



UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

CATALISADORES HETEROGÊNEOS APLICADOS NA REAÇÃO DE BIGINELLI E ABERTURA DE ANEL EPÓXIDO DE ÉSTERES GRAXOS

GABRIEL CARDOSO OLIVEIRA DA SILVA

PROF.DR. MARCELO OLIVEIRA RODRIGUES

(ORIENTADOR)

PROF. DR. BRENNO AMARO DA SILVEIRA NETO

(COORIENTADOR)

BRASÍLIA, DF

2019



UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS APLICADOS NA REAÇÃO DE
BIGINELLI E ABERTURA DE ANEL EPÓXIDO DE ÉSTERES
GRAXOS**

**TESE APRESENTADA AO PPGQ, COMO PARTE
DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE DOUTOR EM QUÍMICA**

GABRIEL CARDOSO OLIVEIRA DA SILVA

PROF.DR. MARCELO OLIVEIRA RODRIGUES

(ORIENTADOR)

PROF.DR. BRENNO AMARO DA SILVEIRA NETO

(COORIENTADOR)

BRASÍLIA, DF

2019

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Gabriel Cardoso Oliveira da Silva**, matrícula nº **14/0191992**, intitulada ***“Catalisadores heterogêneos aplicados na reação de biginelli e abertura de anel epóxido de ésteres graxos”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de julho de 2019.

Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Dr. Carlos Eduardo de Melo Salvador
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcelo Rodrigues dos Santos
Membro Titular (IFB)

Prof. Dr. Júlio Lemos de Macedo
Membro Titular (UnB)

Prof. Dr. Wender Alves da Silva
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 10 de julho de 2019.

Dedicatória

Ao Vô Cardoso...

*“E nos olhos vou levar o encantamento
Desta terra que eu amei com devoção
Cada verso que eu componho é o
pagamento
De uma dívida de amor e gratidão”
(Neto Fagundes)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me proteger, dando força e empolgação para superar os desafios da vida.

Agradeço à minha família pelo apoio de sempre, pelo amor, atenção, compreensão, enfim... Por tudo de bom que sempre me passaram. Amo vocês!!

Agradeço à Lu, pela força, paciência e amor demonstrados durante esses “tempos de doutorado”. Obrigado pela compreensão de sempre! Pode contar sempre comigo! Te amo!

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues, pela importante orientação e amizade em mais uma etapa da minha jornada acadêmica. Valeu, chefe! OSS

Ao meu coorientador Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto pelo apoio nesses anos de pós-graduação. Obrigado, Brennã! OSS

A todos(as) os(as) colegas do LIMA, pelos bons momentos vividos nesses anos de convivência, pesquisas, aflições, desabafos e risadas. Em especial à Kali, que teve participação crucial no desenvolvimento dessa tese, além de sempre estar disponível para uma conversa amigável ou acadêmica.

Ao pessoal do LAQUIMET, LMC e Central Analítica do IQ-UnB.

Ao Saulo, pela parceria e grande contribuição no estudo mecanístico.

Ao Juscimar e à EMBRAPA, pela disponibilidade quando precisei.

À Betânia, pelas análises realizadas.

Ao David, Rômulo, Carol e Prof. Paulo, pelas contribuições para o capítulo 2.

Ao Samuca e Letícia, pela dedicação e enorme contribuição no trabalho.

Ao Yago, pela disponibilidade e análises realizadas.

Às amigas, um brinde!

À Banca Examinadora.

Ao Instituto de Química da UnB, professores e funcionários, quer seja por uma ajuda acadêmica ou por um simples “oi, tudo bem?”.

À UnB por ter me permitido realizar o doutorado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES). Obrigação à CAPES por ter me concedido uma bolsa de estudos.

OBRIGADO!!

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| INTRODUÇÃO | 2 |
| CAPÍTULO 1: | 5 |
| 1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 1.1. Síntese de Nanofibras de Óxidos Metálicos a Base de Titânia via Eletrofiação | 9 |
| <i>1.1.1. A técnica de eletrofiação</i> | <i>9</i> |
| 1.2. Produção de Nanofibras a Base de Titânia Via Eletrofiação | 15 |
| 1.3. Utilização de Nanofibras de Óxidos Metálicos Com Base de Titânia Como Catalisadores da Reação de Biginelli | 19 |
| <i>1.3.1. Reação de Biginelli</i> | <i>19</i> |
| 1.4. Utilização de Microondas Como Fonte de Aquecimento | 23 |
| 2. OBJETIVOS | 27 |
| 2.1. Objetivos Gerais | 27 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 27 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 3.1. Reagentes utilizados: | 29 |
| 3.2. Síntese das Fibras | 29 |
| 3.3. Difração de Raios X de Pó (DRX) | 31 |
| 3.4. Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) | 31 |
| 3.5. Análise Termogravimétrica (TG / DTA) | 31 |
| 3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 32 |
| 3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 32 |
| 3.8. Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) e por Comprimento de Onda Dispersivo (WDS) | 32 |
| 3.9. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 33 |
| 3.10. Espectrometria de Massas Com Ionização Por Eletrospray (ESI-MS(MS)) | 33 |
| 3.11. Ponto de Fusão | 33 |
| 3.12. Metodologias Adotadas Para as Reações de Biginelli | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 3.12.1. Testes preliminares | 33 |
| 3.12.1.1. Batelada | 33 |
| 3.12.1.2. Microondas | 34 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 36 |
| 4.1. Síntese e caracterização das fibras | 36 |
| 4.1.1. Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) e por Comprimento de Onda Dispersivo (WDS) | 36 |
| 4.1.2. Análises térmicas: TG e DTA | 37 |
| 4.1.3. Difractometria de raios X | 38 |
| 4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier | 39 |
| 4.1.5. Microscopia eletrônica: MET e MEV | 40 |
| 4.2. Reação de Biginelli | 42 |
| 4.2.1. Reações em batelada | 42 |
| 4.2.2. Reações via irradiação de microondas: | 44 |
| 4.3. Considerações Mecanísticas | 46 |
| 4.4. Caracterização do aduto de Biginelli: | 52 |
| CONCLUSÕES | 54 |
| PERSPECTIVAS | 55 |
| CAPÍTULO 2: | 56 |
| 1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 58 |
| 1.1. Utilização de Óxido de Grafeno (GO) e Nanocompósito Óxido de Grafeno/Óxido de Zinco (GO/ZnO) | 59 |
| 1.2. Reações de Epoxidação e Abertura de Anel Epóxido | 63 |
| 2. OBJETIVOS | 67 |
| 2.1. Objetivos Gerais | 67 |
| 2.2. Objetivos específicos | 67 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 69 |
| 3.1. Reagentes utilizados: | 69 |
| 3.2. Síntese dos Catalisadores: | 70 |
| 3.2.1. Óxido de Grafeno (GO) | 70 |
| 3.2.2. Nanocompósito GO/ZnO | 70 |
| 3.3. Abertura de Anel de Epóxido | 70 |
| 3.4. Difractometria de Raios X de Pó (DRX) | 71 |
| 3.5. Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) | 72 |

| | |
|---|------------|
| 3.6. Análise Termogravimétrica (TG / DTA) | 72 |
| 3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 72 |
| 3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 72 |
| 3.9. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 73 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 75 |
| 4.1. Caracterização dos catalisadores GO e GO/ZnO | 75 |
| 4.1.1. Difração de Raios X de pó | 75 |
| 4.1.2. Análises térmicas: TG e DTA | 76 |
| 4.1.3. Microscopias eletrônicas: MEV e MET | 77 |
| 4.2. Performance Catalítica | 79 |
| 4.3. Reciclo Catalítico | 85 |
| CONCLUSÕES | 89 |
| PERSPECTIVAS | 90 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: | 92 |
| Anexos | 101 |
| ANEXO 1: ANÁLISES TÉRMICAS | 102 |
| ANEXO 2: IMAGENS DAS FIBRAS | 104 |
| ANEXO 4: RESULTADOS DE EDS | 105 |
| Produção científica | 107 |

