quanto à microtensão, compreende-se que as constantes colisões das partículas durante a moagem causam repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio e fraturas das partículas, processos esses que não acometem apenas a redução do tamanho do cristalito, mas levam a uma microdeformação na rede cristalina do material, ambos evidenciados pelo alargamento do pico de difração (NEKOU EI *et al.*, 2018; SURYANARAYANA, 2001). Por isso, a partir do refinamento de Rietveld (Figura 27), o tamanho médio do cristalito e a microtensão foram

calculados com o auxílio do *software*, resultando nos valores de 11 nm e 0,012, respectivamente ($R_w = 3,661$). Para a microtensão considerou-se alargamento isotrópico.

Figura 27 – Refinamento de Rietveld do difratograma de raios X das CuONPs obtido com auxílio do *software* GSAS II

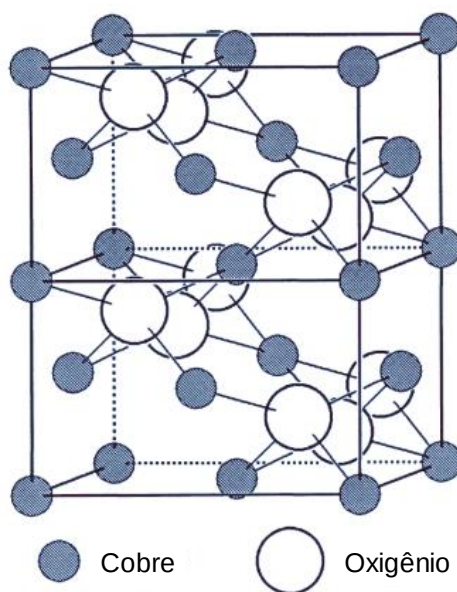


Fonte: a autora.

Nota-se que o valor obtido para o tamanho médio do cristalito encontra-se próximo ao tamanho da partícula inferido a partir das micrografias, logo, pode-se considerar que a amostra de CuONPs é constituída por inúmeros nanocristais primários que, devido à escala nanométrica, encontram-se na faixa de tamanho próxima ao da partícula. Quanto à microtensão, obteve-se um valor superior quando comparado a outros estudos reportados na literatura. Hojabri *et al.* (2014), por exemplo, obtiveram CuONPs com tamanho de cristalito médio de 9 nm e microtensão de 0,00395. Essas, após calcinação a 450 °C, atingiram 21 nm e 0,00164, evidenciando uma relação inversamente proporcional entre a aplicação de um tratamento térmico e a microtensão. Isso pode estar relacionado ao valor mais elevado obtido neste trabalho, pois não foi aplicado nenhum tratamento térmico na amostra sintetizada via mecanoquímica e ainda, estando a microtensão compreendida como um resultado de combinações de deformação mecânica, a técnica empregada no presente trabalho pode ter influenciado nesse valor.

Seguindo a caracterização das CuONPs com as técnicas de espectroscopia vibracional, primeiramente deve-se ter o conhecimento de que o óxido de cobre (II) tem grupo espacial de simetria C_{2h}^6 ($C 2/c$). Sua célula unitária primitiva contém duas unidades moleculares (Figura 28), logo, doze modos vibracionais na zona central: três modos acústicos ($A_u + 2B_u$), seis modos ativos no infravermelho ($3A_u + 3B_u$) e três modos ativos no Raman ($A_g + 2B_g$). As letras A e B referem-se às vibrações unidimensionais simétricas e assimétricas, respectivamente, em relação ao eixo principal (comumente definido como o eixo b); enquanto os índices g e u referem-se às vibrações simétricas ou assimétricas, respectivamente, em relação ao centro de simetria (CHRZANOWSKI; IRWIN, 1989; COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; Kliche; POPOVIC, 1990).

Figura 28 – Representação da estrutura do CuO apresentando a coordenação tetraédrica dos átomos de cobre (II)

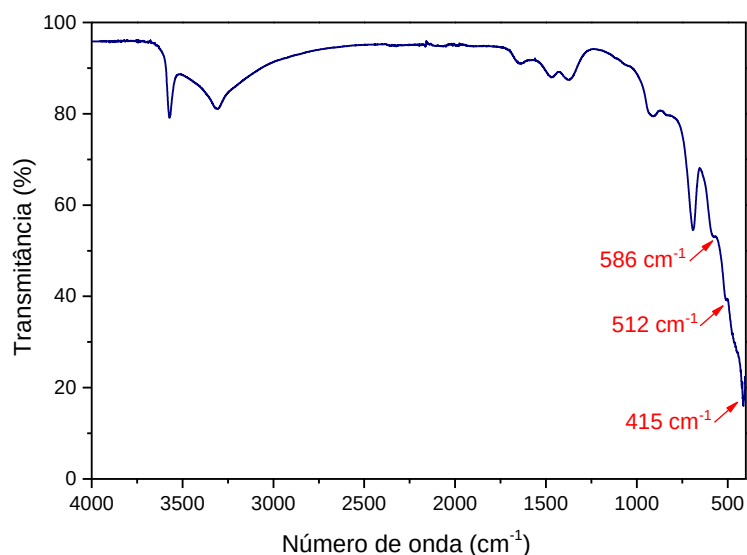


Fonte: adaptado de Wold e Dwight (1993).

Assim, de acordo com o espectro obtido por ATR-FTIR (Figura 29), as bandas de absorção observadas em 415, 512 e 586 cm^{-1} são características das vibrações de estiramento da ligação Cu—O, e referem-se aos modos ativos A_u , B_u e B_u , respectivamente. Os outros três modos ativos no infravermelho se apresentam nas regiões entre 140 e 370 cm^{-1} e por isso não podem ser observados no presente espectro devido à limitação da análise (DEBBICHI *et al.*, 2012; GUHA; PEEBLES; WIETING, 1991; Kliche; POPOVIC, 1990). As demais bandas observadas no espectro entre 1646 e 1375 cm^{-1} e entre 3567 e 3309 cm^{-1} , referem-se à deformação angular e ao estiramento axial, respectivamente, do grupo

hidroxila O—H da água, proveniente da umidade do material analisado. A banda em 690 cm^{-1} é atribuída à deformação angular do dióxido de carbono (AMERI *et al.*, 2017; LARKIN, 2011).

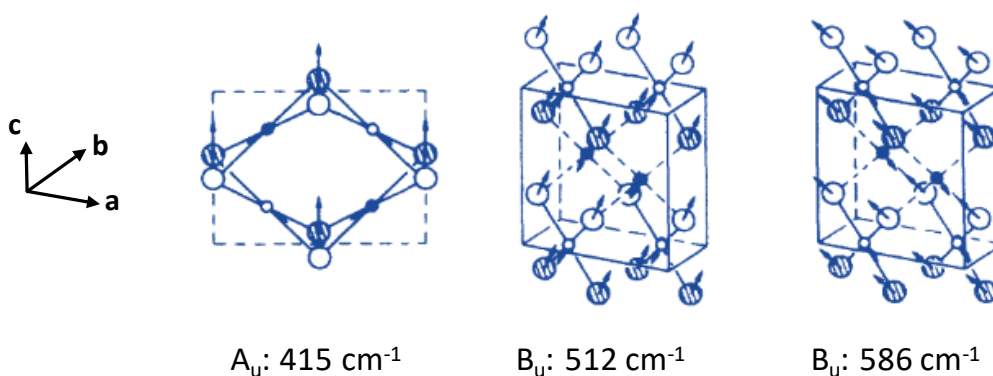
Figura 29 – Espectro de ATR-FTIR das CuONPs contento três modos ativos no infravermelho



Fonte: a autora.

A Figura 30 apresenta os modos de vibração do óxido de cobre (II) no Infravermelho com deslocamento na direção b para A_u e perpendicular ao eixo b nos modos B_u .

Figura 30 – Representação dos modos de vibração do CuO no infravermelho. As esferas pequenas representam os átomos de Cu e as esferas maiores os átomos de O

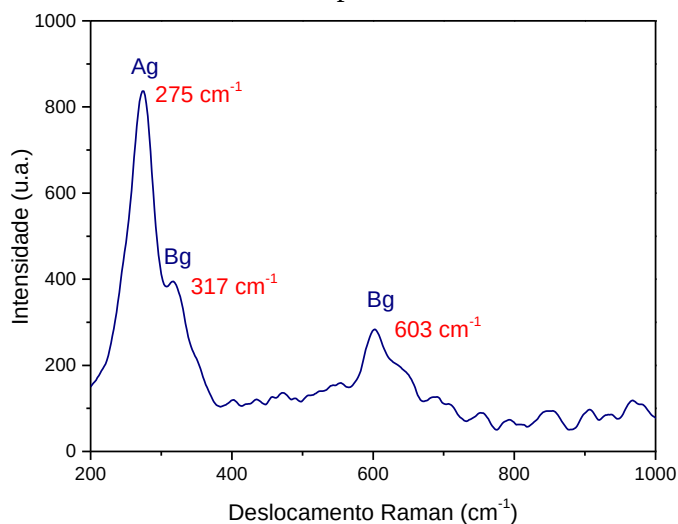


Fonte: adaptado de Kliche e Popovic (1990).

O espectro obtido da análise de Raman (Figura 31) apresenta os três modos ativos no Raman ($A_g + 2B_g$) conforme literatura e assim, corrobora com as demais análises, confirmando a estrutura monoclinica das CuONPs obtidas via mecanoquímica. O deslocamento em 275 cm^{-1}

é assinalado como o modo A_g , enquanto os deslocamentos em 317 e 603 cm^{-1} são atribuídos aos modos B_g (CHRZANOWSKI; IRWIN, 1989; DEBBICHI *et al.*, 2012; GUHA; PEEBLES; WIETING, 1991).

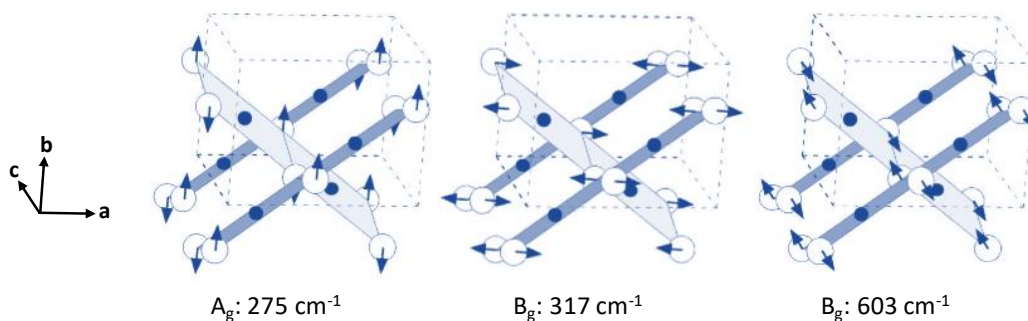
Figura 31 – Espectro Raman das CuONPs apresentando os três modos ativos respectivos



Fonte: a autora.

Devido à simetria da célula, apenas os deslocamentos dos átomos de oxigênio contribuem para os modos Raman, portanto, os átomos de cobre são estacionários para esses três modos (CHRZANOWSKI; IRWIN, 1989; YAMADA *et al.*, 2004). A Figura 32 apresenta os modos vibracionais do óxido de cobre (II) no Raman com deslocamentos na direção b para A_g e perpendicular ao eixo b nos modos B_g .

Figura 32 – Representação dos modos vibracionais do CuO no Raman. As esferas pequenas representam os átomos de Cu e as esferas maiores os átomos de O



Fonte: adaptado de Yamada *et al.* (2004).

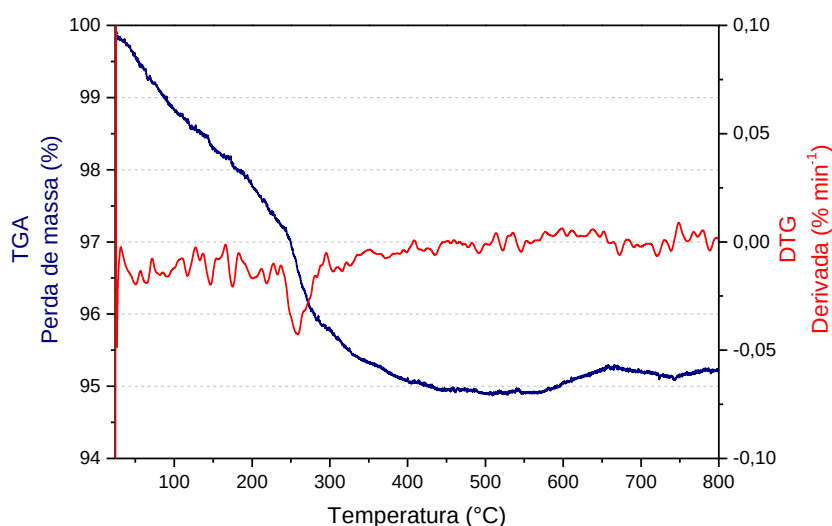
4.2.3 Estabilidade térmica das CuONPs

A análise termogravimétrica baseia-se na medida da variação da massa de uma amostra em função do aumento da temperatura. A primeira etapa de decomposição é a dessolvatação, momento em que ocorre perda de água de hidratação, e depois ocorre a decomposição térmica que varia conforme cada material em análise.

As curvas de TGA e de sua primeira derivada (DTG) para as CuONPs são apresentadas na Figura 33. A única perda de massa observada, de aproximadamente 5%, ocorre entre a temperatura ambiente e 280 °C e é atribuída à liberação de água adsorvida na superfície do material em análise, corroborando com a análise de infravermelho. Nenhum outro fenômeno é observado e por isso identifica-se a elevada pureza do material que possui possibilidades de aplicação em até 800 °C sem que ocorra sua decomposição.

Este comportamento referente à perda de água já foi observado por outros autores que trabalharam com óxido de cobre (II). Rangel, Boca Santa e Riella (2020) obtiveram a perda de 4,5% de massa na sua amostra de CuONPs em temperaturas entre 25 e 283 °C; enquanto Verma, Kumar e Katoch (2018) observaram a perda de apenas 1,5% de massa nessa mesma faixa de temperatura.

Figura 33 – Curva da decomposição térmica das CuONPs (TGA) e sua primeira derivada (DTG)



Fonte: a autora.

4.2.4 Área superficial das CuONPs

A partir do método de BET, a área superficial do sistema nanoparticulado foi calculada em $68 \pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor é uma função da porosidade, da forma e do tamanho do material, e seu papel é crítico no projeto de um catalisador heterogêneo, visto que a reação química ocorre em sua superfície. Assim, quanto maior a área superficial do catalisador, maior a possibilidade de colisão das partículas com ele, aumentando a taxa reacional (DÖRNER *et al.*, 2019). O Anexo A (página 96) apresenta os relatórios dessa análise, a qual foi realizada em triplicata.

A partir de uma síntese hidrotérmica realizada a 150°C , Ghosh e Naskar (2013) obtiveram microesferas de CuO com dimensões de até 8 μm , compostas por partículas com tamanhos entre 5 e 20 nm. Tal sistema mesoporoso apresentou área superficial de $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os autores aplicaram o material na decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), reação usada no tratamento de águas residuais têxteis e na degradação de poluentes orgânicos na água ou no solo. CuONPs com área superficial de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ também foram obtidas por Mahmoud *et al.* (2016) que aplicaram essas nanopartículas de modo eficiente como sensores na determinações de glicose e de ácido ascórbico. Nesse contexto, o valor obtido neste trabalho é considerado satisfatório diante do método de síntese rápido e de fácil operação apresentado.

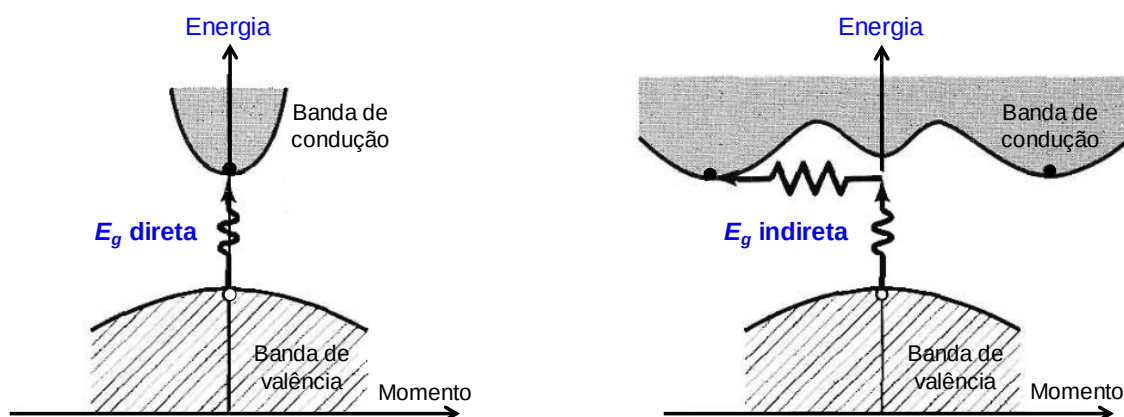
Com os resultados de área superficial em triplicada obtidos por BET, aplicando a equação 1 (tópico 3.2.6, página 42) obteve-se o tamanho de partícula de $14 \pm 2 \text{ nm}$. Este resultado corrobora com o observado e calculado a partir das micrografias obtidas por MEV-FEG e reafirma a obtenção de um sistema de óxido de cobre (II) nanoestruturado.