Resumo

O presente trabalho relata, em dois capítulos, duas aplicações na catálise heterogênea. No primeiro capítulo é mostrada a utilização de nanopartículas de óxidos metálicos (cobre, cádmio e ferro) a base de titânia (TiO_2) como catalisadores na reação de Biginelli. Os catalisadores foram sintetizados através do método de eletrofiação, passaram por um tratamento térmico, e ficou evidenciado, através da difratometria de raios X de pó e microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, que a fase rutilo foi obtida para todos os nanomateriais. Após serem caracterizados, os materiais foram utilizados na reação de Biginelli em batelada e com aquecimento via microondas (ambas livres de solventes), obtendo bons rendimentos para a síntese do aduto de Biginelli (84-95%). O estudo mecanístico realizado verificou que o mecanismo via imínio é favorecido para os sistemas adotados. O segundo capítulo relata a utilização de óxido de grafeno (GO) e de um nanocompósito de GO/ZnO como catalisadores na reação de abertura de anel epóxido. Os materiais foram sintetizados através do método de Hummer (modificado), caracterizados e, posteriormente, empregados como catalisadores para promoverem a abertura de anel epóxido de óleo de soja. Os sistemas catalíticos apresentaram boas conversões (88-99%) e seletividades (75-89%), no tempo reacional de 24 h. A última etapa do trabalho foi a realização das reações de reciclo para os sistemas adotados, mostrando que eles apresentaram atividades catalíticas durante três ciclos, verificando a potencial utilização do GO e GO/ZnO como catalisadores heterogêneos para a reação em questão.

Palavras-chave: Nanocatalisadores heterogêneos; Eletrofiação; TiO_2 ; Reação de Biginelli; Óxido de grafeno; Reação de abertura de anel epóxido.

Abstract

The present work reports, in two chapters, two applications in heterogeneous catalysis. In the first chapter the use of nanoparticles of metal oxides based on titania (TiO_2) as catalysts in the Biginelli reaction is shown. The catalysts were obtained by electrospinning method underwent a heat treatment, and it was evidenced by powder X-ray diffractometry and scanning and transmission electron microscopy that the rutile phase was obtained for all nanomaterials. After being characterized, the materials were used in the Biginelli reaction in batch and with heating by microwave (both solvent-free), obtaining good yields for the synthesis of the adduct of Biginelli (84-95%). The mechanistic study carried out verified that the imino mechanism is favored for the adopted systems. The second chapter reports the use of graphene oxide (GO) and a GO/ZnO nanocomposite as catalysts in the ring opening epoxide. The materials were synthesized by the Hummer method (modified), characterized and subsequently used as catalysts to promote the ring opening epoxide of soybean oil. The catalytic systems presented good conversions (88-99%) and selectivities (75-89%), in the reaction time of 24 hours. The last stage of the work was the realization of the recycle reactions to the adopted systems, showing that they presented catalytic activities during three cycles, verifying the potential use of GO and GO/ZnO as heterogeneous catalysts for the reaction in question.

Keywords: Heterogeneous nanocatalysts; Electrospinning; TiO_2 ; Biginelli reaction; Graphene oxide; ring opening epoxide

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

| | |
|---------------------------|--|
| DHPMs | Dihidropirimidinonas |
| DRX | Difratometria de raios X |
| DTA | Análise térmica diferencial |
| EDS | Espectrometria de raios X por dispersão de energia |
| EMAG | Ésteres metílicos de ácidos graxos |
| ES | <i>Electrospinning</i> |
| ESI-MS(/MS) | Espectrometria de massas com ionização por eletrospray |
| FT-IR | Infravermelho com transformada de Fourier |
| GO | Óxido de grafeno |
| GO/ZnO | Nanocompósito de GO e óxido de zinco |
| MCRs | Reações multicomponentes |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MOFs | Estruturas metalorgânicas (<i>metal organics frameworks</i>) |
| NFs | Nanofibras |
| NPs | Nanopartículas |
| NTCs | Nanotubos de carbono |
| OLEDs | Diodos orgânicos emissores de luz |
| PCL | Policaprolactona |
| PHVB | Poli(hidróxidobutirato-co-valerato) |
| PNPB | Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel |
| PVA | Poliacetato de vinila |
| PVP | Polivinilpirrolidona |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| RPM | Rotações por minuto |
| SnO₂ | Dióxido de estanho |
| TG | Análise termogravimétrica |
| TiO₂ | Dióxido de titânio ou titânia |
| TIPT | Tetraisopropóxido de titânio |
| WDS | Espectrometria de raios X por comprimento de onda dispersivo |
| Zn(OH)₂ | Hidróxido de zinco |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| FIGURA 1. RANKING MUNDIAL DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS E COMPOSIÇÃO DO FATURAMENTO LÍQUIDO NACIONAL. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 2 (FONTE: ABIQUIM, 2018). | 2 |
| FIGURA 2. OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 14)..... | 7 |
| FIGURA 3. ALGUNS TIPOS DE REAÇÕES MULTICOMPONENTES. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 2) | 8 |
| FIGURA 4. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES NOS ÚLTIMOS ANOS ENVOLVENDO ELETROFIAÇÃO (PESQUISA REALIZADA NO WEB OF SCIENCE (CLARIVATEANALYTICS) NO DIA 19 DE JANEIRO DE 2019, UTILIZANDO O TERMO “ELECTROSPINNING”)..... | 10 |
| FIGURA 5. ILUSTRAÇÕES DE UM SISTEMA DE ELETROFIAÇÃO “SIMPLES”; DO “CONE DE TAYLOR” E DAS FIBRAS COLETADAS..... | 11 |
| FIGURA 6. (A) IMAGEM DE FIBRA POLIMÉRICA ALEATÓRIA PRODUZIDA POR ELETROFIAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE POLICAPROLACTONA (PCL) A 9%. (B) IMAGEM DE FIBRA POLIMÉRICA OBTIDA UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE 5% DE PCL: EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO DEFEITOS NA FORMA DE CONTAS E JUNÇÕES SÃO OBSERVADOS. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 29) | 12 |
| FIGURA 7. ALTERAÇÕES MORFOLÓGICAS DAS FIBRAS ELETROSTÁTICAS DE POLIHIDROXOBUTIRATO-CO-VALERATO (PHBV) EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA: (A) 10 kV; (B) 20 kV; (C) 26 kV; (D) 30 kV. CADA DIVISÃO NA BARRA DE ESCALA CORRESPONDE 10 μ M. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 33) | 13 |
| FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DISTÂNCIA DE TRABALHO NA FORMAÇÃO DAS FIBRAS DE PHVB. AS IMAGENS CORRESPONDEM A DIFERENTES DISTÂNCIAS DA PONTA DA AGULHA: A) 1 cm; B) 3 cm; C) 5 cm; D) 7 cm; E) 9 cm; F) 12 cm; G) 15 cm; E H) 30 cm. CADA DIVISÃO NA BARRA DE ESCALA CORRESPONDE 10 μ M. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 33)..... | 14 |
| FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO DO POLIEDRO TiO_6 (IMAGENS SUPERIORES) E REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE DE TiO_3 (IMAGENS INFERIORES) PARA AS FASES DO TiO_2 : RUTILO (A), ANATASE (B) E BRUQUITA (C). (ADAPTADA DA REFERÊNCIA 35) | 15 |
| FIGURA 10. DEPENDÊNCIA DA MASSA DA FASE RUTILO (CÍRCULOS PREENCHIDOS, LINHA SÓLIDA) E DEPENDÊNCIA DA ANATASE CONTIDA SUPERFICIALMENTE (CÍRCULOS VAZADOS, LINHA TRACEJADA) COM A TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DAS FIBRAS DE TiO_2 . (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 39) | 17 |
| FIGURA 11. VARIEDADE APLICACIONAL DAS FIBRAS DE TiO_2 PRODUZIDAS VIA ES. | 18 |
| FIGURA 12. REPRESENTAÇÃO DOS COMPONENTES DA SÍNTESE DE FIBRAS DE TiO_2 UTILIZANDO TIPT, PVP, ETANOL E ÁCIDO ACÉTICO COMO REAGENTES DE PARTIDA | 18 |
| FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DO MONASTROL, ENASTROL E PIPERASTROL, DERIVADOS BIOATIVOS DAS DHPMS. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 49..... | 21 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 14. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES NOS ÚLTIMOS ANOS ENVOLVENDO SÍNTESE ORGÂNICA ASSISTIDA POR MICROONDAS. PESQUISA REALIZADA NO WEB OF SCIENCE (CLARIVATEANALYTICS) – NO DIA 31 DE MARÇO DE 2019, UTILIZANDO O TERMO “MICROWAVE ASSISTED ORGANIC SYNTHESIS”..... | 24 |
| FIGURA 15. SISTEMA DE ELETROFIAÇÃO CONSTRUÍDO E ADOTADO PARA A PRODUÇÃO DAS NANOFIBRAS..... | 30 |
| FIGURA 16. IMAGENS: (A) DAS FIBRAS SENDO PRODUZIDAS VIA ES. (B) “FILME” DE FIBRAS. (C) MUFLA UTILIZADA PARA O TRATAMENTO TÉRMICO DAS FIBRAS..... | 31 |
| FIGURA 17. ESPECTROS DE EDS DAS NFS. (A) TiO ₂ . (B) 0,12Cd/TiO ₂ . (C) 0,13Cu/TiO ₂ . (D) 0,15Fe/TiO ₂ | 37 |
| FIGURA 18. GRÁFICOS DE TG (LINHAS PRETAS) E DTA (LINHAS VERMELHAS) PARA AS NFS: (A) NÃO DOPADAS E (B) DOPADAS COM COBRE (0,13CU/TiO ₂). | 38 |
| FIGURA 19. DIFRATOGRAMAS DAS FIBRAS DE TITÂNIA DOPADAS E CALCINADAS A 900 °C E DO PADRÃO DA FASE RUTILO. | 39 |
| FIGURA 20: ESPECTROS NA REGIÃO DO FT-IR DAS FIBRAS DE TITÂNIA SINTETIZADA VIA ES: (A) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (B) APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO..... | 40 |
| FIGURA 21. (A) IMAGEM DA TEM DA NANOPARTÍCULA DE 0,12Cd/TiO ₂ DE APROXIMADAMENTE 13 NM, COM DISTÂNCIA INTERPLANAR DE 0,32 NM. (B) DISTRIBUIÇÃO DAS NPS..... | 41 |
| FIGURA 22. IMAGENS DA MET DAS NFS: (A) TIO ₂ SEM TRATAMENTO TÉRMICO (AUMENTO DE 4000 VEZES). (B) 0,13CU/TIO ₂ SEM TRATAMENTO TÉRMICO (AUMENTO DE 16800 VEZES). (C) 0,13CU/TIO ₂ APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO (AUMENTO DE 26400 VEZES). (D) DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DAS NFS DE 0,13Cu/TiO ₂ | 42 |
| FIGURA 23. OTIMIZAÇÃO DO PARÂMETRO “TEMPO” DOS SISTEMAS CATALÍTICOS UTILIZANDO 0,13Cu/TiO ₂ (AZUL) E 0,15Fe/TiO ₂ (VERMELHO) COMO CATALISADORES. REAÇÃO EQUIMOLAR (1 MMOL) LIVRE DE SOLVENTES, 10 mg DE CATALISADOR; NA TEMPERATURA DE 100 °C. | 43 |
| FIGURA 24. OTIMIZAÇÃO DO TEMPO REACIONAL COM 0,025 G DO CATALISADOR 0,12Cd/TiO ₂ E 1 MMOL DOS REAGENTES DE PARTIDA, NA TEMPERATURA DE 100 °C, SOB CONDIÇÕES LIVRES DE SOLVENTES. | 44 |
| FIGURA 25. OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA REACIONAL COM 0,025 G DO CATALISADOR (0,12Cd/TiO ₂) E 1 MMOL DOS REAGENTES DE PARTIDA, SOB CONDIÇÕES LIVRES DE SOLVENTES..... | 45 |
| FIGURA 26: RENDIMENTOS DA REAÇÃO DE BIGINELLI, VARIANDO O TEMPO DE RADIAÇÃO/AQUECIMENTO MICROONDAS (15, 30 E 45 MIN) PARA OS CATALISADORES A BASE DE TITÂNIA DOPADOS COM CÁDMIO (VERDE), COBRE (AZUL) E FERRO (VERMELHO). QUANTIDADES EQUIMOLARES (1 MMOL) DOS REAGENTES DE PARTIDA; TEMPERATURA DE 100 °C, LIVRE DE SOLVENTES..... | 46 |
| FIGURA 27. MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE BIGINELLI ATRAVÉS DA ESI-MS. (A) 5 MIN, (B) 30 MIN, (C) 60 MIN, (D) 90MIN, AND (E) 120 MIN.CATALISADOR: 0,13Cu/TiO ₂ . REAÇÃO EM BATELADA. | 48 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 28. MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE BIGINELLI ATRAVÉS DA ESI-MS. (A) 5 MIN, (B) 30 MIN, (C) 60 MIN, (D) 90MIN, AND (E) 120 MIN. CATALISADOR: TiO ₂ . REAÇÃO EM BATELADA. | 49 |
| FIGURA 29. MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE BIGINELLI ATRAVÉS DA ESI-MS. (A) 5 MIN, (B) 30 MIN, (C) 60 MIN, (D) 90MIN, AND (E) 120 MIN. CATALISADOR: 0,12Cd/TiO ₂ . REAÇÃO EM BATELADA. | 50 |
| FIGURA 30. MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE BIGINELLI ATRAVÉS DA ESI-MS. (A) 5 MIN, (B) 30 MIN, (C) 60 MIN, (D) 90MIN, AND (E) 120 MIN. CATALISADOR: 0,15Fe/TiO ₂ . REAÇÃO EM BATELADA. | 51 |
| FIGURA 31. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES NOS ÚLTIMOS ANOS ENVOLVENDO GRAFENO. PESQUISA REALIZADA NO WEB OF SCIENCE (CLARIVATEANALYTICS), NO DIA 27 DE MARÇO DE 2019, UTILIZANDO O TERMO “GRAPHENE”)..... | 60 |
| FIGURA 32. ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DE (A) MONOCAMADA DE CARBONO E (B) ÓXIDO DE GRAFENO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 94. | 62 |
| FIGURA 33. DIFRATOGRAMAS CARACTERÍSTICOS DO GRAFITE, DO GO E DO NANOCOMPÓSITO GO/ZnO. | 76 |
| FIGURA 34. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS: (A) GO E (B) GO/ZnO..... | 77 |
| FIGURA 35. IMAGENS DA MEV: (A) GO E (B) NANOCOMPÓSITO GO/ZnO | 78 |
| FIGURA 36. IMAGENS DA MET: (A) GO; (B) GO/ZnO; (C) NANOAGULHAS DE ZnO INDICADAS PELAS SETAS VERMEHAS; (D) DISTÂNCIA INTERPLANAR DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO. | 78 |
| FIGURA 37. ESPECTRO DE FTIR DO EMAG DE SOJA E DO EMAG DE SOJA EPOXIDADO..... | 79 |
| FIGURA 38. ESPECTRO DE ¹ H RMN DO EMAG DE SOJA E DO EMAG DE SOJA EPOXIDADO. | 80 |
| FIGURA 39. ESPECTROS DE FTIR DE (A) EMAG DE SOJA EPOXIDADO E REAÇÃO DE ABERTURA DE ANEL OXIRANO DE EMAG DE SOJA EPOXIDADO REALIZADA COM ANIDRIDO ACÉTICO NA PRESENÇA DOS CATALISADORES (B) GO E (C) GO/ZnO. | 82 |
| FIGURA 40. ESPECTROS DE ¹ H RMN DE (A) EMAG DE SOJA EPOXIDADO E REAÇÃO DE ABERTURA DE ANEL OXIRANO DE EMAG DE SOJA EPOXIDADO REALIZADA COM ANIDRIDO ACÉTICO NA PRESENÇA DOS CATALISADORES (B) GO E (C) GO/ZnO | 83 |
| FIGURA 41. REAÇÕES DE RECICLO DAS REAÇÕES DE ABERTURA DE ANEL DE EPÓXIDO DE EMAG DE SOJA EPOXIDADO UTILIZANDO GO E GO/ZnO COMO CATALISADORES, A 120 °C, 24 H E 1% DE CATALISADORES. | 86 |
| FIGURA 42. DIFRATOGRAMAS DO GO E GO/ZnO APÓS AS REAÇÕES DE RECICLO, COMPARADOS COM O GO ANTES DA REAÇÃO. | 86 |
| FIGURA 43. ANÁLISE TÉRMICA (TG) DO TIO ₂ SEM DOPAGEM. | 102 |
| FIGURA 44. ANÁLISE TÉRMICA (TG) DO 0,12Cd/TiO ₂ | 102 |
| FIGURA 45. ANÁLISE TÉRMICA (TG) DO 0,13Cu/TiO ₂ | 103 |
| FIGURA 46. ANÁLISE TÉRMICA (TG) DO 0,15Fe/TiO ₂ | 103 |
| FIGURA 47. IMAGENS DE MEV DAS FIBRAS DE 0,12Cd/TiO ₂ . (A)SEM PASSAR PELO TRATAMENTO TÉRMICO, COM APROXIMAÇÃO DE 2840 VEZES. (B)APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM | |

| | |
|--|-----|
| APROXIMAÇÃO DE 2400 VEZES. (C)APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM APROXIMAÇÃO DE 21500 VEZES. (D)APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM APROXIMAÇÃO DE 44400 VEZES..... | 104 |
| FIGURA 48. (A) IMAGEM DOS 5 PONTOS DE AMOSTRAGEM E (B) ESPECTROS DE EDS DAS NFS DE TiO ₂ | 105 |
| FIGURA 49. (A) IMAGEM DOS 5 PONTOS DE AMOSTRAGEM E (B) ESPECTROS DE EDS DAS NFS DE 0,12Cd/TiO ₂ | 105 |
| FIGURA 50. (A) IMAGEM DOS 5 PONTOS DE AMOSTRAGEM E (B) ESPECTROS DE EDS DAS NFS DE 0,13Cu/TiO ₂ | 106 |
| FIGURA 51. (A) IMAGEM DOS 5 PONTOS DE AMOSTRAGEM E (B) ESPECTROS DE EDS DAS NFS DE 0,15Fe/TiO ₂ | 106 |

Lista de Esquemas

| | |
|--|----|
| ESQUEMA 1. REPRESENTAÇÃO DAS SÍNTESES LINEAR (3 ETAPAS REACIONAIS) E VIA MCR (UMA ÚNICA ETAPA REACIONAL). (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 45)..... | 20 |
| ESQUEMA 2. REAÇÃO DE BIGINELLI (PRECURSORA), REALIZADA POR PIETRO BIGINELLI EM 1891. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 46)..... | 21 |
| ESQUEMA 3. REAÇÃO GERAL DE BIGINELLI APLICADA NAS SÍNTESES DE DERIVADOS DE DHPMS. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 48) | 21 |
| ESQUEMA 4. REAÇÃO DE BIGINELLI UTILIZANDO O SISTEMA CATALÍTICO DESENVOLVIDO POR SAFARI E GANDOMI-RAVANDI. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 51)..... | 22 |
| ESQUEMA 5. REAÇÃO DE BIGINELLI MODELO UTILIZADA NO SISTEMA CATALÍTICO EM ESTUDO..... | 43 |
| ESQUEMA 6: MECANISMOS DA REAÇÃO DE BIGINELLI. (A) IMÍNIO. (B) ENAMINA. (C) KNOEVENAGEL. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA 76) | 47 |
| ESQUEMA 7. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL PRODUZINDO BIODIESEL E GLICEROL COMO SUBPRODUTO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 105..... | 64 |
| ESQUEMA 8. REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO OLEATO DE METILA..... | 64 |
| ESQUEMA 9. DEMONSTRAÇÃO DAS ETAPAS DE EPOXIDAÇÃO DO EMAG DE SOJA E POSTERIOR ABERTURA DO ANEL OXIRANO DO EMAG DE SOJA EPOXIDADO, UTILIZANDO OS CATALISADORES GO E GO/ZnO..... | 65 |
| ESQUEMA 10: EPOXIDAÇÃO E ABERTURA DO ANEL OXIRANO DO EMAG DE SOJA. | 81 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| TABELA 1. ALGUNS PARÂMETROS E CONDIÇÕES IMPORTANTES PARA O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO. | 14 |
| TABELA 2. OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR. TEMPERATURA ADOTADA: 100 °C. TEMPO REACIONAL: 5H. REAÇÃO EQUIMOLAR: 1 MMOL DE CADA REAGENTE DE PARTIDA. REAÇÃO LIVRE DE SOLVENTE (SOLVENT-FREE)..... | 44 |
| TABELA 3: CONVERSÃO E SELETIVIDADE DA ABERTURA DO ANEL DE EPÓXIDO NA REAÇÃO DE ACETILAÇÃO, NA PRESENÇA DOS CATALISADORES GO, ZnO E GO/ZNO A 120 °C POR DIFERENTES TEMPOS E QUANTIDADES DE CATALISADORES. | 85 |