Esse cálculo empregado apresenta que o diâmetro das nanopartículas é inversamente proporcional à sua área superficial e à densidade e vem sendo reportado na literatura como um resultado comparativo. Anjuthaprabha e Manimekalai (2019) obtiveram nanopartículas com $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, representando partículas de 23 nm, tamanho este que foi confirmado pelas micrografias obtidas por MET. Dörner *et al.* (2019) sintetizaram CuONPs pelo método sol-gel e obtiveram um aglomerado de partículas com área superficial de $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ por BET, um valor bastante próximo do teórico de acordo com o tamanho partícula observado por MET ($38 \pm 8 \text{ nm}$). Esse último trabalho ainda expõe uma importante consideração, a de que a obtenção de um sistema de agregados de nanopartículas de óxido de cobre (II) não é uma desvantagem, pois devido à sua “arquitetura nanoporosa”, ele é capaz de apresentar uma reatividade aprimorada, sem limites de aplicação.

4.2.5 Banda proibida das CuONPs

Para concluir os ensaios de caracterização das CuONPs realizou-se o ensaio de UV-Vis. Esta técnica foi aplicada para a obtenção do valor da banda proibida direta das nanopartículas. A transição eletrônica do tipo direta ocorre quando há um alinhamento entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência; enquanto na transição do tipo indireta não há um alinhamento entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência (Figura 34) (KITTEL, 2004).

Figura 34 – Esquema representativo da banda proibida direta e indireta

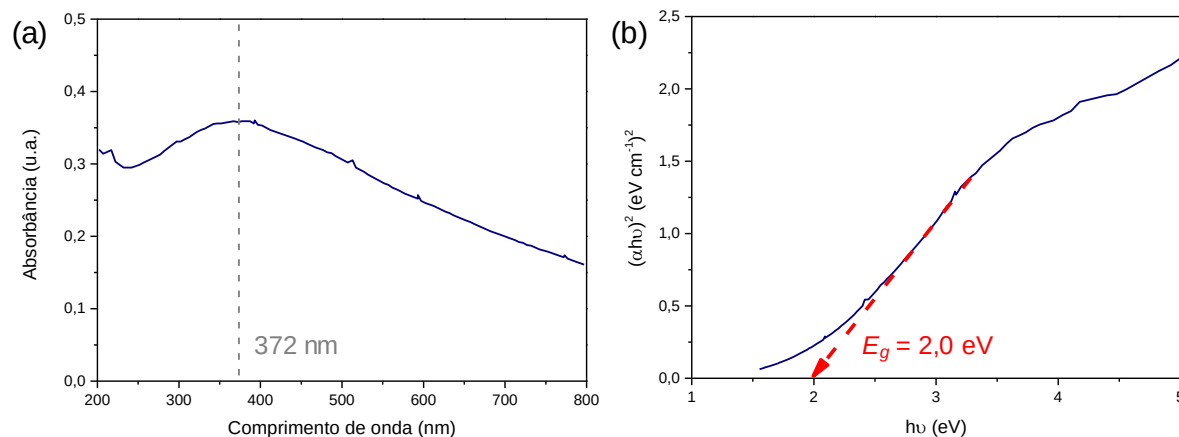


Fonte: adaptado de Kittel (2004).

Essa propriedade foi avaliada uma vez que o CuO é considerado um material semicondutor, e assim, o conhecimento do valor da banda proibida possibilita diferentes aplicações. Materiais com banda proibida pequena ($< 1,0$ eV), como VO_2 , InSb e Bi_2Te_3 , são mais usados como fotodetectores de infravermelho e termoelétricos; enquanto os com banda proibida mais larga ($> 1,0$ eV), como Si, GaAs e CdTe, são empregados em eletrônicos e células solares (KITTEL, 2004; LIBRETEXTS, 2020). Essa é uma razão pela qual o estudo e a síntese de semicondutores são de grande interesse industrial e tecnológico.

Pelo espectro de UV-visível, observou-se em aproximadamente 372 nm (Figura 35a), a banda característica do CuO atribuída a processos de transferência de carga do tipo $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$, também observada em complexos de Cu(II) (GAWANDE *et al.*, 2016; KONG *et al.*, 2009). A banda proibida (E_g) de 2,0 eV foi estimada pelo método gráfico de Tauc (Figura 35b).

Figura 35 – Espectro de absorção no UV-visível das CuONPs (a) e gráfico de Tauc (b) para determinação da banda proibida



Fonte: a autora.

O óxido de cobre (II) é um material semiconductor que apresenta uma banda proibida que varia de 1,0 a 4,5 eV, o que viabiliza as diversas aplicações já citadas. Essas variações da banda proibida são devido ao efeito de confinamento quântico. A redução no tamanho das partículas resulta no aumento da razão superfície/volume. Como resultado, os átomos de superfície têm menor número de coordenação e de interação atômica, aumentando a energia da banda de valência e diminuindo a energia da banda de condução, ou seja, aumentando a energia da banda proibida (SHABU *et al.*, 2015; VERMA; KUMAR; KATOCH, 2018). Essa relação inversamente proporcional entre tamanho de partícula e energia da banda proibida é verificada em revisões da literatura. Por exemplo, Verma, Kumar e Katoch (2018), com CuONPs com tamanho médio de 6 nm, obtiveram banda proibida de 3,9 eV; enquanto Tadjarodi e Roshani (2014), com partículas de 86 nm, obtiveram banda proibida de 1,7 eV. De tal modo, a energia da banda proibida de 2,0 eV encontrada no presente trabalho corresponde com a literatura e está de acordo com o esperado, visto que materiais nanoestruturados possuem banda proibida superior ao *bulk* (1,0-1,5 eV). Chen *et al.* (2009) encontraram o valor de 2,12 eV para o filme de CuO sintetizado por deposição a laser e alegaram que tais valores intermediários de banda proibida tornam o material altamente atrativo para uso em células solares. Ainda, segundo Zhang *et al.* (2014b), CuONPs com banda proibida de até 2,1 eV são atraentes fotoeletrodos para células fotoeletroquímicas.

Assim sendo, junto aos demais promissores resultados de caracterização, confirmou-se a obtenção de nanopartículas de óxido de cobre (II) via mecanoquímica e com as características desejáveis para aplicação catalítica.

4.3 ATIVIDADE CATALÍTICA DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II) NA REDUÇÃO DE NITROARENOS

Inicialmente, com o objetivo de otimizar as condições reacionais, foi empregado o nitrobenzeno como substrato modelo. Foram avaliados o efeito do solvente, da quantidade do catalisador e do agente redutor, bem como o tempo reacional necessário para alcançar a melhor conversão (Tabela 4). Todas as reações avaliadas neste primeiro estudo foram conduzidas a 70 °C e as conversões inicialmente monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD) e reveladas por UV ($\lambda = 254$ nm). Para os experimentos em que se observou o consumo completo do substrato pela análise por CCD (Tabela 4, Reações R1, R2, R3, R5, R9, R10 e R11), as amostras foram submetidas à análise por GC-MS para a avaliação da conversão e da seletividade. Para as demais, a conversão foi considerada não satisfatória e, portanto, não foram analisadas por GC-MS (Tabela 4, Reações R4, R6, R7 e R8).

Tabela 4 – Otimização dos parâmetros reacionais para a redução do nitrobenzeno à anilina empregando as CuONPs como catalisador^a

Reação	Solvente	CuONPs (mol%)	Agente redutor (equiv.)	Tempo reacional (min)	C _S (%) ^b	S _P (%) ^b
R1	Água e etanol 1:1 (v/v)	8	NaBH ₄ (2,5)	15	>99	>99
R2	Água e etanol 1:1 (v/v)	6	NaBH ₄ (2,5)	15	96	>99
R3	Água	8	NaBH ₄ (2,5)	15	>99	>99
R4	Etanol	8	NaBH ₄ (2,5)	15	37	>99
R5	Água	8	NaBH ₄ (2,0)	15	74	>99
R6	Água	8	H ₆ N ₂ O ₄ S (2,5)	15	n.d	n.d
R7	Água	8	-	15	n.d	n.d
R8	Água	-	NaBH ₄ (2,5)	60	n.d	n.d
R9	Água	8	NaBH ₄ (2,5)	10	>99	>99
R10	Água	8	NaBH ₄ (2,5)	5	87	>99
R11	Água	8	NaBH ₄ (2,5)	1	59	>99

^a Condições reacionais: nitrobenzeno (1 mmol, 103 µL), solvente (6 mL).

^b A conversão do substrato (C_S) e a seletividade pelo produto de interesse (S_P) foram obtidos por GC-MS.

n.d.: valor de conversão não determinado por GC-MS devido à baixa ou nenhuma observação de formação do produto por CCD.

Fonte: a autora.

Inicialmente, com base nos trabalhos de Zhang *et al.* (2014) e de Song *et al.* (2018b), avaliou-se o emprego de 8 mol% do catalisador (0,0064 g) em relação ao substrato, na presença de 2,5 equiv. de boroidreto de sódio, usando como solvente uma mistura 1:1 (v/v) de água e etanol. Após o tempo reacional de 15 min, foi observada a completa conversão do nitrobenzeno a anilina, com seletividade >99% (Tabela 4, R1). Ao reduzir a quantidade do catalisador para 6 mol% (0,0048 g), um pequeno decréscimo na conversão foi observado, sendo esta de 96%, no entanto, ainda com seletividade elevada (>99%, Tabela 4, R2).

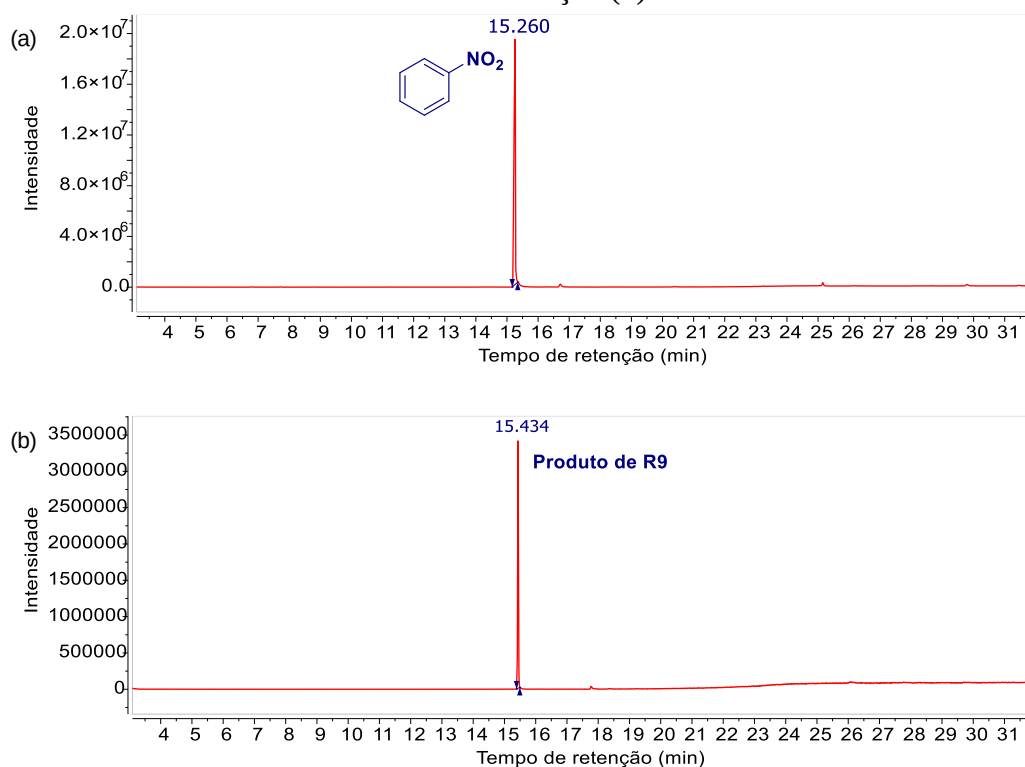
Fixando a quantidade do catalisador em 8 mol%, outras duas reações foram conduzidas, mas utilizando apenas água (R3) ou etanol (R4) como solvente. Empregando apenas água como solvente foi possível chegar a uma conversão e seletividade >99%. Essas observações também foram descritas no trabalho de Song *et al.* (2018b).

Com o intuito de avaliar o efeito da quantidade de agente redutor, a reação foi conduzida com 2,0 equiv. de NaBH₄ (R5). Com o tempo reacional de 15 min, foi observado apenas 74% de conversão, porém sem perdas na seletividade. O uso do agente redutor sulfato de hidrazina (H₆N₂O₄S) mostrou-se inadequado para a aplicação em questão (R6). As reações R7 e R8 provaram a necessária combinação das CuONPs com o NaBH₄ para uma catálise bem-sucedida.

Por fim, com o objetivo de otimizar o tempo reacional, três reações foram conduzidas por 1, 5 e 10 min. Desta forma, foi possível verificar que o tempo reacional de 10 min foi suficiente para atingir uma conversão e seletividade >99% empregando 8 mol% de CuONPs e 2,5 equiv. de NaBH₄ (R9).

A Figura 36 apresenta os cromatogramas obtidos por GC-MS do substrato nitrobenzeno (Figura 36a) e do produto da reação de redução (Figura 36b) conduzida nas condições consideradas ótimas (R9). Observa-se que o tempo de retenção do nitrobenzeno é de 15,3 min., enquanto o do produto possui tempo de retenção em 15,4 min. A presença de um composto único e diferente do precursor representa uma conversão superior a 99%.

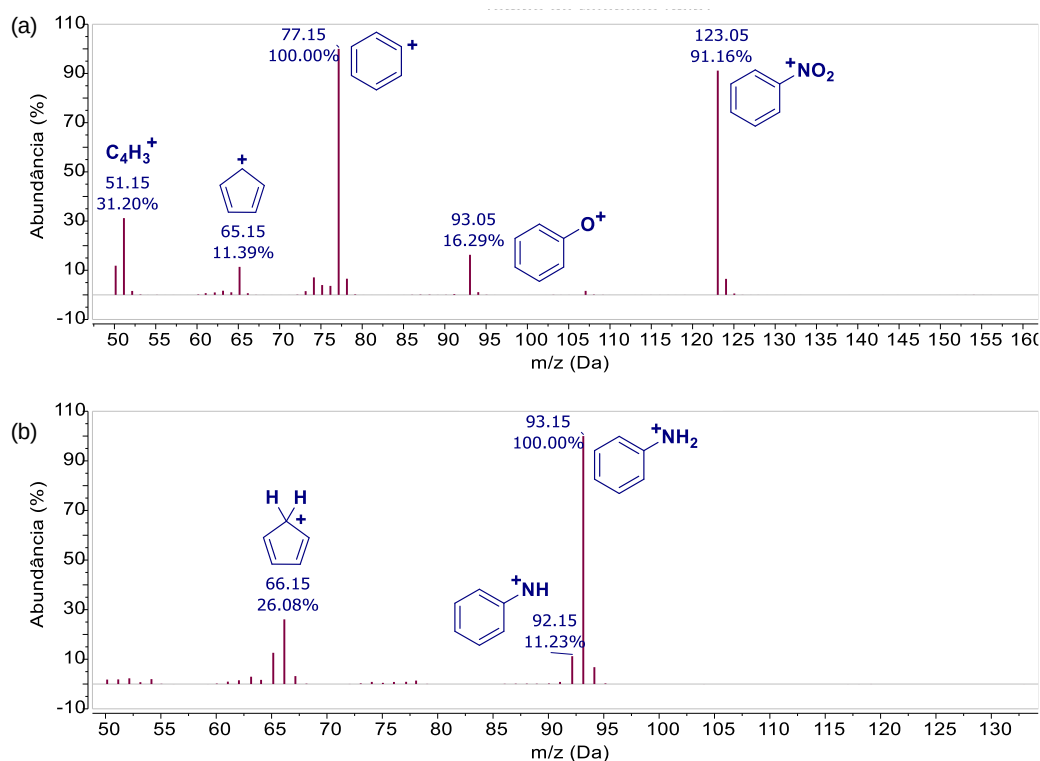
Figura 36 – Cromatogramas obtidos por GC-MS da amostra padrão de nitrobenzeno (a) e da respectiva reação de redução empregando 8 mol% de CuONPs e 2,5 equiv. de NaBH₄ em 10 min de reação (b)



Fonte: a autora.

Para a confirmação da identidade química da anilina na análise por GC-MS, foi também empregada a análise do perfil de fragmentação dos íons moleculares nos espectros de massas, como mostrado na Figura 37.

Figura 37 – Espectros de massas obtidos por GC-MS da amostra padrão de nitrobenzeno (a) e da anilina (b), obtida como produto da redução ao empregar 8 mol% de CuONPs e 2,5 equiv. de NaBH₄ em 10 min de reação



Fonte: a autora.

No espectro de massas do nitrobenzeno, observa-se a presença do íon molecular $[M]^+$, com m/z 123. Observa-se também o fragmento com m/z 93 referente ao íon $[M-NO]^+$, seguido do fragmento que se apresenta como o pico molecular, com m/z 77 $[M-NO_2]^+$, referente à perda do grupo nitro. O fragmento com m/z 77, o qual é referente ao íon benzeno, fragmenta-se nos íons com m/z 65 e m/z 51 (Figura 37a).

Já para a anilina, é observado um padrão de fragmentação distinto, iniciando pela presença do íon molecular com m/z 93 $[M]^+$, seguido do primeiro fragmento com m/z 92 $[M-H]^+$ resultante da perda de um átomo de hidrogênio do grupo amina. O segundo íon, com m/z 66 $[M-HCN]^+$, é resultante da perda de HCN (Figura 37b) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Pela observação de um único pico no cromatograma, e este sendo atribuído à anilina (produto de interesse), assume-se que a reação ocorreu com uma seletividade superior a 99%. Essa é uma exemplificação do procedimento de avaliação da conversão e da seletividade para todas as reações catalíticas realizadas no presente trabalho.