Introdução

INTRODUÇÃO

É inquestionável que não podemos separar o desenvolvimento da humanidade das conquistas, descobertas e avanços da Química. Os avanços dessa ciência transpassam fronteiras cronológicas, geográficas e econômicas. A Química não deve limitar-se a um lugar, raça, cultura ou região: na verdade, deveria ser considerada direito humano básico.¹ Suas contribuições nos mais diversificados setores salientam sua importância econômica e tecnológica. Milhares de processos químicos industriais nos ramos da farmacologia, agricultura, medicina, construção civil, entre outros, ostentam sua grandiosa relevância no cenário econômico mundial e no nosso cotidiano direta ou indiretamente, uma vez que produtos químicos são imprescindíveis no dia a dia da humanidade, em todos os momentos.

Só para nos ambientarmos em relação à importância do setor químico em nossa economia, o faturamento líquido da indústria química brasileira chegou a US\$ 104 bilhões em 2017, representando 2,4% do PIB (Produto Interno Bruto) total. Esse montante proporciona ao país ocupar, mundialmente, o sexto lugar no mercado químico. O ranking mundial das indústrias químicas e a composição do faturamento líquido da indústria química nacional em 2018 (por segmentos) podem ser observados através da Figura 1.²

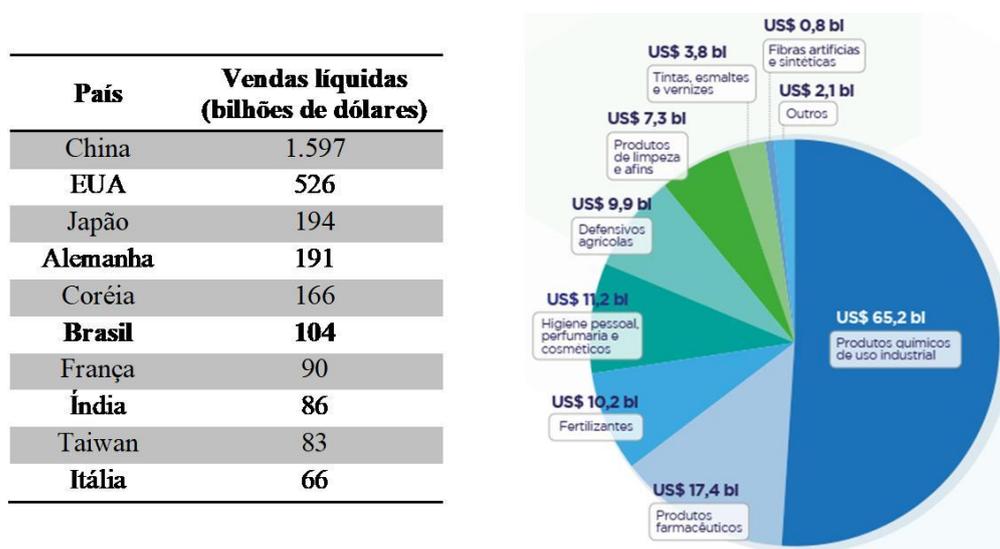


Figura 1. Ranking mundial das indústrias químicas e composição do faturamento líquido nacional. Adaptado da referência 2 (Fonte: Abiquim, 2018).

Para manter a competitividade no mercado, a indústria química necessita investir muito em pesquisa, desenvolvimento e inovação, de modo a inserir novos produtos e soluções. Invenções e descobertas científicas possibilitaram muitos avanços, e ainda mais potencial é esperado no futuro, sendo a ciência (ênfatizando a Química nesse contexto!) a principal ferramenta de exploração do oculto segredo do mundo para a melhoria da vida humana. Para satisfazer as necessidades humanas em sua hipotética integralidade, novas descobertas sempre conduzirão seus caminhos para o futuro, e é nelas que os cientistas focam suas pesquisas e publicações (o meio mais eficaz e necessário para a difusão da ciência).

Neste cenário, a Catálise assume um papel substancial. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) o catalisador é uma substância que aumenta a taxa da reação sem modificar a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação. Os primeiros registros da utilização de catalisadores datam do período do neolítico: fermentações alcoólica e aldólica. Industrialmente, o pioneirismo é atribuído à indústria dos sabões: hidrólise de matérias graxas animais catalisada por bases, realizadas há pelo menos 2500 anos atrás. O impacto da catálise e dos catalisadores é imponente. Acredita-se que atualmente cerca de 90% dos processos realizados na indústria química contam com a participação de catalisadores.³

A catálise surge com cientistas que buscam entender a química e a origem da promoção das reações pelos materiais catalíticos. Com o passar dos anos, muitas indústrias emergiram, uma vez que a catálise viabilizou a indústria química nos seus distintos setores: química fina; produtos farmacológicos; refinarias; combustíveis fósseis; biomassa; entre outros tantos. O catalisador permite que processos industriais operem em condições viáveis de temperatura e pressão, uma vez que proporciona uma rota energeticamente vantajosa frente a processos não catalíticos.³⁻⁵

Habitualmente, a catálise pode ser classificada em catálise homogênea e heterogênea, havendo ainda uma terceira classe, não menos significativa, a catálise biológica (enzimática).⁵ Quando os reagentes e o catalisador estão em uma mesma fase, diz-se que catálise é homogênea. Exemplos característicos de catalisadores homogêneos são metais de transição utilizados em solução e alguns compostos ácidos ou básicos que apresentam baixo peso molecular, comumente utilizados na química fina (setores agroquímico, farmacêutico e de aromas e fragrâncias, por exemplo).⁶⁻⁸ Geralmente a catálise homogênea apresenta ótimos

rendimentos e seletividade. Entretanto, algumas dificuldades são encontradas por esses materiais durante os processos industriais, como a difícil separação e reciclagem do catalisador, além da possibilidade de decomposição do mesmo.⁷ Já na catálise heterogênea, o catalisador se apresenta em fase distinta do meio reacional ocorrendo a reação na interface entre ambos. Na maioria dos casos de catálise heterogênea pode haver uma eficiente separação do produto final e conseqüente recuperação do catalisador, podendo ser utilizado mais de uma vez (reciclos). Tais características podem justificar a ampla utilização de catalisadores heterogêneos em processos industriais. Exemplos de materiais constantemente utilizados e pertencentes à esta classe são as zeólitas,⁹ estruturas metalorgânicas ou *metal-organic frameworks* (MOFs),¹⁰ metais com altas áreas superficiais,¹¹ óxidos metálicos,¹² entre outros.

O presente trabalho irá relatar duas abordagens distintas no cenário da catálise heterogênea: no capítulo inicial será abordada a utilização de nanofibras (NFs) de óxidos metálicos baseadas em titânia (TiO₂) e produzidas por eletrofiação, como catalisadores heterogêneos para a reação de Biginelli em regime de batelada e sob irradiação via microondas, explorando aspectos do mecanismo reacional. O segundo capítulo reportará a utilização de óxido de grafeno (GO) e do nancompósito de óxido de grafeno e óxido de zinco (GO/ZnO) como catalisadores para a abertura do anel epóxido de óleo de soja.

CAPÍTULO 1:

Catalisadores heterogêneos para a reação de Biginelli

Introdução e Revisão Bibliográfica

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Produtos químicos são onipresentes nas atividades cotidianas. Sua presença generalizada fornece benefícios para o bem-estar das sociedades, mas pode ter alguns efeitos deletérios.¹³ Com o célebre intuito de minimizar os impactos ambientais causados nos últimos anos e melhorar a reputação da Química, surge no final da década de 1990 o termo “Química Verde” ou “Química Sustentável”. Durante esses vinte anos (aproximadamente), a “Química Verde” tem buscado através de seus 12 princípios (Figura 2) e conceitos básicos, preencher lacunas de “como” exemplos de reações químicas, processos, estratégias de *design* e outras ferramentas podem ser usadas para reduzir potencialmente os impactos ambientais durante o ciclo de vida dos produtos químicos.¹⁴

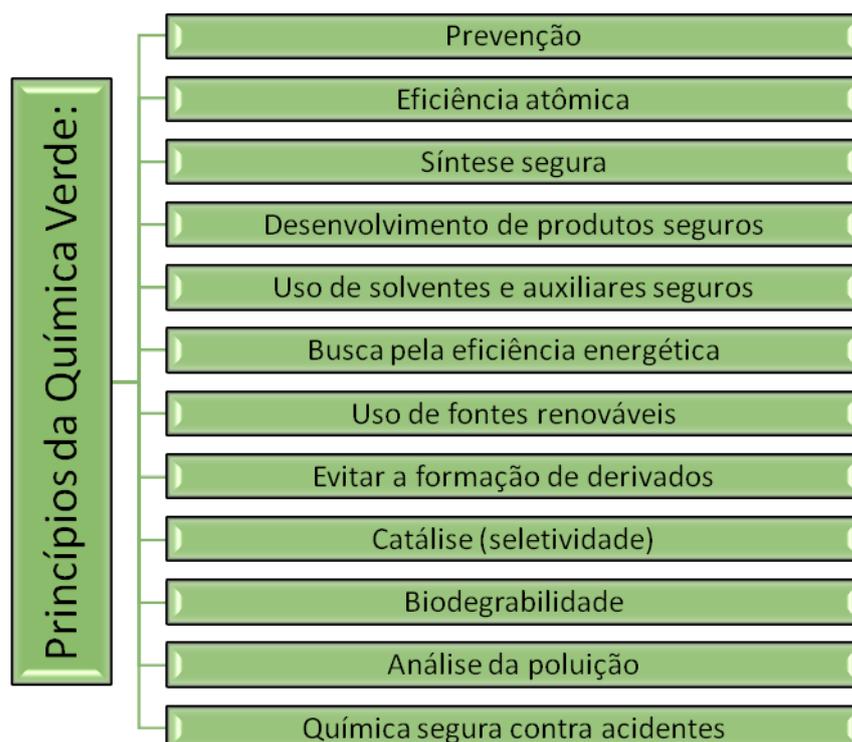


Figura 2. Os 12 princípios da Química Verde. (Adaptado da referência 14)

Existe uma freqüente pressão da comunidade ambiental e órgãos responsáveis visando a redução do montante de recursos consumíveis e custos, com o objetivo de minimizar os impactos ambientais de uma forma eficientemente energética. Empresas, governos e sociedade estão enfrentando muitos desafios para trilhar o caminho da sustentabilidade e

proporcionar bem-estar às futuras gerações.¹³ Pesquisas envolvendo a síntese de novos materiais e os mais diferentes produtos procuram guiar-se através de regulamentos, normas e diretrizes “verdes” no desenvolvimento de processos operacionais simples, úteis e estrategicamente práticos, trazendo a questão ambiental como uma das responsabilidades essenciais. E no mundo da síntese orgânica não é diferente: uma ferramenta utilizada para enfrentar o “desafio ecológico” envolve o desenvolvimento de procedimentos multicomponentes. Reações multicomponentes (MCRs, do inglês, *multicomponents reactions*) são caracterizadas pela combinação de três reagentes (pelo menos) no mesmo reator gerando um produto que contenha (preferencialmente) todos os átomos dos materiais de partida. Economia atômica, altos rendimentos, condições brandas em uma única etapa reacional são características marcantes das MCRs.² São conhecidos diversos tipos de reações que podem ser rotuladas como MCRs (Figura 3), tal como a reação de Biginelli (que abordaremos mais intimamente no presente trabalho).

Descobertas por Pietro Biginelli em 1891, tal reação representa um dos métodos mais empregado para a síntese de dihidropirimidinonas (DHPMs).¹⁵

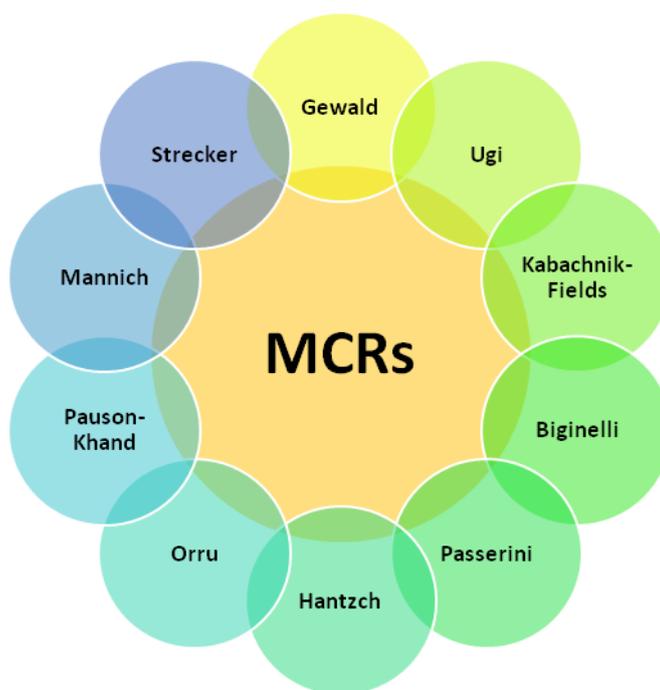


Figura 3. Alguns tipos de reações multicomponentes. (Adaptado da referência 2)

Em virtude de diferentes derivados apresentarem atividades biológicas, essa classe de compostos tem motivado o interesse de pesquisadores, que já vêm desenvolvendo estratégias

catalíticas para a síntese do aduto de Biginelli.^{15,16} Nesse contexto, nanofibras de óxidos metálicos baseadas em titânia, produzidas por eletrofiação, podem constituir um instrumento muito atraente e cataliticamente eficiente para as reações de Biginelli, uma vez que a associação entre a elevada área superficial das NFs de titânia e o caráter ácido de Lewis dos óxidos metálicos auxiliam na interação com os reagentes e no acréscimo do caráter eletrofílico dos eletrófilos envolvidos na reação, respectivamente. Nesse capítulo será abordada a promissora utilização desses materiais como catalisadores heterogêneos para a reação de Biginelli, sob regime de batelada e irradiação via microondas, além de apresentar algumas considerações acerca do mecanismo reacional.