Comparando as condições ótimas para a redução do nitrobenzeno estabelecidas neste trabalho com resultados descritos na literatura (ver Tabela 1), pode-se dizer que são dados

bastante competitivos, pois além do tempo reacional e da quantidade de agente redutor relativamente inferiores, o uso de menos de 7 mg de catalisador para a conversão total de 1 mmol de nitrobenzeno também é relevante. Zhang *et al.* (2014) obtiveram rendimento de 92% para a conversão de 1 mmol de nitrobenzeno utilizando 20 mg de catalisador (CuFe₂O₄-grafeno), enquanto Ma *et al.* (2019) e Duan *et al.* (2018), para converter 0,5 mmol utilizaram 10 e 40 mg, respectivamente. Estes últimos trabalharam com catalisadores de níquel e de cobalto suportados (ver Tabela 1).

Desta forma, a metodologia foi estendida para a redução dos outros nitroarenos. O tempo reacional e a quantidade de NaBH₄ foram readequados pra cada um dos substratos com o objetivo de alcançar máxima conversão e seletividade (Tabela 5).

Tabela 5 – Redução de nitroarenos catalisada por CuONPs^a

Nº	Substrato	Produto	NaBH ₄ (equiv.)	Tempo reacional (min)	C _S (%) ^b	S _P (%) ^b
1			2,5	10	>99	>99
2			3	30	>99	99
3			3	30	>99	>99
4			4	60	>99	99
5			4	60	>99	>99
6			4	60	>99	>99
7			3	30	>99	>99
8			4	30	>99	96
9			2,5	30	>99	>99

^a Condições reacionais: nitroareno (1 mmol), H₂O (6 mL).

^b A conversão do substrato (C_S) e a seletividade pelo produto de interesse (S_P) foram obtidos por GC-MS.

Fonte: a autora.

A presença de outros grupos funcionais no anel benzênico interferem na reatividade do grupo nitro, e desta forma, agem de formas distintas sobre a cinética da reação e, consequentemente, sobre os valores de conversão e de seletividade (FERLIN *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2018b). Assim, para alguns exemplos foram necessários o emprego de quantidades superiores a 2,5 equiv. do agente redutor para alcançar tanto a conversão quanto a seletividade desejada. No caso do *p*-nitrofenol e do *m*-nitrofenol, foram necessários 3,0 equiv. de NaBH₄ e 30 min de reação para uma conversão e seletividade 99% (Tabela 5, linhas 2 e 3). Já para as reações de redução da *p*-nitroanilina e *m*-nitroanilina (Tabela 5, linhas 4 e 5) foram necessários 4 equiv. de NaBH₄ e um tempo reacional de 60 min para que fosse possível chegar a uma conversão e seletividade 99%.

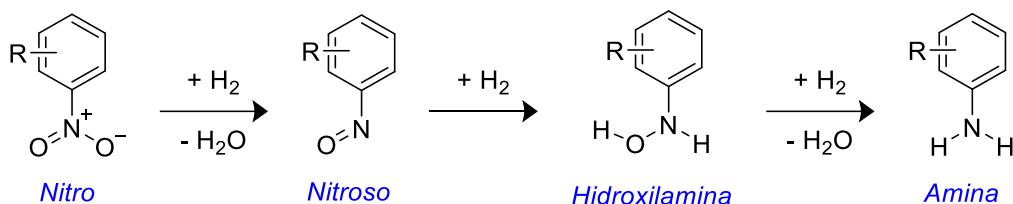
Quando o *o*-nitrobenzaldeído foi empregado como substrato (Tabela 5, linha 6), ambos os grupos nitro e aldeído foram reduzidos, o que já era esperado uma vez que aldeídos são facilmente reduzidos a álcoois primários na presença de NaBH₄ (SHELDON; BEKKUM, 2002). O produto, então *o*-(aminofenil)etanol, foi obtido com conversão e seletividade >99%, empregando 4 equiv. de NaBH₄ no tempo reacional de 60 min.

O composto ácido *p*-nitrobenzóico (Tabela 5, linha 7) também se mostrou um bom substrato para a metodologia desenvolvida neste trabalho. O ácido *p*-aminobenzóico foi obtido com conversão e seletividade superiores a 99% empregando 3 equiv. de agente redutor em 30 min de reação.

Na redução do *m*-bromonitrobenzeno (Tabela 5, linha 8), foi também observada uma conversão >99%, no entanto, a seletividade foi de 96%. Neste caso, observou-se a formação da anilina, resultante da reação de desalogenação (remoção do grupo halogênio), o qual é observada em meios reacionais envolvendo hidrogenação catalítica (SONG *et al.*, 2018b). O substrato *p*-nitroanisol (Tabela 5, linha 9) foi convertido ao *p*-metoxianilina com conversão e seletividade >99%, com o emprego de 4 equiv. de NaBH₄ e tempo reacional 30 min.

Sendo assim, diante dos resultados de GC-MS e de RMN, verifica-se que a catálise proposta corresponde ao mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, visto que nenhum intermediário foi observado. Isso se deve porque tal modelo de mecanismo propõe que tanto o agente redutor quanto o nitroareno encontram-se adsorvidos no catalisador e que apenas após a redução completa do grupo nitro, ocorre a dessorção do produto. Quanto à rota de hidrogenação do nitroareno atribui-se ao mecanismo de Haber, em que os intermediários, nitroso e hidroxilamina, relativamente instáveis, são reduzidos a anilinas com a liberação de duas moléculas de água (Figura 38) (ADITYA; PAL; PAL, 2015; MOUSAVI *et al.*, 2018).

Figura 38 – Mecanismo proposto por Haber da hidrogenação catalítica de nitroarenos



Fonte: a autora.

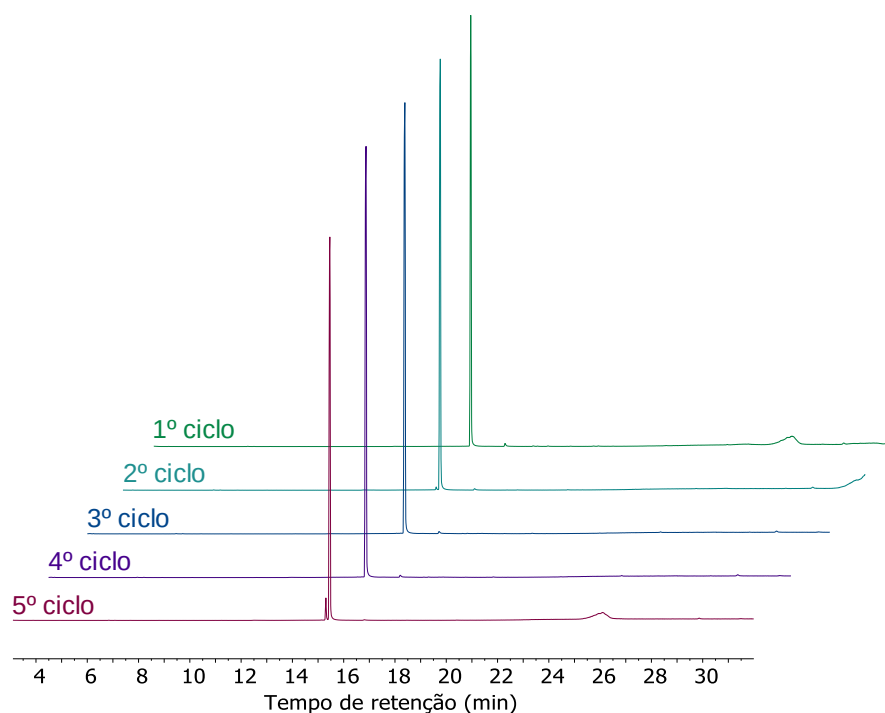
A estrutura química para todas as anilinas obtidas foi confirmada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , bem como a determinação dos pontos de fusão. Estes dados são apresentados no Apêndice A (página 87).

4.3.1 Recuperação e reuso das CuONPs na redução catalítica do nitrobenzeno

A capacidade de reutilização de um catalisador é altamente desejável, tanto do ponto de vista econômico como ambiental. Desta forma, foram realizados ensaios de recuperação e de reutilização das CuONPs sintetizadas via mecanoquímica nas reações de redução do nitrobenzeno.

Diante das dimensões nanométricas do catalisador e para evitar perdas de massa por filtração, a recuperação das nanopartículas foi realizada por decantação. O sobrenadante contendo o produto da reação foi removido e extraído, enquanto as partículas foram lavadas e reutilizadas. Esse processo foi empregado em cada ciclo de recuperação e reuso. A Figura 39 apresenta os cromatogramas obtidos por GC-MS do produto das cinco reações de redução do nitrobenzeno em meio aquoso. Observa-se assim, a obtenção de anilina (tempo de retenção de 15,4 min) em todos os ensaios.

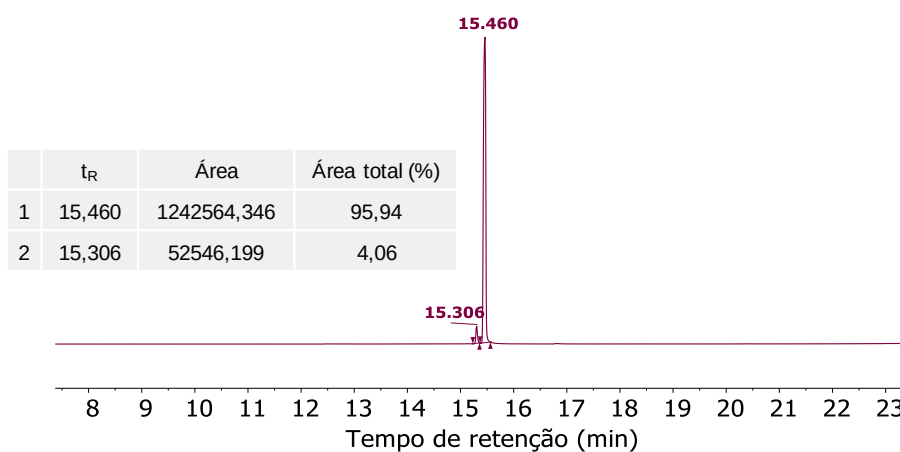
Figura 39 – Cromatogramas obtidos por GC-MS dos cinco ensaios de reuso das CuONPs



Fonte: a autora.

Apenas no quinto ciclo, observou-se a presença do precursor, nitrobenzeno, identificado pelo tempo de retenção de 15,3 min. A Figura 40 destaca o cromatograma obtido neste último ensaio de reuso. No segundo ciclo também pôde-se observar um sinal de baixa intensidade referente ao nitrobenzeno. Todavia, tal quantidade não representa 1% e provavelmente foi observada devido alguma contaminação da instrumentação utilizada no momento desta análise, visto que se verifica a elevada pureza dos ensaios seguintes (3º e 4º ciclo).

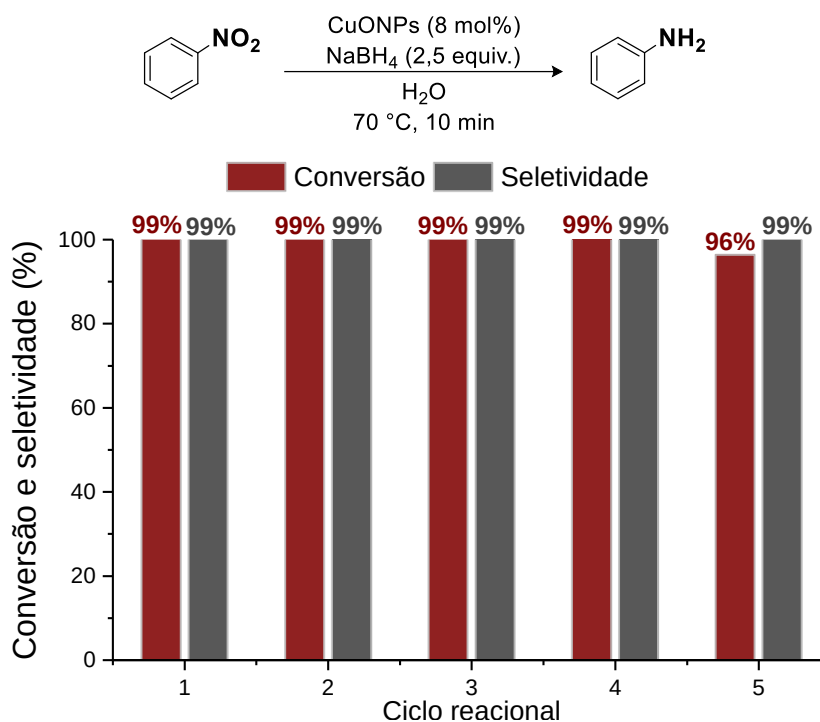
Figura 40 – Cromatograma obtido por GC-MS do 5º ciclo de reuso das CuONPs apresentando 96% de conversão do nitrobenzeno



Fonte: a autora.

Um resumo gráfico é apresentado na Figura 41. As CuONPs foram recuperadas por cinco ciclos reacionais sem grandes prejuízos à conversão e à seletividade. No quinto ciclo foi observado um pequeno decréscimo de 3% na conversão. Diante das dimensões nanométricas do catalisador, retoma-se aqui que as partículas não foram recuperadas por filtração, visto que o papel filtro retém as partículas inviabilizando a sua recuperação. Assim, esse fator pode ter influenciado nesta pequena perda de atividade.

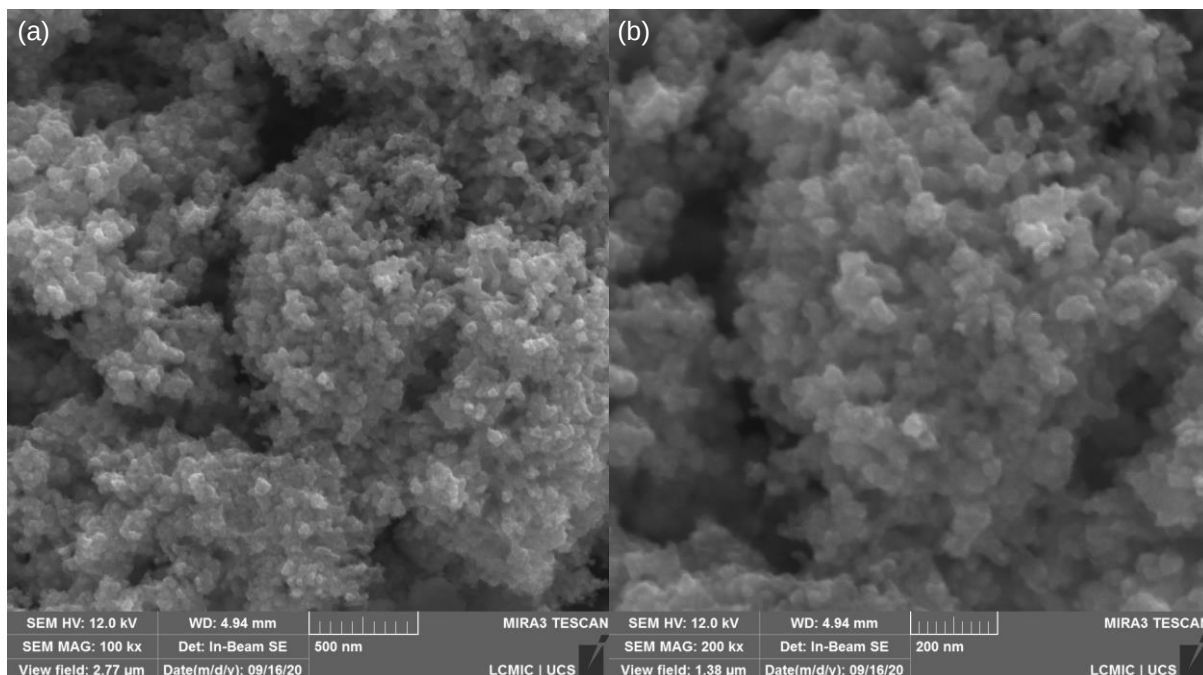
Figura 41 – Conversão e seletividade para os cinco ensaios de recuperação e reutilização das CuONPs na reação de redução do nitrobenzeno



Fonte: a autora.

Concluídas essas análises quantitativas, as partículas recuperadas do quinto ciclo foram analisadas por MEV-FEG. A partir das micrografias obtidas (Figura 42), observa-se que a unidade estrutural principal se manteve, bem como a característica dimensional.

Figura 42 – Micrografias obtidas por MEV-FEG das CuONPs após os cinco ensaios de reuso com magnificação de 100.000 (a) e 200.000 vezes (b)



Fonte: a autora.

Diferentemente dos catalisadores heterogêneos na escala micrométrica, os nanocatalisadores são facilmente dispersos em meios líquidos, formando suspensões estáveis. Por esse motivo, muitos estudos trazem esse apontamento como uma desvantagem, dificultando seu emprego em aplicações industriais. Por isso, sistemas catalíticos utilizando catalisadores heterogêneos na escala nanométrica são chamados por alguns autores como catálise semi-heterogênea ou heterogênea solúvel (OLVEIRA; FORSTER; SEEGER, 2014).