1.1. Síntese de Nanofibras de Óxidos Metálicos a Base de Titânia via Eletrofiação

1.1.1. A técnica de eletrofiação

Eletrofiação é uma técnica relativamente antiga, tendo suas primeiras observações realizadas por Rayleigh em 1897, investigada mais detalhadamente na “eletroespiração” por Zeleny (1914), e posteriormente patenteado por Formhals, em 1934.¹⁷ Estudos de Taylor contribuíram muito para a evolução da técnica, através de observações de um modelo matemático para a forma do cone originada pelas gotas do líquido sob o efeito de um campo elétrico (“cone de Taylor”).¹⁸ “*Electrostatic*” (eletrostática) e “*spinning*” (fiação) dão origem ao termo “*electrospinning*” (fiação eletrostática ou “eletrofiação”) utilizado mais recentemente (por volta de 1994). Formhals publicou em 1934 a primeira patente de *electrospinning* (ES) para a produção de fios têxteis, utilizando uma voltagem de 57 kV, para produzir acetato de celulose, utilizando acetona e éter monometil de etilenoglicol como solventes. Daí em diante, inúmeras patentes foram depositadas referentes a utilização da técnica de ES para obtenção de polímeros e diversos sistemas têm sido desenvolvidos.^{17,19}

Nos últimos anos, provavelmente devido ao aumento do interesse nos campos da nanociência e nanotecnologia, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas referentes a técnica de eletrofiação, uma vez que os pesquisadores assimilaram a potencial importância das características dos materiais desenvolvidos pela mesma.^{19,20} É relatado, na literatura especializada, o uso da técnica de eletrofiação na produção de diferentes materiais para as mais diversas aplicações: catalisadores e fotocatalisadores;²¹ células fotovoltaicas e dispositivos sensoriais;²² materiais biológicos;²³ OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz,

do inglês, *Organic Light-Emitting Diode*);²⁴ materiais adsorventes;²⁵ entre outros. Esse grande espectro de possibilidade aplicacional das nanofibras produzidas via eletrofiação justifica o crescente interesse por parte dos cientistas, governos e indústrias, refletindo diretamente no número de patentes depositadas e publicações nos últimos anos (Figura 4).

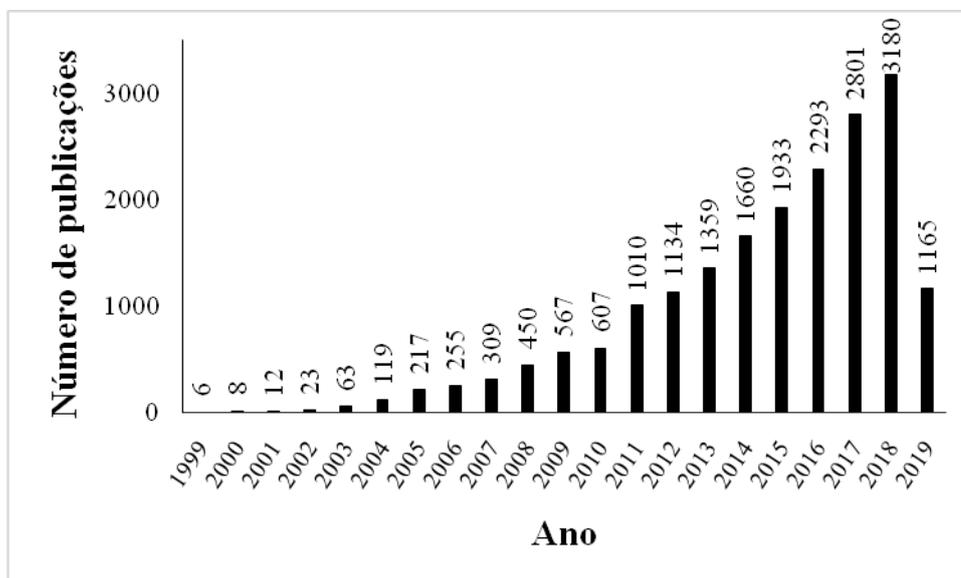


Figura 4. Número de publicações nos últimos anos envolvendo eletrofiação (pesquisa realizada no *Web of Science (ClarivateAnalytics)* no dia 19 de janeiro de 2019, utilizando o termo “*electrospinning*”)

A técnica de eletrofiação representa uma ferramenta importante para a produção de nanofibras (10 a 500 nm de diâmetro, geralmente), possibilitando um elevado controle na fabricação de nanoestruturas complexas. Eletrofiação é uma técnica muito atraente tendo em vista sua simplicidade e versatilidade, aliadas ao baixo valor agregado para a montagem do sistema.¹⁸

Um sistema de eletrofiação é constituído basicamente de três componentes principais: uma fonte de alta tensão, um coletor e uma seringa. A fonte CC (corrente contínua) de alta tensão é conectada simultaneamente a um coletor metálico e a uma agulha (ou capilar) de uma seringa (ou reservatório) contendo a solução polimérica, a qual tem seu fluxo controlado por uma bomba, conforme a Figura 5. A produção das fibras se dá pela injeção do polímero, que ao entrar em contato com um campo elétrico (gerado pela fonte de alta tensão, entre a ponta da agulha da seringa e o coletor metálico), se transformam em uma solução em gotícula. A gotícula é transformada, com o auxílio do campo elétrico originado pela fonte de alta tensão, em uma estrutura denominada “cone de Taylor”. Se a solução apresentar viscosidade e tensão superficial apropriada, o cone de Taylor se mantém bem estruturado, produzindo um jato estável. O jato eletrificado passa então por um processo de alongamento e chicoteamento,

levando à formação de um fio longo e fino. O jato se estende, seca (ocorrendo a evaporação do solvente) e as forças elétricas radiais fazem com que ele se espalhe repetidamente, ocorrendo a formação das nanofibras secas e solidificadas no coletor (placa metálica, rolo metálico, dependendo do sistema adotado).^{18,26,27}