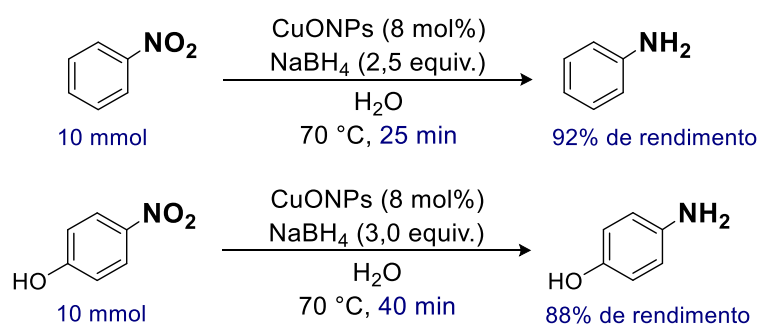
Para superar esse empecilho, vem crescendo o número de pesquisas estudando a atividade catalítica de nanocatalisadores depositados em diferentes suportes, como carbono ou materiais cerâmicos e ainda, em suportes magnéticos para recuperar o catalisador pelo uso de um ímã. Um outra vantagem dos catalisadores suportados é o aumento da área superficial desse composto, aprimorando assim, a eficiência catalítica do mesmo (SINGH; TANDON, 2014).

4.3.2 Avaliação da escalabilidade da redução catalítica do nitrobenzeno e do *p*-nitrofenol

Para avaliar a escalabilidade da reação de redução catalisada pelas CuONPs, foram realizados dois ensaios com 10 mmol dos substratos nitrobenzeno (1,03 mL) e *p*-nitrofenol (1,40 g). A conversão aparente das reações foi acompanhada por CCD a cada 5 min. Satisfatoriamente, apenas 25 min foram necessários para promover a total conversão do nitrobenzeno de acordo com a cromatografia de camada delgada e, posteriormente, confirmado por GC-MS. Para o *p*-nitrofenol, o mesmo se repetiu. Enquanto na reação na escala de 1 mmol foi necessário um tempo reacional de 30 min, na escala de 10 mmol, foram necessários 40 min para a completa conversão.

Assim, observou-se que, aumentando a escala das reações em dez vezes, o tempo de reação da redução aumentou 2,5 vezes para o nitrobenzeno e 1,3 vezes para o *p*-nitrofenol. Para ambos os ensaios, os rendimentos em massa foram determinados após a extração do meio reacional. Um esquema desses resultados é apresentado na Figura 43. A anilina foi obtida com um rendimento de 92% (0,86 g), enquanto o *p*-aminofenol foi obtido com um rendimento de 88% (0,96 g).

Figura 43 – Reações em maior escala da redução do nitrobenzeno e do *p*-nitrofenol catalisadas pelas CuONPs



Fonte: a autora.

Duan, Ma e Zhang (2012) e Huang *et al.* (2017) estudaram a redução de nitroarenos a partir de reações catalíticas com 5 e 6 mmol de substrato, respectivamente. No primeiro, os autores atingiram rendimentos de até 95% utilizando 10 mol% de catalisador (nanopartículas de cobre metálico) e 3 equiv. de agente redutor (NaBH₄). Todavia, foi necessário o uso de uma mistura de THF e água como solvente e 2 h de reação para a obtenção de tais resultados. No segundo trabalho, tempos reacionais mais curtos foram requeridos para se obter conversão e

seletividade acima de 99%. Utilizando 6 equiv. de agente redutor, o *p*-nitrofenol e o *p*-nitroanisol foram totalmente convertidos em 45 min, enquanto nitroarenos halogenados necessitaram de 30 min. Destaca-se, contudo, que esse trabalho operou com um catalisador compósito formado por níquel metálico e óxido de molibdênio depositados sobre uma sílica mesoporosa.

Assim, nesse contexto, os resultados obtidos no presente trabalho se mostram promissores e concorrentes com os reportados na literatura, visto que além da elevada eficiência catalítica, emprega um catalisador heterogêneo com possibilidade de reuso e obtido por meios operacionais simples que compõem princípios da química verde.

5 CONCLUSÕES

Nanopartículas de óxido de cobre (II) foram sintetizadas de modo eficaz pela síntese mecanoquímica utilizando hidróxido de cobre (II) como precursor e cloreto de sódio como agente dispersante para diminuir a agregação das partículas e prevenir a formação de partículas maiores. Com o auxílio de um planejamento experimental, realizou-se o estudo da influência de três parâmetros reacionais da síntese mecanoquímica de CuONPs. Verificou-se assim, que variar a velocidade de rotação de 1000 para 1500 rpm, ou o tempo de moagem de 20 para 40 min, ou ainda a razão de carga de 40:1 para 60:1, não acarreta uma influência estatisticamente significativa sobre o tamanho hidrodinâmico das partículas segundo a análise de DLS.

O procedimento sintético empregando uma razão de carga igual a 40:1, 1000 rpm e tempo reacional de 20 min (níveis baixos dos três fatores estudados), promoveu a obtenção de um sistema particulado de diâmetro hidrodinâmico médio de 82 ± 34 nm. Esse foi o menor valor encontrado dentre as oito sínteses mecanoquímicas realizadas, logo, a partir desse resultado, as CuONPs provenientes desta síntese foram analisadas por demais técnicas de caracterização.

Inicialmente a morfologia foi estudada pelas técnicas de micrografia, MEV-FEG e MET, as quais possibilitaram a verificação de um sistema nanoparticulado majoritariamente esférico e com homogeneidade dimensional. Com o auxílio do *software ImageJ*, uma aproximação do tamanho de partícula pôde ser mensurada, constatando-se assim, que as CuONPs se encontram na faixa de 26 ± 12 nm.

Avaliando a estrutura cristalina das CuONPs, pelo difratograma obtido por DRX verificou-se a obtenção da estrutura cristalina monoclinica de CuO com tamanho de cristalito de 11 nm e microtensão igual a 0,012. O espectro de ATR-FTIR apresentou as bandas de absorção características de estiramento da ligação Cu—O, enquanto o espectro de Raman, exibiu os três modos ativos correspondentes. Ambas análises não identificaram impurezas e/ou contaminantes.

A análise termogravimétrica apresentou que as CuONPs possuem uma estabilidade térmica satisfatória, com perda máxima de 5% em massa. A partir da técnica de BET foi determinada uma área superficial de 68 ± 10 m² g⁻¹, que corresponde a um tamanho de partícula médio de 14 ± 2 nm, dando suporte ao valor mensurado a partir das micrografias obtidas por MEV-FEG. Essa área superficial relativamente elevada, junto à banda proibida de 2,0 eV,

determinada a partir da análise por espectroscopia no UV-Vis, representam valores que possibilitam uma gama de aplicações como materiais semicondutores.

Quanto à aplicação catalítica, as CuONPs mostraram-se eficientes catalisadores na redução de nitroarenos. O nitrobenzeno foi totalmente convertido em apenas 10 min de reação e utilizando uma baixa quantidade de agente redutor. Os compostos nitroaromáticos, contendo grupo hidroxila ou amino, requisitaram 30 min de reação e também atingiram conversão e seletividade superiores a 99%. De modo geral, apesar de alguns compostos atingirem conversão total com 1 h de reação, todos os resultados mostraram-se bastante competitivos quando comparados com outros trabalhos já reportados, não apenas pelo menor tempo de catálise, mas também pelas baixas quantidades de agente redutor e de catalisador. Ainda, diante o ensaio de recuperação do catalisador, verificou-se a possibilidade de reutilização por até 5 ciclos em sequência das nanopartículas de óxido de cobre (II).

Os ensaios de escalabilidade da redução do nitrobenzeno e do *p*-nitrofenol, que são os compostos de maior interesse industrial devido ao valor agregado de suas respectivas aminas, se mostraram prósperos, visto que, embora a quantidade de precursor tenha aumentado em 10 vezes, o tempo de reação para a redução do nitrobenzeno aumentou 2,5 vezes com rendimento de 92%, e o do *p*-nitrofenol aumentou apenas 1,3 vezes com 88% de rendimento.

Conclui-se, a partir desses resultados, que a mecanoquímica é uma técnica eficiente para a síntese de óxidos metálicos de modo rápido, operacionalmente simples, sem necessitar tratamento térmico e requisitando baixo ou nulo uso de solventes. Apesar do uso de um pequeno volume de água e de hidróxido de amônio utilizados para a etapa de lavagem, a metodologia de síntese apresentada pode ser considerada como uma alternativa promissora para a síntese de CuONPs em escala industrial, principalmente pela diminuição do impacto ambiental ao restringir a geração de resíduos.

REFERÊNCIAS

- ADITYA, T.; PAL, A.; PAL, T. Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. **Chemical Communications**, v. 51, n. 46, p. 9410–9431, 2015.
- AKINDOYO, J. O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications-a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016.
- ALIOFKHAZRAEI, M. **Handbook of Mechanical Nanostructuring**. 1. ed. Tehran: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015.
- ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T. C.; DE SOUSA, O. Marine paints: The particular case of antifouling paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 1, p. 2–20, 2007.
- ALTOMARE, A. *et al.* QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, p. 598–603, 2015.
- AMERI, B. *et al.* A flexible mechanochemical route for the synthesis of copper oxide nanorods/nanoparticles/nanowires for supercapacitor applications: The effect of morphology on the charge storage ability. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 114–123, 2017.
- ANJUTHAPRABHA, N.; MANIMEKALAI, R. Synthesis, textural and magnetic properties of doped and undoped CuO nanoparticles. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 83–101, 2019.
- AYASK, H. K.; KHAKI, J. V.; SABZEVAR, M. H. Facile synthesis of copper oxide nanoparticles using copper hydroxide by mechanochemical process. **Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials**, v. 48, n. 1, p. 37–44, 2015.
- BALÁŽ, P. *et al.* Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7571–7637, 2013.
- BIYIK, S.; AYDIN, M. Optimization of mechanical alloying parameters of Cu₂₅W electrical contact material. **Acta Physica Polonica A**, v. 132, n. 3, p. 909–912, 2017.
- BOLDYREVA, E. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: What is similar, what is different? **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7719–7738, 2013.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990.
- BRYMAN, A.; CRAMER, D. **Quantitative Data Analysis with Minitab**. Abingdon: Routledge, 2003.
- BURMEISTER, C. *et al.* Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 1, p. 191–201, 2018.
- CHEN, A. *et al.* Nonlinear optical properties of laser deposited CuO thin films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 15, p. 4277–4280, 2009.
- CHRZANOWSKI, J.; IRWIN, J. C. Raman scattering from cupric oxide. **Solid State Communications**, v. 70, n. 1, p. 11–14, 1989.
- COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3. ed. San Diego: Academic Press, Inc., 1990.
- CONWAY, J. R. *et al.* Aggregation, dissolution, and transformation of copper nanoparticles in natural waters. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 5, p. 2749–2756, 2015.

- CUDENNEC, Y.; LECERF, A. The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , revisited. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 11–12, p. 1471–1474, 2003.
- DEBBICHI, L. *et al.* Vibrational properties of CuO and Cu_4O_3 from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 18, p. 10232–10237, 2012.
- DO, J. L.; FRIŠČIĆ, T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. **ACS Central Science**, v. 3, n. 1, p. 13–19, 2017.
- DÖRNER, L. *et al.* Cost-effective sol-gel synthesis of porous CuO nanoparticle aggregates with tunable specific surface area. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2019.
- DUAN, Y. *et al.* Enhanced catalytic performance of cobalt nanoparticles coated with a N,P-codoped carbon shell derived from biomass for transfer hydrogenation of functionalized nitroarenes. **Green Chemistry**, v. 20, n. 12, p. 2821–2828, 2018.
- DUAN, Z.; MA, G.; ZHANG, W. Preparation of copper nanoparticles and catalytic properties for the reduction of aromatic nitro compounds. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 12, p. 4003–4006, 2012.
- DUTIA, P. **Product Profile: Aniline.** Disponível em: <<https://www.chemarc.com/feed/article/product-profile-aniline/5a31304df68eee2b333d4e91>>. Acesso em: 1 mar. 2019.
- FAN, G.; HUANG, W.; WANG, C. Insitu synthesis of Ru/RGO nanocomposites as a highly efficient catalyst for selective hydrogenation of halonitroaromatics. **Nanoscale**, v. 5, n. 15, p. 6819–6825, 2013.
- FERLIN, F. *et al.* Sustainable Protocol for the Reduction of Nitroarenes by Heterogeneous Au@SBA-15 with NaBH_4 under Flow Conditions. **ChemSusChem**, 2019.
- FOX, P. G. Mechanically initiated chemical reactions in solids. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 2, p. 340–360, 1975.
- FRANCK, H.-G.; STADELHOFFER, J. W. **Industrial Aromatic Chemistry: raw materials, processes, products**. 1. ed. Castrop-Rauxel: Springer-Verlag, 1988.
- GAWANDE, M. B. *et al.* Cu and Cu -Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. **Chemical reviews**, v. 116, n. 6, p. 3722–811, 2016.
- GHOSH, S.; NASKAR, M. K. A rapid one-pot synthesis of hierarchical hollow mesoporous CuO microspheres and their catalytic efficiency for the decomposition of H_2O_2 . **RSC Advances**, v. 3, n. 33, p. 13728–13733, 2013.
- GIRI, S. *et al.* An efficient selective reduction of nitroarenes catalyzed by reusable silver-adsorbed waste nanocomposite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 669–678, 2017.
- GNANAVEL, V.; PALANICHAMY, V.; ROOPAN, S. M. Biosynthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and its anticancer activity on human colon cancer cell lines (HCT-116). **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 171, p. 133–138, 2017.
- GOMOLLÓN-BEL, F. Ten Chemical Innovations Hed That Will Change Our World. **Chemistry International**, v. 41, n. 12, p. 12–17, 2019.
- GUHA, S.; PEEBLES, D.; WIETING, J. T. Raman and infrared studies of cupric oxide. **Bulletin of Materials Science**, v. 14, n. 3, p. 539–543, 1991.

- HALDER, M. *et al.* Biogenic Nano-CuO-Catalyzed Facile C-N Cross-Coupling Reactions: Scope and Mechanism. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 648–657, 2017.
- HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- HOJABRI, A. *et al.* Annealing temperature effect on the properties of untreated and treated copper films with oxygen plasma. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 8, n. 3, 2014.
- HONG, Z. SHAN; CAO, Y.; DENG, J. FA. A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 52, p. 34–38, 2002.
- HOWARD, J. L.; CAO, Q.; BROWNE, D. L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: What can it offer? **Chemical Science**, v. 9, n. 12, p. 3080–3094, 2018.
- HUANG, H. *et al.* Highly chemoselective reduction of nitroarenes over non-noble metal nickel-molybdenum oxide catalysts. **Green Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 809–815, 2017.
- JANOT, R.; GUÉRARD, D. Ball-milling in liquid media: Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 1, p. 1–92, 2005.
- KAHIMBI, H. *et al.* Simultaneous synthesis of NiO/reduced graphene oxide composites by ball milling using bulk Ni and graphite oxide for supercapacitor applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 786, p. 14–19, 2017.
- KAKAEI, K.; ESRAFI, M. D.; EHSANI, A. Introduction to Catalysis. In: B.V., E. (Ed.). . **Graphene Surfaces: Particles and Catalysts**. 1. ed. New York: Academic Press, 2019. v. 27p. 445.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2004.
- KLICHE, G.; POPOVIC, Z. V. Far-infrared spectroscopic investigations on CuO. **Physical Review B**, v. 42, n. 16, p. 10060–10066, 1990.
- KONG, A. G. *et al.* A facile direct route to synthesize large-pore mesoporous silica incorporating high CuO loading with special catalytic property. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, n. 1–3, p. 348–353, 2009.
- KUMAR, A. *et al.* Facile synthesis of size-tunable copper and copper oxide nanoparticles using reverse microemulsions. **RSC Advances**, v. 3, n. 15, p. 5015–5021, 2013.
- LARKIN, P. J. **IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. 1. ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2011.
- LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1–2, p. 161–172, 2009.
- LI, K. T.; LI, H. H. Glycerol Conversion to Lactic Acid with Unsupported Copper Salts and Bulk Cupric Oxide in Aqueous Alkali Media. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 2, 2020.
- LI, Q. *et al.* Palladium-catalyzed picolinamide-directed acetoxylation of unactivated γ -C(sp³)-H bonds of alkylamines. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 356, n. 7, p. 1544–1548, 2014.
- LIBRETEXTS. Electronic Properties of Materials: Superconductors and Semiconductors. In: **Introduction to Inorganic Chemistry**. [s.l.] Chemistry LibreTexts, 2020. p. 318.

- LIU, R.-S. **Controlled Nanofabrication: Advances and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- LIU, W. J.; TIAN, K.; JIANG, H. One-pot synthesis of Ni-NiFe₂O₄/carbon nanofiber composites from biomass for selective hydrogenation of aromatic nitro compounds. **Green Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 821–826, 2015.
- MA, Y. *et al.* A switchable-selectivity multiple-interface Ni-WC hybrid catalyst for efficient nitroarene reduction. **Journal of Catalysis**, v. 377, p. 174–182, 2019.
- MADASU, M. *et al.* Cu₂O Pseudomorphic Conversion to Cu Crystals for Diverse Nitroarene Reduction. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 8, p. 11071–11077, 2018.
- MAGUIRE, C. M. *et al.* Characterisation of particles in solution—a perspective on light scattering and comparative technologies. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 732–745, 2018.
- MAHMOUD, B. G. *et al.* Self-assembly of porous copper oxide hierarchical nanostructures for selective determinations of glucose and ascorbic acid. **RSC Advances**, v. 6, n. 18, p. 14474–14482, 2016.
- MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- MOUSAVI, H. *et al.* Simple and Practical Synthesis of Various New Nickel Boride-Based Nanocomposites and their Applications for the Green and Expeditious Reduction of Nitroarenes to Arylamines under Wet-Solvent-Free Mechanochemical Grinding. **Australian Journal of Chemistry**, v. 71, n. 8, p. 595–609, 2018.
- MURUGESAN, N. *et al.* Facile preparation of diverse copper oxide nanostructures and their characterization. **Materials Letters**, v. 222, p. 100–104, 2018.
- NEKOU EI, R. K. *et al.* Direct transformation of waste printed circuit boards to nano-structured powders through mechanical alloying. **Materials and Design**, v. 141, p. 26–36, 2018.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. São Paulo: Unicamp, 2001.
- OLVEIRA, S.; FORSTER, S. P.; SEEGER, S. Nanocatalysis: Academic discipline and industrial realities. **Journal of Nanotechnology**, v. 2014, 2014.
- OUTOKESH, M. *et al.* Hydrothermal synthesis of CuO nanoparticles: Study on effects of operational conditions on yield, purity, and size of the nanoparticles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 3540–3554, 2011.
- PORTADA, T.; MARGETIĆ, D.; ŠTRUKIL, V. Mechanochemical Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro Derivatives. **Molecules**, v. 23, n. 12, p. 3163, 2018.
- PULIDINDI, K.; CHAKRABORTY, S. **Synthetic & Bio-based Aniline Market Size Forecast Report, 2017 – 2024**. Disponível em: <<https://www.gminsights.com/industry-analysis/synthetic-and-bio-based-aniline-market>>. Acesso em: 1 mar. 2019.
- QUANTACHROME INSTRUMENTS. NOVA® -e Series Models 25 and 26 NovaWin/NovaWin-CFR. p. 133, 2008.
- RANGEL, W. M.; BOCA SANTA, R. A. A.; RIELLA, H. G. A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 994–1004, 2020.

RETSCH. **Moinho de bolas de alto desempenho Emax**. Disponível em: <<https://www.retsch.pt/pt/produtos/trituracao/moinhos-planetarios-e-de-bolas/emax>>. Acesso em: 26 ago. 2019.

SANKAR, R. *et al.* Anticancer activity of Ficus religiosa engineered copper oxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering C**, v. 44, n. February 2008, p. 234–239, 2014.

SASIDHARAN, D. *et al.* Synthesis of silver and copper oxide nanoparticles using Myristica fragrans fruit extract: Antimicrobial and catalytic applications. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 16, n. April, p. 100255, 2020.

SCHLICHTER, S. *et al.* Copper mesoporous materials as highly efficient recyclable catalysts for the reduction of 4-nitrophenol in aqueous media. **Polyhedron**, v. 150, p. 69–76, 2018.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SCHNEIDER, F. *et al.* Energetic assessment of the Suzuki–Miyaura reaction: A curtate life cycle assessment as an easily understandable and applicable tool for reaction optimization. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1894–1899, 2009.

SCIFINDER. **Base de dados bibliográfica: mechanochemistry**. Disponível em: <<https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>>. Acesso em: 10 jul. 2020.

ŠEPELÁK, V. *et al.* Mechanochemical reactions and syntheses of oxides. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7507–7520, 2013.

SHABU, R. *et al.* Assessment of CuO thin films for its suitability as window absorbing layer in solar cell fabrications. **Materials Research Bulletin**, v. 68, p. 1–8, 2015.

SHARMA, M. *et al.* PdO/CuO Nanoparticles on Zeolite-Y for Nitroarene Reduction and Methanol Oxidation. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 6, p. 3769–3779, 2019.

SHARMA, S.; YAMINI; DAS, P. Hydrogenation of nitroarenes to anilines in a flow reactor using polystyrene supported rhodium in a catalyst-cartridge (Cart-Rh@PS). **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 1764–1769, 2019.

SHARMA, U. *et al.* Zinc phthalocyanine with PEG-400 as a recyclable catalytic system for selective reduction of aromatic nitro compounds. **Green Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 2289–2293, 2012.

SHELDON, R. A.; BEKKUM, H. **Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis**. 1. ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SINGH, S. B.; TANDON, P. K. Catalysis : A brief review on Nano-Catalyst. **Journal of Energy and Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 106–115, 2014.

SONG, J. *et al.* Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227, p. 386–408, 2018a.

SONG, T. *et al.* Cobalt nanocomposites on N-doped hierarchical porous carbon for highly selective formation of anilines and imines from nitroarenes. **Green Chemistry**, v. 20, n. 20, p. 4629–4637, 2018b.

- SOPICKA-LIZER, M. **High-energy ball milling**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010.
- SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1–184, 2001.
- SWIEGERS, G. F. **Mechanical Catalysis: Methods of Enzymatic, Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- TADJARODI, A.; ROSHANI, R. A green synthesis of copper oxide nanoparticles by mechanochemical method. **Current Chemistry Letters**, v. 3, n. 4, p. 215–220, 2014.
- TAKACS, L. The historical development of mechanochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7649–7659, 2013.
- TAN, D.; GARCÍA, F. Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 8, p. 2274–2292, 2019.
- THONGKUM, D.; TUNTULANI, T. Fluoride-induced intermolecular excimer formation of bispyrenyl thioureas linked by polyethylene glycol chains. **Tetrahedron**, v. 67, n. 42, p. 8102–8109, 2011.
- THORWIRTH, R. *et al.* Switchable selectivity during oxidation of anilines in a ball mill. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 44, p. 13236–13242, 2010.
- TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.
- TRIVEDI, M. *et al.* A cyano-bridged copper(II)-copper(I) mixed-valence coordination polymer as a source of copper oxide nanoparticles with catalytic activity in C-N, C-O and C-S cross-coupling reactions. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 9, p. 4267–4274, 2014.
- VERMA, M.; KUMAR, V.; KATOCH, A. Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural, thermal and optical studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 76, p. 55–60, 2018.
- WALIA, K. **Nano Copper Oxide Market: Industry Forecast 2020-2026 Research Report**. Disponível em: <<https://www.valuemarketresearch.com/report/nano-copper-oxide-market>>. Acesso em: 19 abr. 2020.
- WANG, C. *et al.* Cupric oxide nanowires on three-dimensional copper foam for application in click reaction. **RSC Advances**, v. 7, n. 16, p. 9567–9572, 2017.
- WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid State Chemistry: Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides**. 1. ed. Dordrecht: Springer, 1993.
- WU, Z. M. M. *et al.* The ball to powder ratio (BPR) dependent morphology and microstructure of tungsten powder refined by ball milling. **Powder Technology**, v. 339, p. 256–263, 2018.
- XU, C. *et al.* Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. **Chemical Communications**, v. 51, n. 31, p. 6698–6713, 2015.
- YAMADA, H. *et al.* Lattice distortion and magnetolattice coupling in CuO. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 69, n. 10, p. 1–7, 2004.
- YANG, H. J. *et al.* Promoting Ethylene Selectivity from CO₂ Electroreduction on CuO Supported onto CO₂ Capture Materials. **ChemSusChem**, v. 11, n. 5, p. 881–887, 2018.

YUAN, B. *et al.* Synthesis of different morphologies CuO nanocrystalline under room temperature. **Materials Letters**, v. 236, p. 1–19, 2019.

ZAYYOUN, N. *et al.* The effect of pH on the synthesis of stable Cu₂O/CuO nanoparticles by sol–gel method in a glycolic medium. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 122, n. 5, p. 3–8, 2016.

ZHANG, H. *et al.* Copper ferrite-graphene hybrid: A highly efficient magnetic catalyst for chemoselective reduction of nitroarenes. **RSC Advances**, v. 4, n. 59, p. 31328–31332, 2014a.

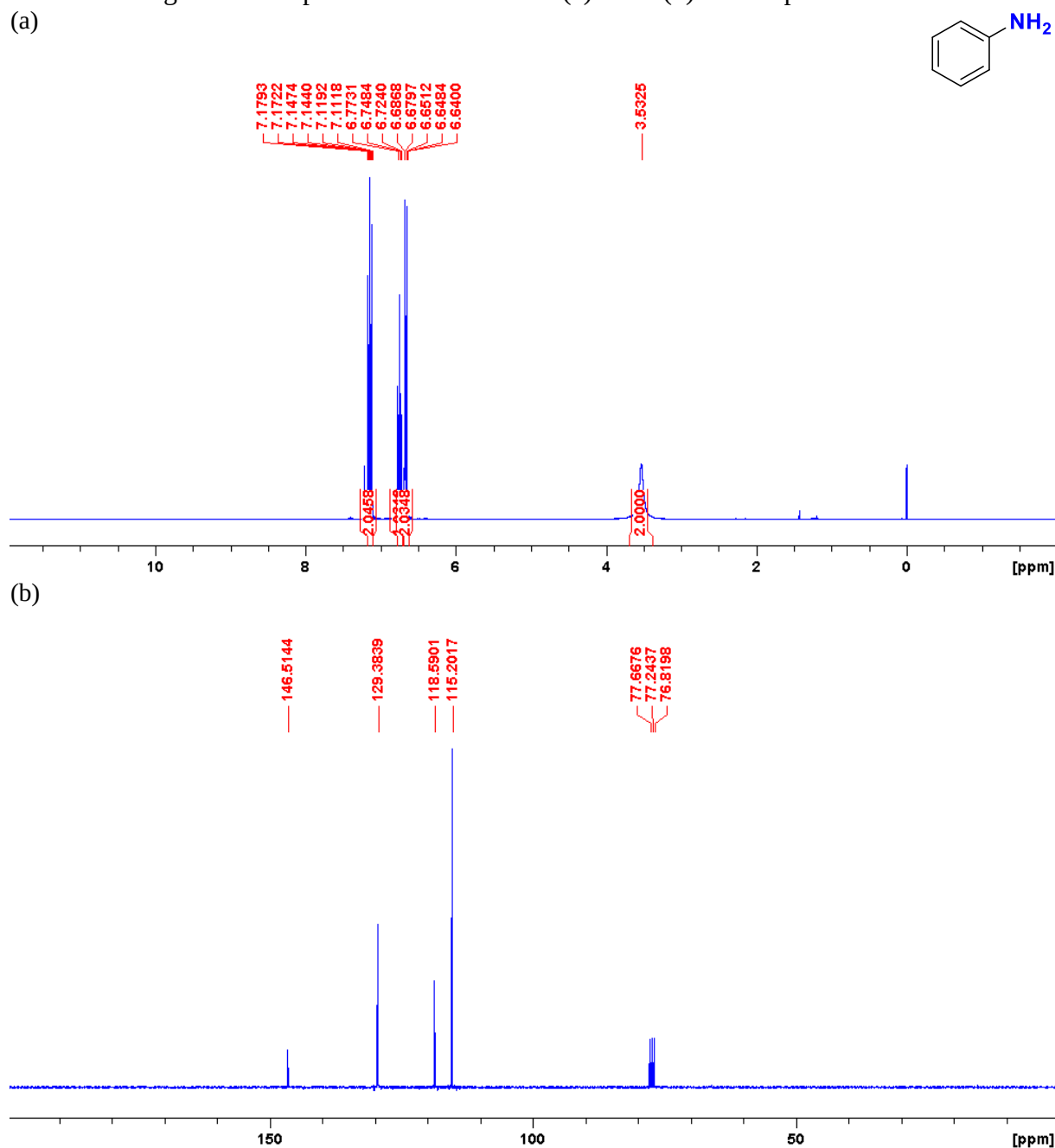
ZHANG, Q. *et al.* CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. **Progress in Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 208–337, 2014b.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C DOS AMINOARENOS

Anilina: Líquido amarelo claro obtido da redução do nitrobenzeno. RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7,14 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 6,75 (tt, $J = 7,5$ Hz, 1,1 Hz, 1H), 6,66 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 3,53 (sl, 2H) ppm. RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 146,5, 129,4, 118,6, 115,2 ppm. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (SHARMA *et al.*, 2019).

MS(EI) m/z (intensidade %): 93,15 (100%) $[\text{M}]^+$, 66,15 (26,08%) $[\text{M}-\text{CNH}_2]^+$.

Figura 44 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto anilina

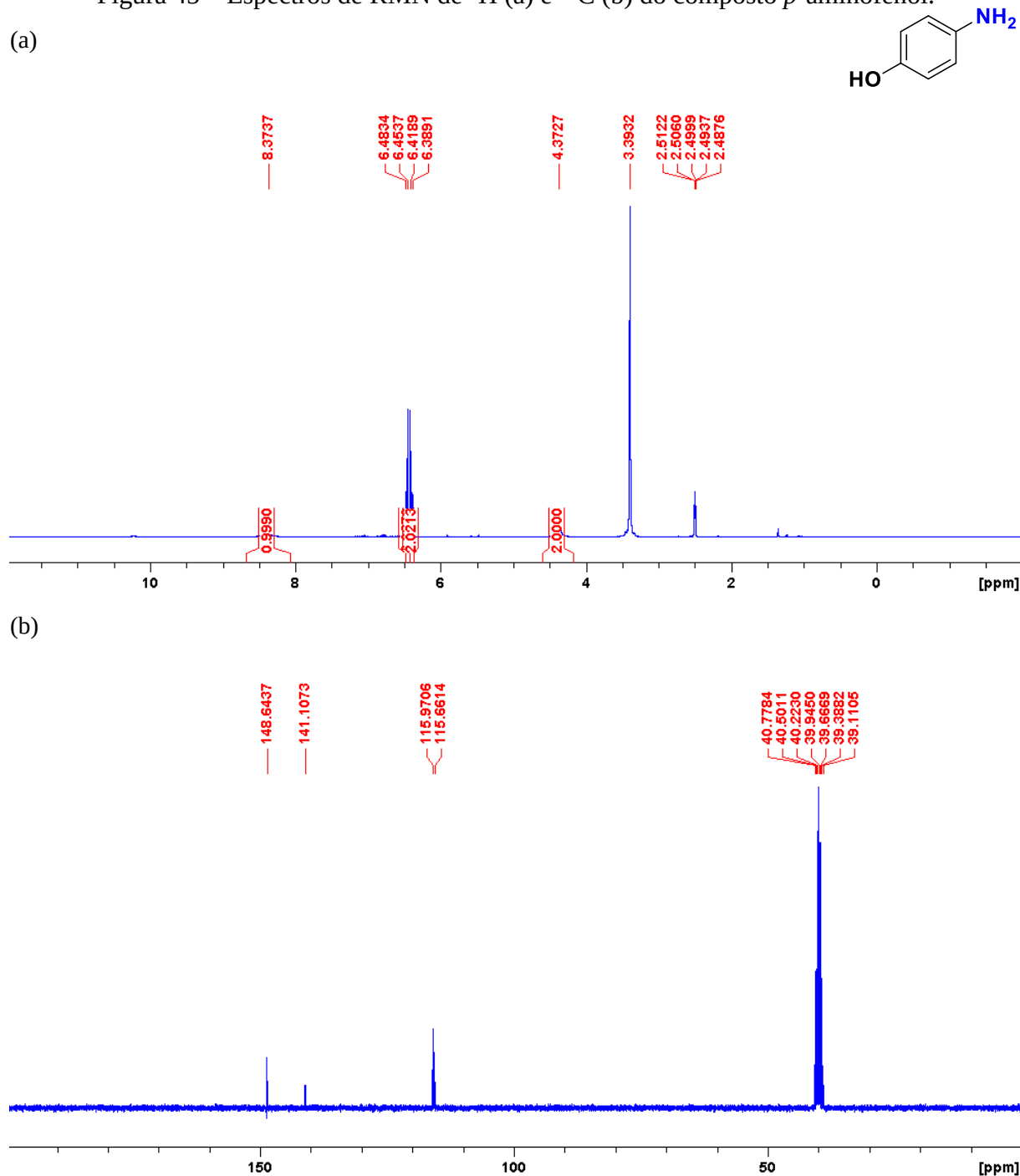


Fonte: a autora.

***p*-aminofenol**: Sólido amarelo avermelhado obtido da redução do *p*-nitrofenol. Ponto de fusão: 185-190 °C. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 8,37 (sl, 1H), 6,46 (d, $J = 8,8$, 2H), 6,40 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 4,37 (sl, 2H). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6): δ 148,6, 141,1, 115,9, 115,6. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (PORTADA; MARGETIĆ; ŠTRUKIL, 2018).

MS(EI) m/z (intensidade %): 109,15 (100%) $[\text{M}]^+$, 80,15 (38,13%) $[\text{M}-\text{CNH}_2]^+$.

Figura 45 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto *p*-aminofenol.

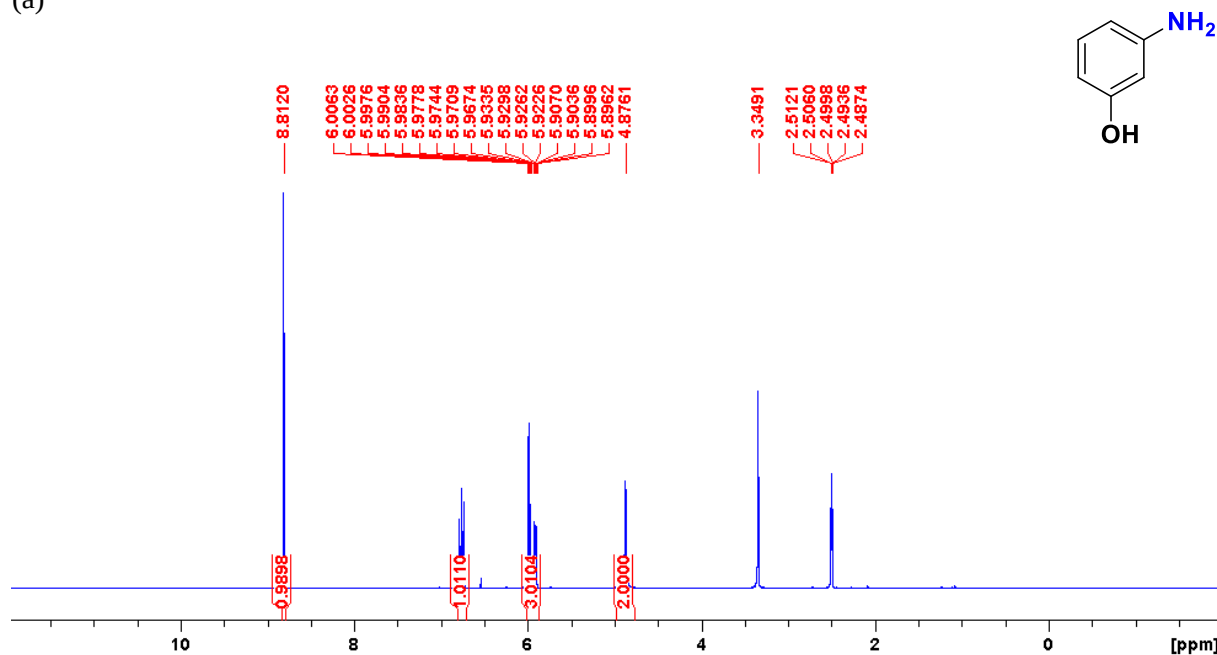


Fonte: a autora.

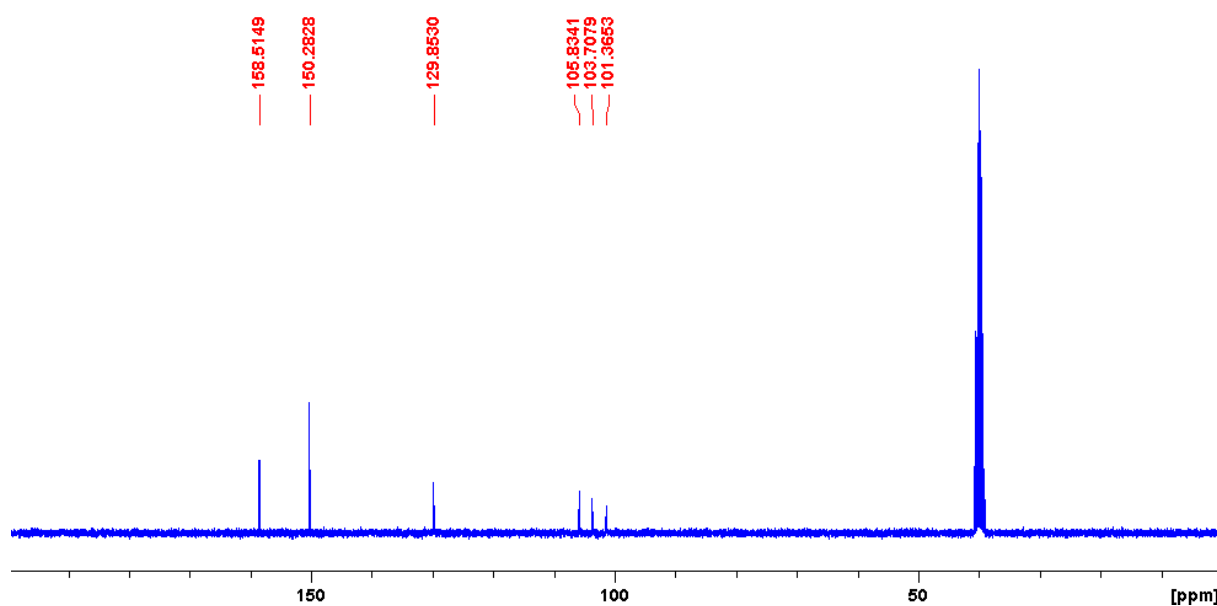
***m*-aminofenol:** Sólido *off-white* obtido da redução do *m*-nitrofenol. Ponto de fusão: 120 °C. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 8,81 (sl, 1H), 6,76 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H), 6,00-5,89 (m, 3H), 4,87 (sl, 2H). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6): δ 101,4, 103,7, 105,8, 129,6, 150,3, 158,5. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (PORTADA; MARGETIĆ; ŠTRUKIL, 2018). MS(EI) m/z (intensidade %): 109,15 (100%) $[\text{M}]^+$, 80,15 (36,34%) $[\text{M}-\text{CNH}_2]^+$.

Figura 46 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto *m*-aminofenol

(a)



(b)



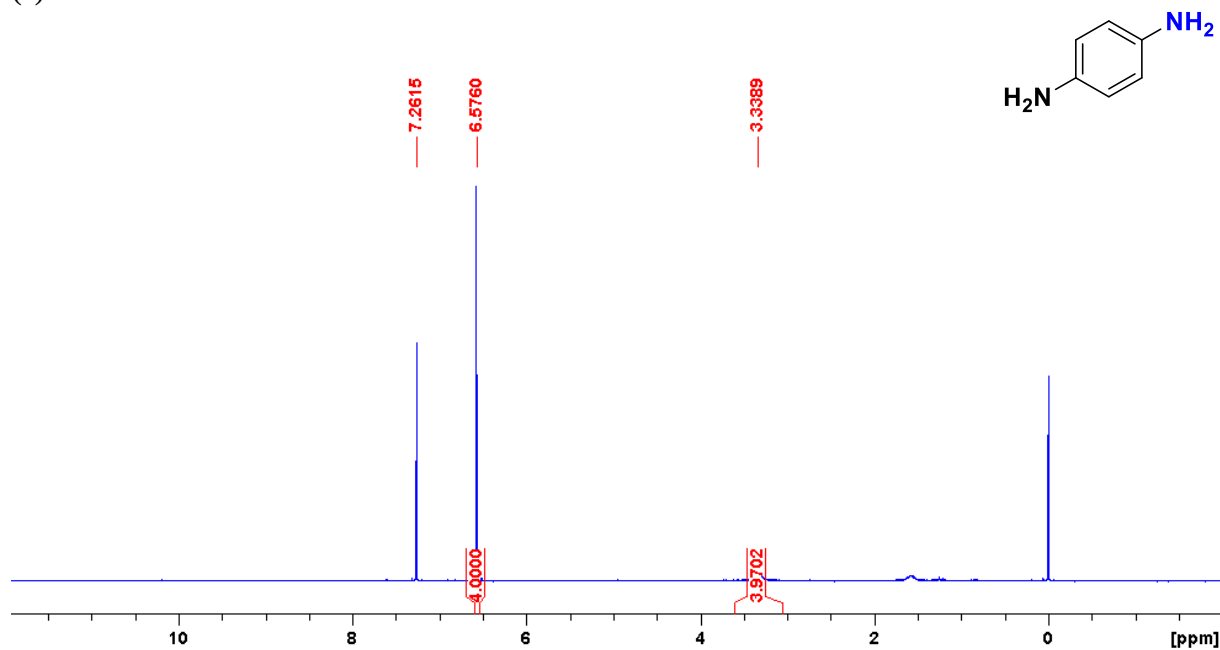
Fonte: a autora.

***p*-fenilenodiamina:** Sólido violeta claro obtido da redução do *p*-nitroanilina. Ponto de fusão: 142 °C. RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 6,58 (s, 4H), 3,34 (sl, 4H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 116,7, 138,6. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (PORTADA; MARGETIĆ; ŠTRUKIL, 2018).

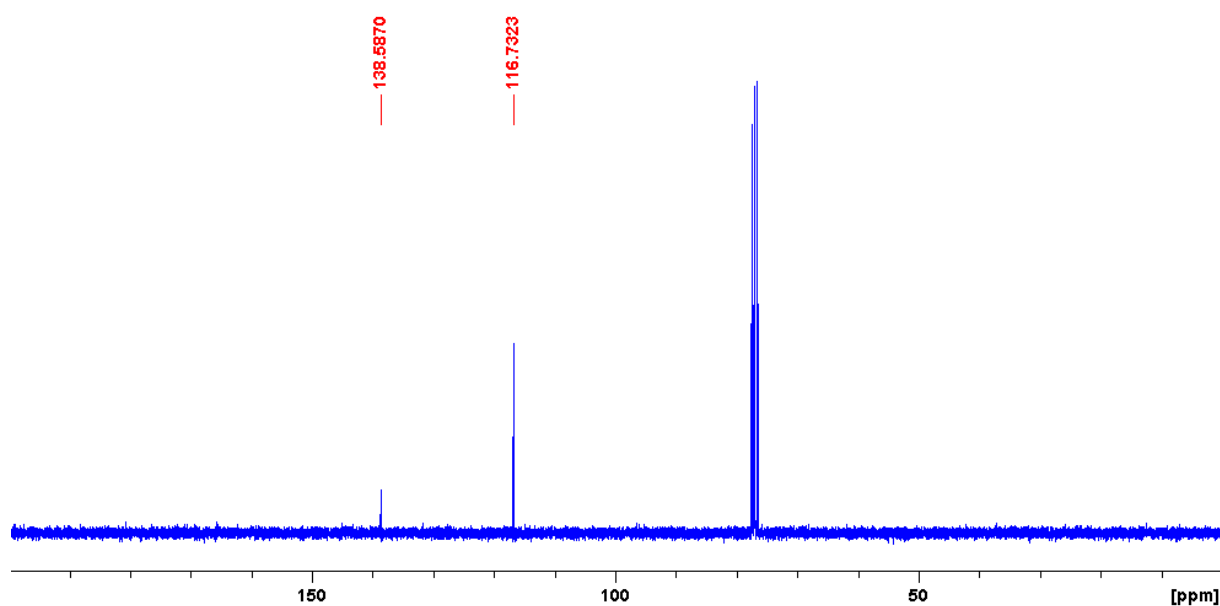
MS(EI) m/z (intensidade %): 108,15 (100%) $[\text{M}]^+$, 80,15 (29,18%) $[\text{M}-\text{CNH}_2]^+$.

Figura 47 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto *p*-fenilenodiamina

(a)



(b)

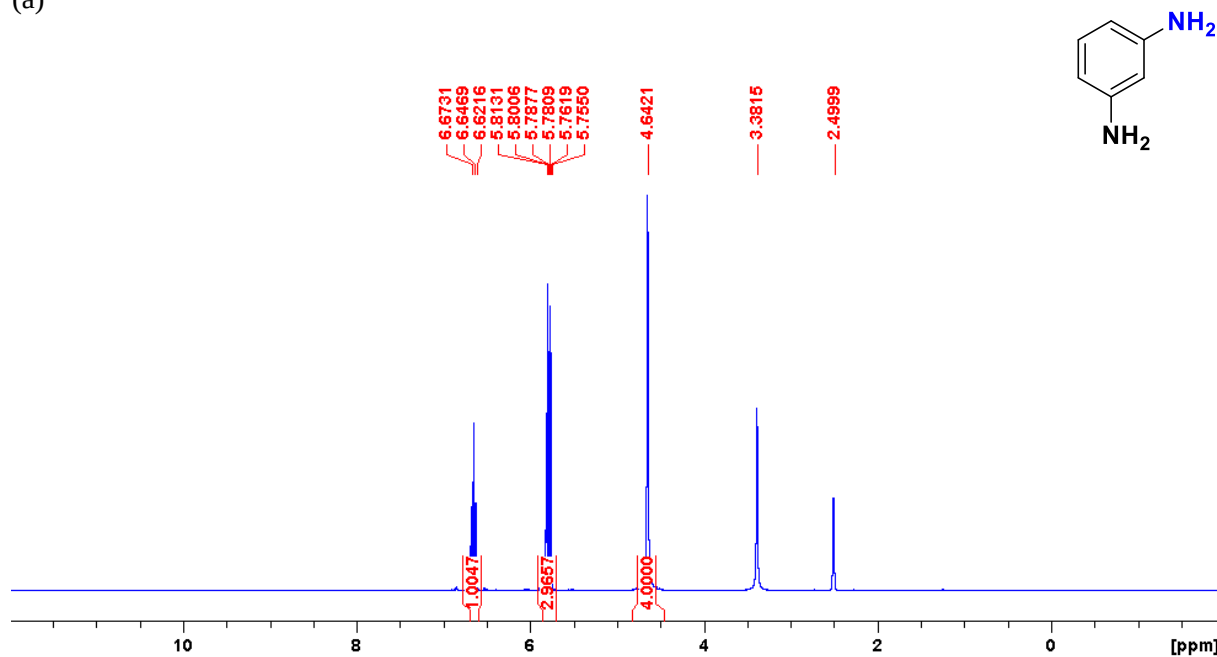


Fonte: a autora.

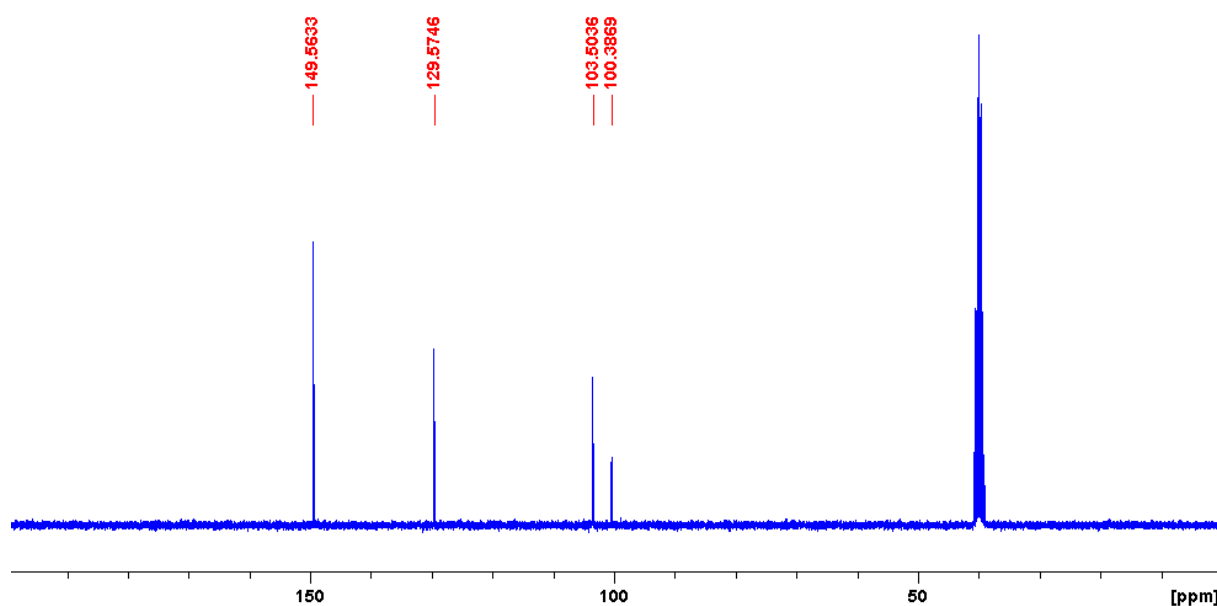
***m*-fenilenodiamina:** Sólido *off-white* obtido da redução do *m*-nitroanilina. Ponto de fusão: 64-66 °C. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 6,65 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,81-5,76 (m, 3H), 4,64 (sl, 4H). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6): δ 149,6, 129,6, 103,5, 100,4. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (PORTADA; MARGETIĆ; ŠTRUKIL, 2018). MS(EI) m/z (intensidade %): 108,15 (100%) $[\text{M}]^+$, 80,15 (54,16%) $[\text{M}-\text{CNH}_2]^+$.

Figura 48 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto *m*-fenilenodiamina

(a)



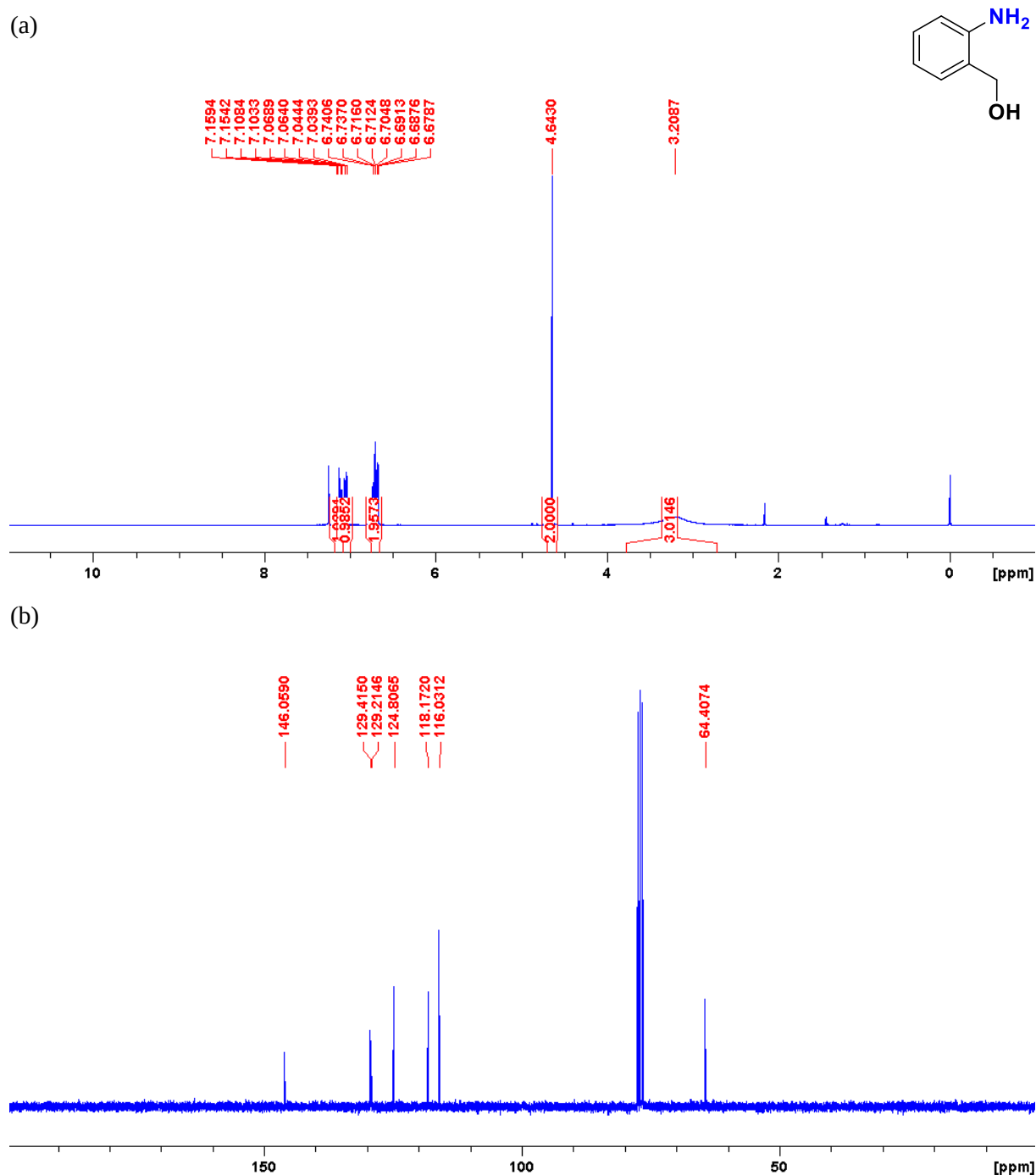
(b)



Fonte: a autora.

***o*-(aminofenil)metanol:** Sólido amarelo obtido da redução do *o*-nitrobenzaldeído. Ponto de fusão: 81-83 °C. RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,16-7,10 (m, 1H), 7,07-7,04 (m, 1H), 6,74-6,68 (m, 2H), 4,64 (s, 2H), 3,20 (sl, 3H), 4,10 (sl, 2H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 146,0, 129,4, 129,2, 124,8, 118,2, 116,0, 64,3. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (LI *et al.*, 2014). MS(EI) m/z (intensidade %): 123,15 (100%) $[\text{M}]^+$, 105,15 (79,60%) $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 78,15 (37,42%) $[\text{M}-\text{COHNH}_2]^+$.

Figura 49 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto *o*-(aminofenil)metanol

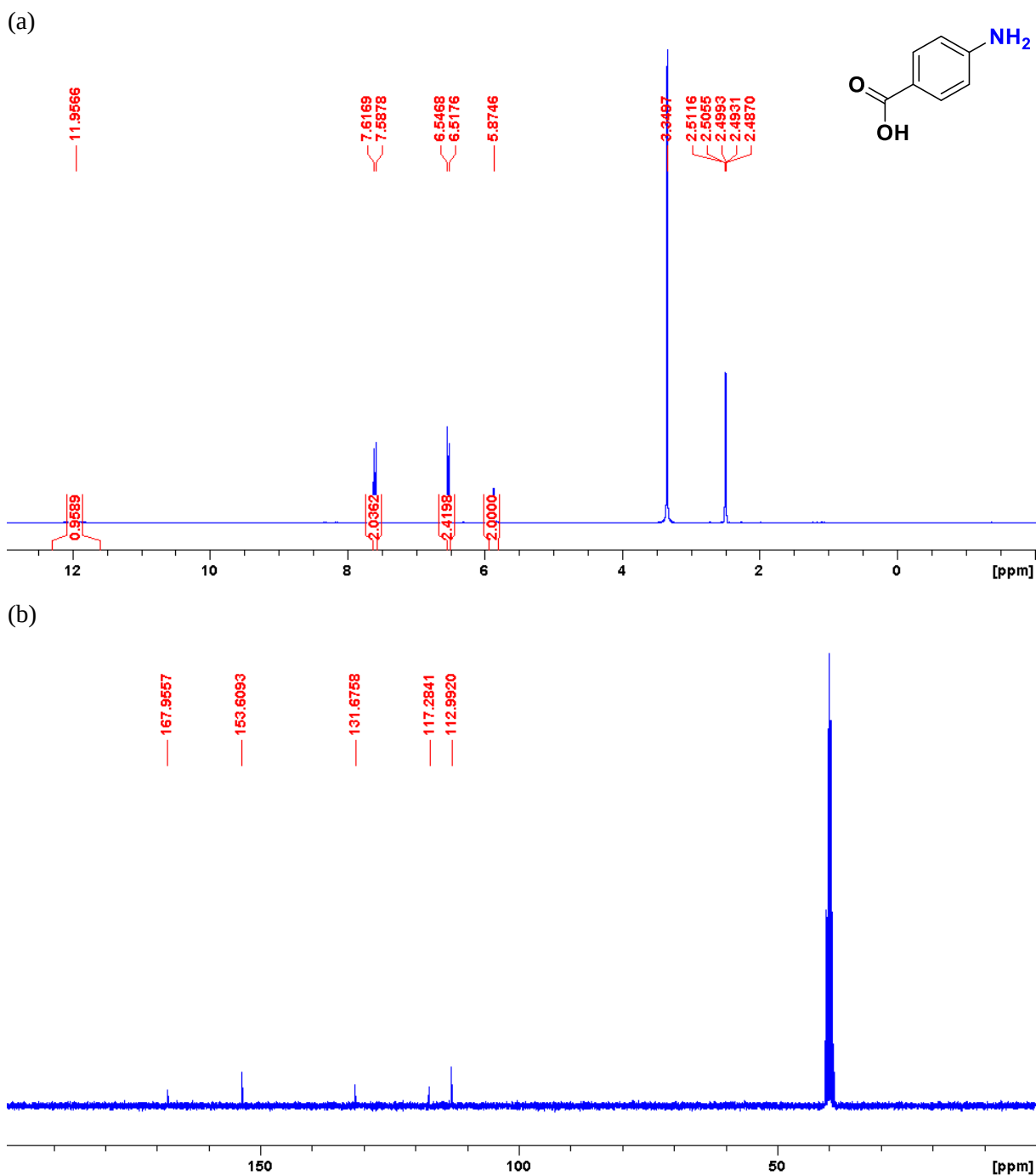


Fonte: a autora.

Ácido *p*-aminobenzóico: Sólido amarelo claro obtido da redução do ácido *p*-nitrobenzóico. Ponto de fusão: 186-188 °C. RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 11,96 (sl, 1H), 7,60 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 6,53 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 5,87 (sl, 2H). RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 167,9, 153,6, 131,7, 117,3, 113,0. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (GIRI *et al.*, 2017).

MS(EI) m/z (intensidade %): 137,15 (89,80%) $[\text{M}]^+$, 120,15 (100%) $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$, 92,15 (35,33%) $[\text{M}-\text{NH}_2\text{CO}]^+$, 65,15 (32,50%) $[\text{M}-\text{NH}_2\text{COOHC}]^+$.

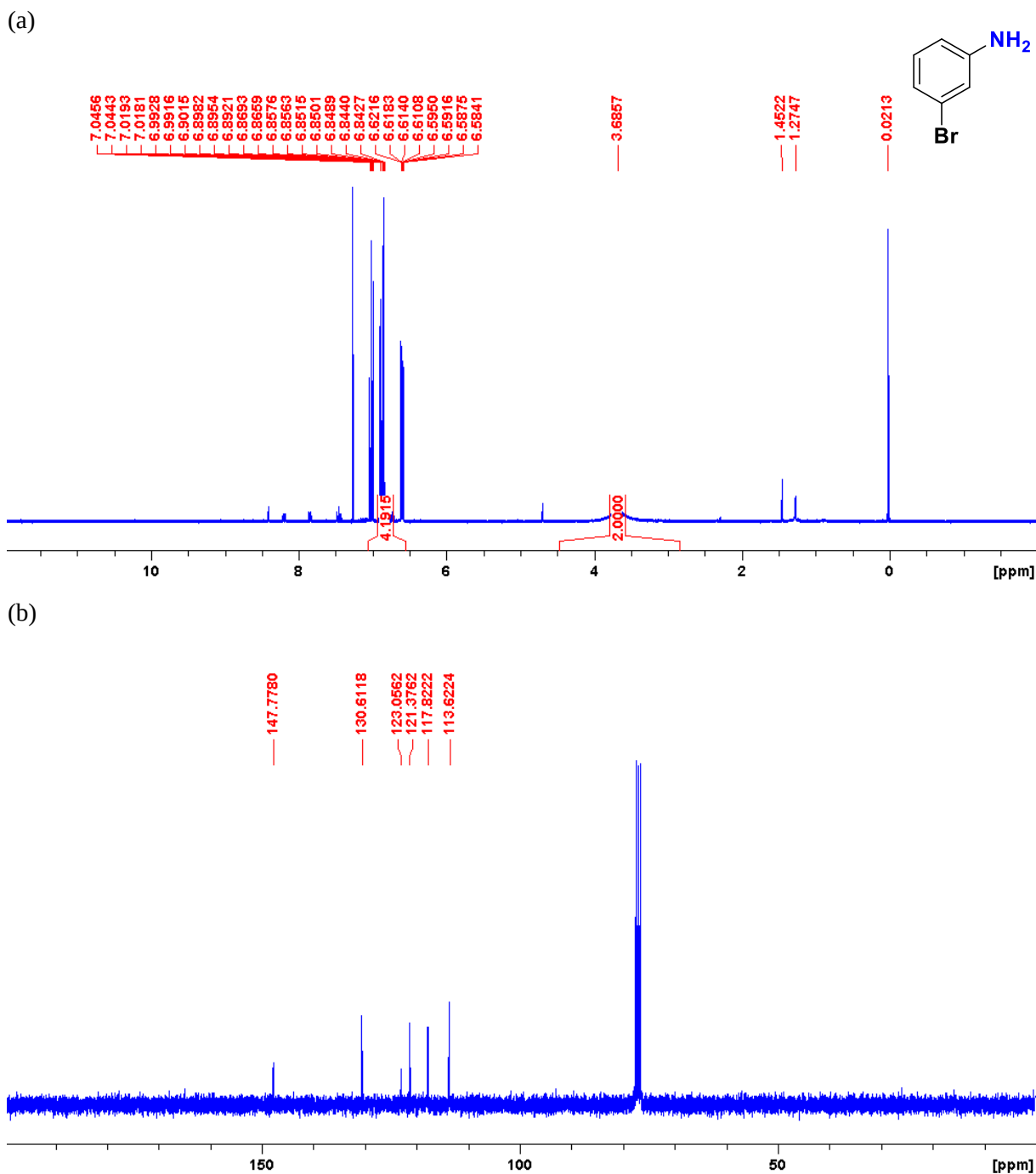
Figura 50 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto ácido *p*-aminobenzóico



***m*-bromoanilina:** Líquido marrom amarelado obtido da redução do *m*-bromonitrobenzeno. RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,05-6,58 (m, 4H), 3,68 (sl, 2H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 147,8, 130,6, 123,1, 121,4, 117,8, 113,6. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (SHARMA *et al.*, 2012).

MS(EI) m/z (intensidade %): 171,05 (100%) $[\text{M}]^+$, 92,15 (35,69%) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

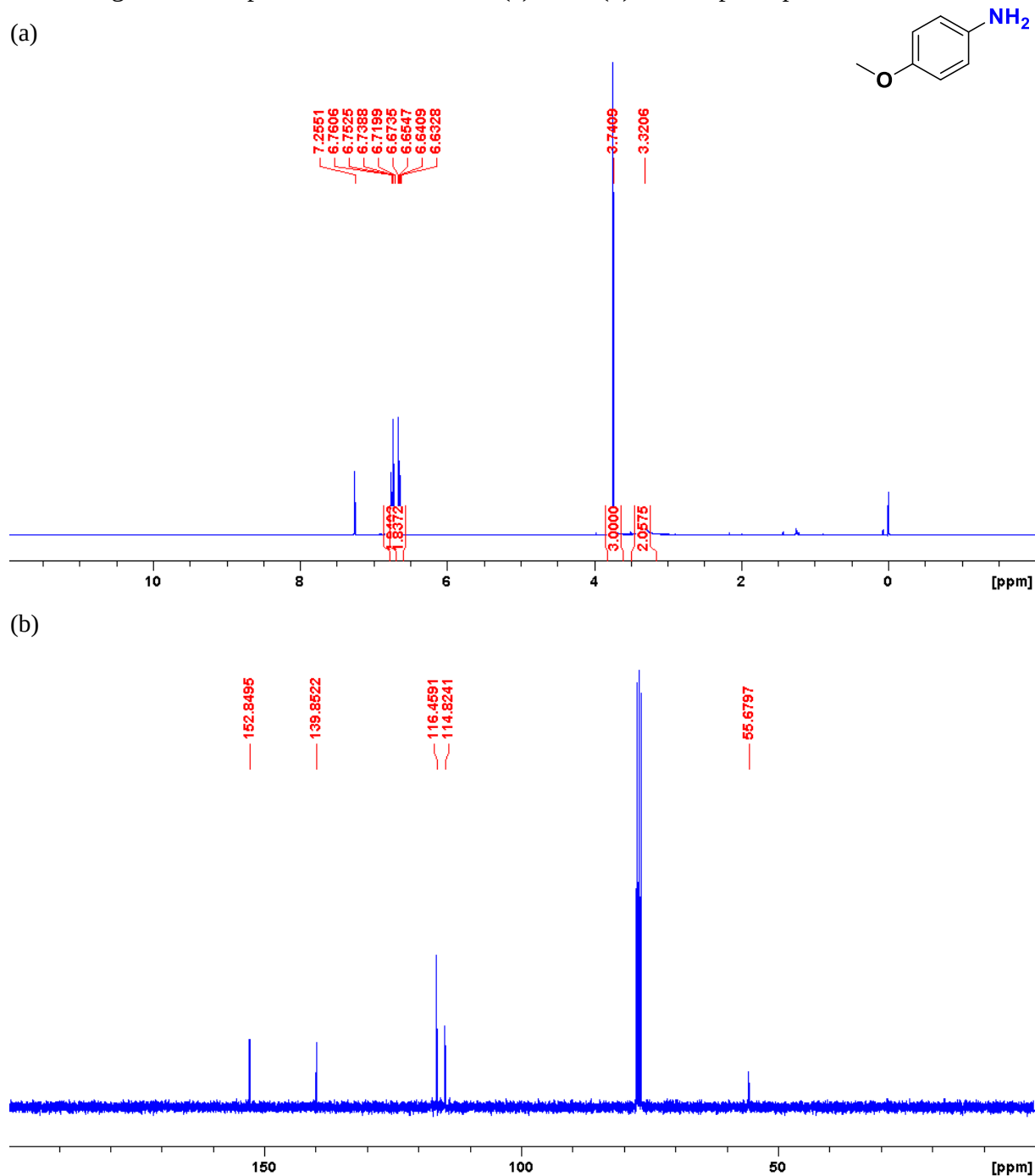
Figura 51 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto *m*-bromoanilina



Fonte: a autora.

***p*-metoxianilina:** Sólido marrom claro obtido da redução do *p*-nitroanisol. Ponto de fusão: 58-60 °C. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 3,32 (sl, 2H), 3,74 (s, 3H), 6,63-6,67 (m, 2H), 6,72-6,76 (m, 2H). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6): δ 55,7, 114,8, 116,5, 139,9, 152,8. Os dados obtidos estão em acordo com os reportados na literatura (SHARMA; YAMINI; DAS, 2019). MS(EI) m/z (intensidade %): 123,05 (76,39%) $[\text{M}]^+$, 108,05 (100%) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 80,15 (29,09%) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OC}]^+$.

Figura 52 – Espectros de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto *p*-metoxianilina



Fonte: a autora.

ANEXO A – RELATÓRIO DO ENSAIO BET

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0

**Analysis**

Operator: Christian M
Sample ID: AE-40-1
Sample Desc: CuO nano
Sample weight: 0.1978 g
Outgas Time: 20.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 215.6 min
Cell ID: 0

Date: 2019/03/21

Filename:

Comment:

Sample Volume: 0 cc

Outgas Temp: 80.0 C

Bath Temp: 77.3 K

Equil time: 60/60 sec (ads/des)

End of run: 2019/03/21 13:04:59

Report

Operator: Daniele Perondi

Date: 3/25/2019

C:\QCdata\Physisorb\545_AE-40-1.qps

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)

Instrument: Nova Station A

F/W version: 0.00

Isotherm * Linear**Data Reduction Parameters****Adsorbate**

Po override: 760.00 mmHg

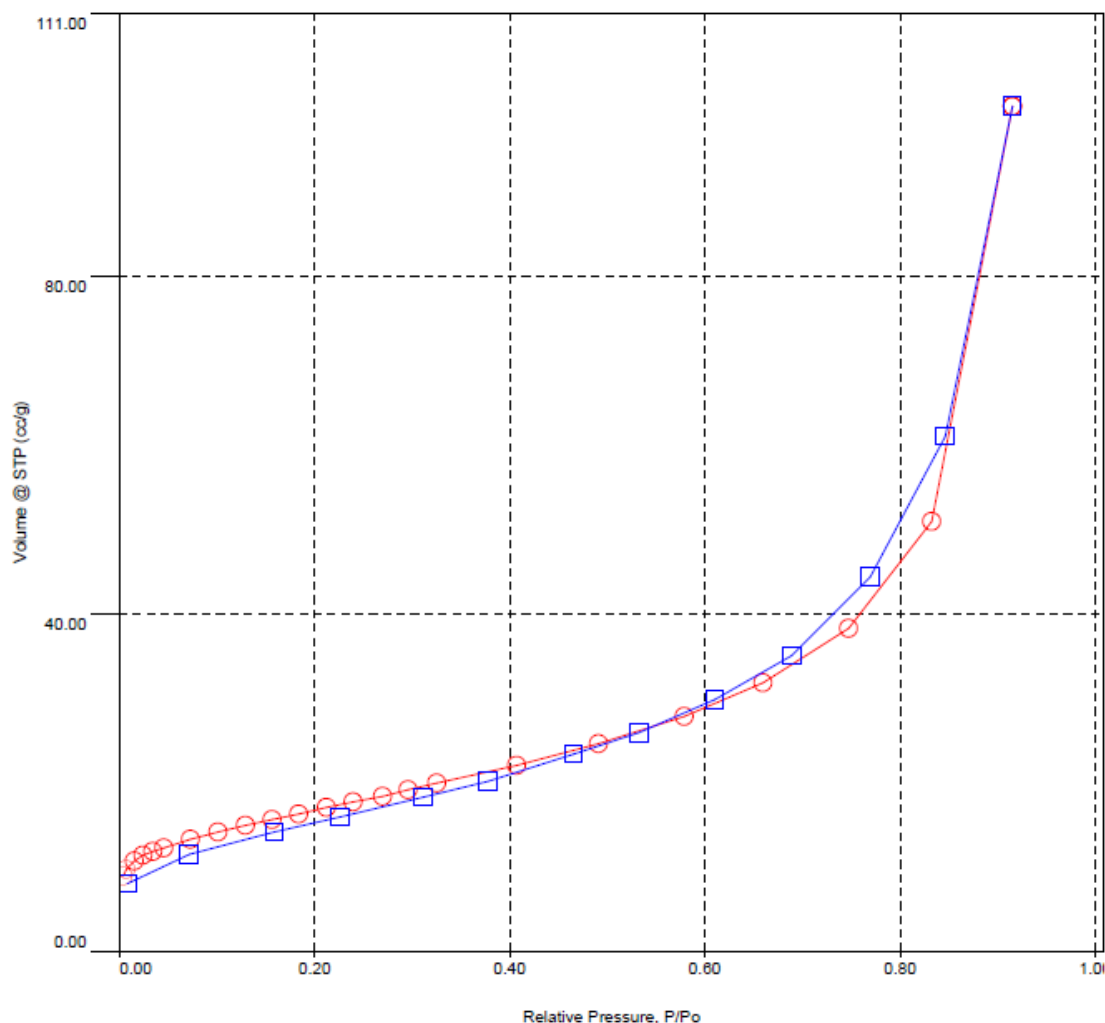
Nitrogen

Molec. Wt.: 28.013 g

Temperature 77.350 K

Cross Section: 16.200 Å²

Liquid Density: 0.808 g/cc



**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0**

**Analysis**

Operator: Christian M
Sample ID: AE-40-1
Sample Desc: CuO nano
Sample weight: 0.1978 g
Outgas Time: 20.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 215.6 min
Cell ID: 0

Date: 2019/03/21

Filename:

Comment:

Sample Volume: 0 cc

Outgas Temp: 80.0 C

Bath Temp: 77.3 K

Equil time: 60/60 sec (ads/des)

End of run: 2019/03/21 13:04:59

Report

Operator: Daniele Perondi

C:\QCdata\Physisorb\545_AE-40-1.qps

Date: 3/25/2019

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)

Instrument: Nova Station A

F/W version: 0.00

Multi-Point BET**Data Reduction Parameters Data**

Adsorbate	Po override: 760.00 mmHg		
	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.58460e-02	12.3185	3.1209e+00	2.12631e-01	17.0392	1.2681e+01
7.36914e-02	13.2824	4.7922e+00	2.40369e-01	17.7089	1.4297e+01
1.01551e-01	14.1296	6.4005e+00	2.69721e-01	18.3943	1.6065e+01
1.29510e-01	14.8770	8.0016e+00	2.96538e-01	19.1439	1.7818e+01
1.56941e-01	15.6369	9.5253e+00	3.26104e-01	19.8848	1.9471e+01
1.84193e-01	16.3086	1.1077e+01			

BET summary

Slope = 57.831
Intercept = 4.765e-01
Correlation coefficient, r = 0.999924
C constant = 122.368
Surface Area = 59.726 m²/g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0



Analysis

Operator: Christian
Sample ID: 697_AE_40_3
Sample Desc: 697_AE_40_3
Sample weight: 0.081 g
Outgas Time: 20.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 155.2 min
Cell ID: 0

Date: 2020/03/19

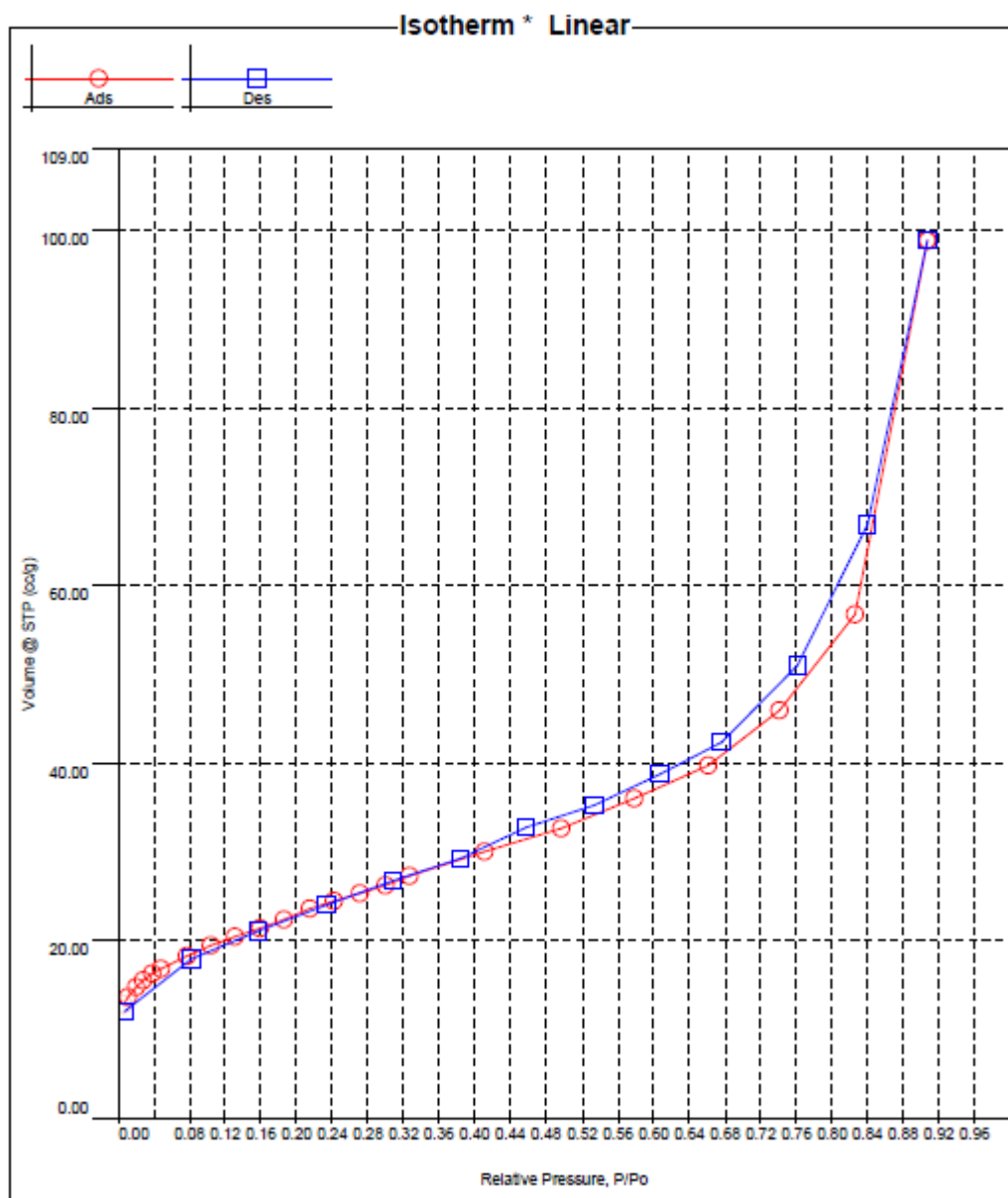
Filename:
Comment:
Sample Volume: 0 cc
Outgas Temp: 200.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2020/03/19 12:19:48

Report

Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\697_AE_40_3.qps

Date: 3/19/2020

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A
FW version: 0.00



**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0**

**Analysis**

Operator: Christian
Sample ID: 697_AE_40_3

Date: 2020/03/19
Filename:

Report

Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\697_AE_40_3.qps

Date: 3/19/2020

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
6.54345e-03	12.7545	2.42012e-01	24.4392	7.61467e-01	50.9546
1.10008e-02	13.6854	2.70722e-01	25.3513	6.75804e-01	42.3193
1.99727e-02	14.7941	2.99695e-01	26.2643	6.07655e-01	38.7109
2.87880e-02	15.5750	3.26698e-01	27.3187	5.33792e-01	35.3015
3.84748e-02	16.2459	4.11154e-01	30.0007	4.57257e-01	32.7988
4.82822e-02	16.8180	4.96268e-01	32.6127	3.83573e-01	29.2909
7.69773e-02	18.2189	5.78395e-01	36.0627	3.07895e-01	26.7856
1.03837e-01	19.4470	6.61352e-01	39.6795	2.33854e-01	24.0259
1.30789e-01	20.4917	7.40544e-01	45.9108	1.56984e-01	21.0539
1.58891e-01	21.4458	8.25880e-01	56.7152	8.23990e-02	17.9303
1.86029e-01	22.3831	9.06586e-01	98.7981	7.62927e-03	12.0725
2.14596e-01	23.5675	8.40024e-01	66.8419		

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.82822e-02	16.8180	2.4135e+00	2.14596e-01	23.5675	9.2761e+00
7.69773e-02	18.2189	3.6625e+00	2.42012e-01	24.4392	1.0453e+01
1.03837e-01	19.4470	4.7672e+00	2.70722e-01	25.3513	1.1716e+01
1.30789e-01	20.4917	5.8751e+00	2.99695e-01	26.2643	1.3037e+01
1.58891e-01	21.4458	7.0478e+00	3.26698e-01	27.3187	1.4211e+01
1.86029e-01	22.3831	8.1696e+00			

MBET summary

Slope = 42.044
Intercept = 3.710e-01
Correlation coefficient, r = 0.999855
C constant = 114.336
Surface Area = 82.106 m²/g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0

**Analysis**

Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 698_AE_40_5
Sample Desc: 698_AE_40_5
Sample weight: 0.12 g
Outgas Time: 20.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 176.9 min
Cell ID: 0

Date: 2020/03/19

Filename:

Comment:

Sample Volume: 0 cc

Outgas Temp: 200.0 C

Bath Temp: 77.3 K

Equil time: 60/60 sec (ads/des)

End of run: 2020/03/19 16:38:13

Report

Operator: Daniele Perondi

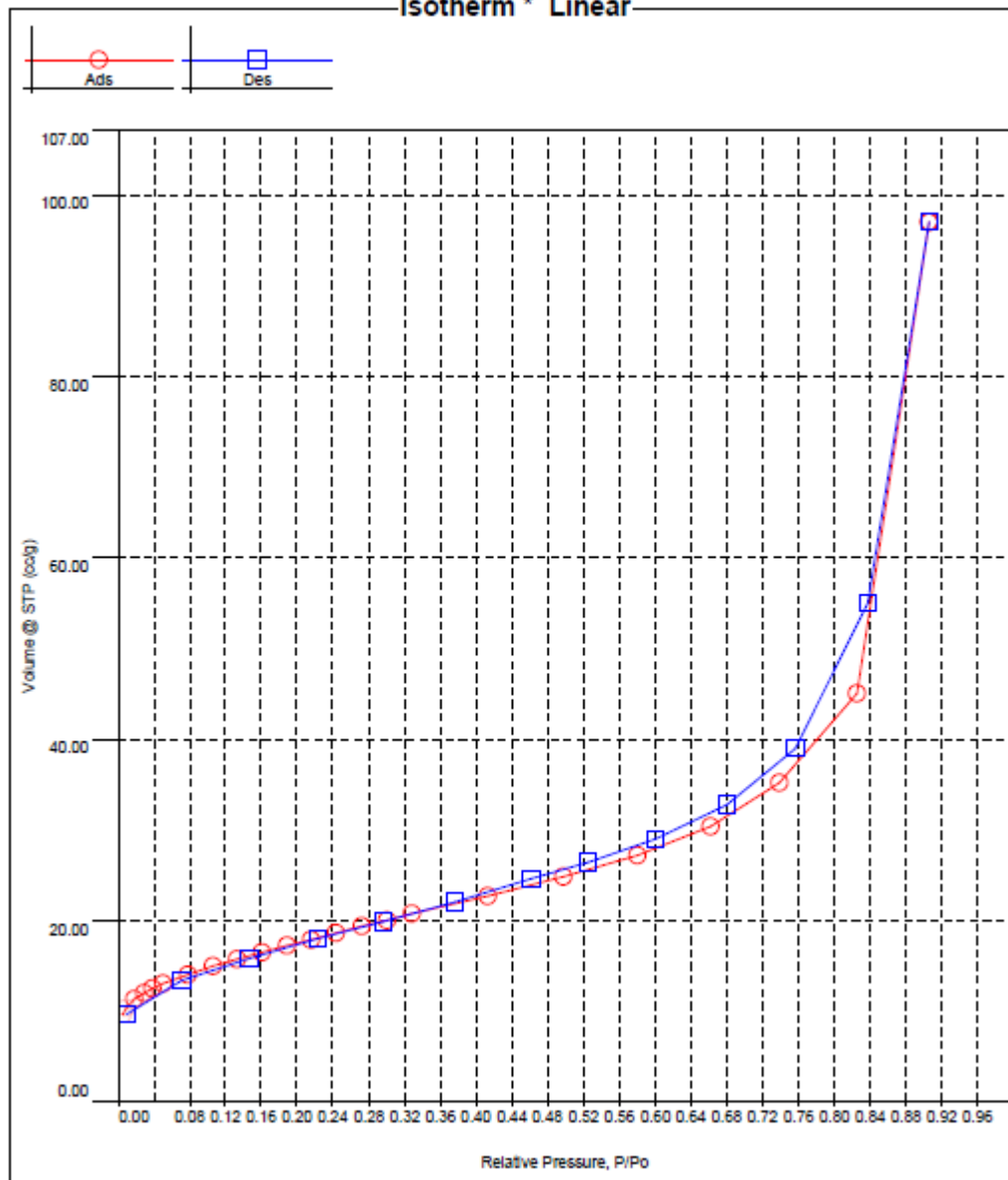
Date: 3/19/2020

C:\QCdata\Physisorb\698_AE_40_5.qps

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)

Instrument: Nova Station A

F/W version: 0.00

Isotherm * Linear

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0**

**Analysis**

Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 698_AE_40_5

Date: 2020/03/19
Filename:

Report

Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\698_AE_40_5.qps

Date: 3/19/2020

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
5.58342e-03	9.6111	2.43833e-01	18.5661	7.56874e-01	38.8623
9.77198e-03	10.3722	2.72557e-01	19.2902	6.79768e-01	32.7176
1.85440e-02	11.2804	3.00753e-01	19.9834	6.00019e-01	28.9464
2.89091e-02	11.9647	3.28540e-01	20.6591	5.24899e-01	26.3388
3.87242e-02	12.4723	4.12875e-01	22.6732	4.61294e-01	24.5411
5.02324e-02	12.9732	4.97311e-01	24.7581	3.76237e-01	21.9448
7.81343e-02	13.9911	5.80589e-01	27.0938	2.96102e-01	19.8299
1.06201e-01	14.8744	6.62253e-01	30.3636	2.22831e-01	17.8948
1.33275e-01	15.6533	7.38887e-01	35.1031	1.47297e-01	15.7937
1.60713e-01	16.4226	8.25244e-01	44.9898	7.07845e-02	13.3179
1.88515e-01	17.1423	9.05407e-01	96.9538	9.00070e-03	9.6134
2.15781e-01	17.8483	8.37038e-01	54.9813		

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.02324e-02	12.9732	3.2619e+00	2.15781e-01	17.8483	1.2335e+01
7.81343e-02	13.9911	4.8470e+00	2.43833e-01	18.5661	1.3896e+01
1.06201e-01	14.8744	6.3915e+00	2.72557e-01	19.2902	1.5541e+01
1.33275e-01	15.6533	7.8598e+00	3.00753e-01	19.9834	1.7221e+01
1.60713e-01	16.4226	9.3293e+00	3.28540e-01	20.6591	1.8950e+01
1.88515e-01	17.1423	1.0843e+01			

MBET summary

Slope =	55.762
Intercept =	4.156e-01
Correlation coefficient, r =	0.999813
C constant =	135.161
Surface Area =	61.991 m ² /g