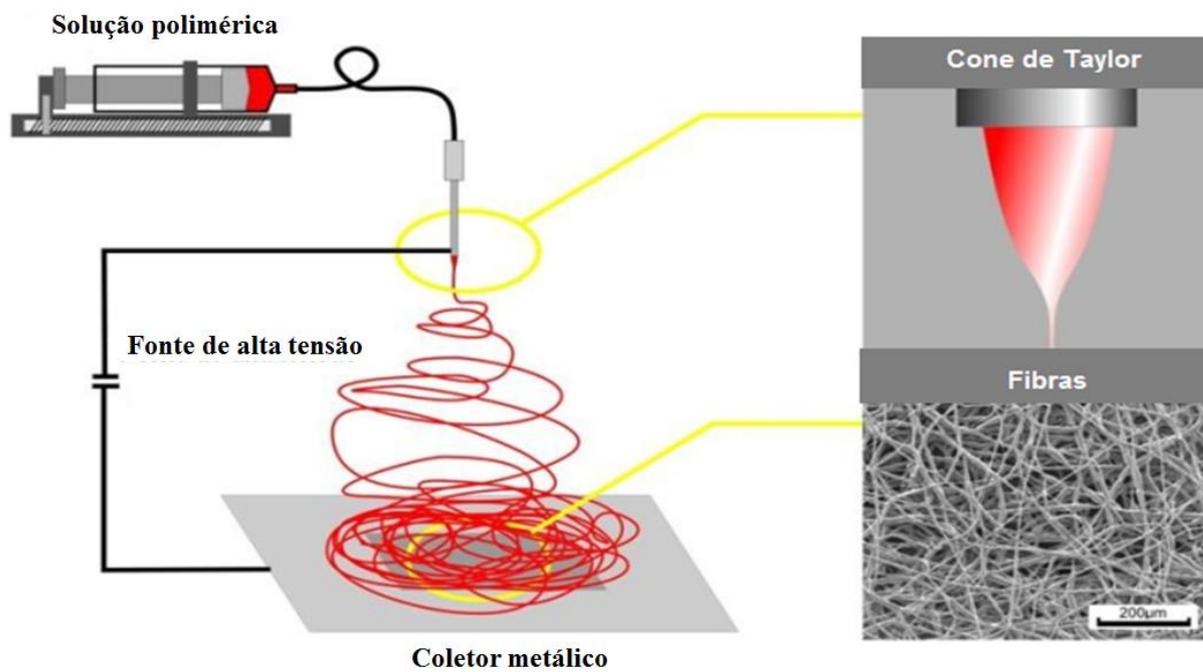


Figura 5. Ilustrações de um sistema de eletrofição “simples”; do “cone de Taylor” e das fibras coletadas.

A morfologia e a geometria das nanofibras podem ser influenciadas diretamente por alguns parâmetros da solução: viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica. Tais parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e das interações do tipo polímero-solvente.²⁸

A viscosidade da solução pode ser controlada pela mudança da concentração do polímero, sendo uma das determinantes do tamanho (diâmetro) e da forma das fibras poliméricas eletrofiadas. A relação entre a viscosidade do polímero e/ou a concentração nas fibras obtidas de eletrofição tem sido estudado em vários sistemas, incluindo poli(DL-ácido láctico), poli(L-ácido láctico-co-ácido-glicólico), policaprolactona (PCL), poli(óxido de etileno), poli(acetato de vinila (PVA), poli(metilmetacrilato), poliestireno, poli(L-ácido láctico), gelatina, dextrano e colágeno. Em baixas concentrações poliméricas uma instabilidade capilar na extremidade do jato pode ser causada, uma vez que o grau de emaranhamento das fibras poliméricas é baixo, surgindo os defeitos de “contas”, bolhas e junções, característicos de uma eletropulverização e não eletrofição. Ao aumentar a

viscosidade da solução (aumentando a concentração polimérica) há uma tendência maior de produzir fibras mais uniformes, conforme evidencia a Figura 6. Também, há evidências que correlacionam o aumento no diâmetro com a diminuição da área superficial de materiais eletrofiados.

É importante ter ciência de que uma concentração polimérica muito alta e, conseqüentemente, uma solução muito viscosa, pode inviabilizar o processo de eletrofiação, secando a gota da solução ao sair da seringa antes dos jatos serem iniciados.²⁹

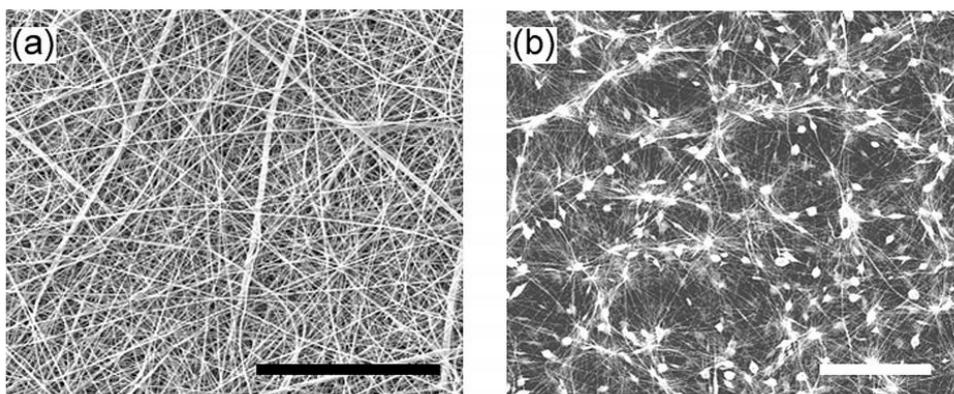


Figura 6. (a) Imagem de fibra polimérica aleatória produzida por eletrofiação de uma solução de policaprolactona (PCL) a 9%. (b) Imagem de fibra polimérica obtida utilizando uma solução de 5% de PCL: em baixas concentrações de polímero defeitos na forma de contas e junções são observados. (Adaptado da referência 29)

A tensão superficial está associada diretamente a formação do cone de Taylor, uma vez que o mesmo é formado quando a voltagem aplicada é alta o suficiente para fazer com que as forças eletrostáticas excedam a tensão superficial da gotícula (denominada voltagem crítica). É a partir do valor de voltagem crítica que se inicia o processo de fiação. Também, a formação de fibras uniformes pode estar associada a diminuição da tensão superficial da solução.¹⁸

Outro fator que também influencia na morfologia das fibras produzidas por eletrofiação é a condutividade elétrica. Uma maneira de fazer com que as fibras apresentem uma maior uniformidade é adicionar à solução um sal, nanopartículas metálicas ou nanotubos de carbono. Geralmente, a adição de um sal faz com que a condutividade elétrica da solução aumente, uma vez que possibilita uma maior mobilidade dos íons em solução, permitindo que a gotícula sofra um maior alongamento, gerando segmentos menos espessos, diminuindo o diâmetro das fibras.³⁰ Guerrerini e colaboradores³¹ relatam a diminuição do diâmetro médio

das fibras com a adição do cloreto de alumínio na solução polimérica, ao eletrofiarem soluções de PVA (poliacetato de vinila)/água e PVA/água/cloreto de alumínio).

Alguns parâmetros de processo também podem influenciar na morfologia e na geometria das fibras, e realizar o ajuste ideal dos mesmos é de muita importância para a obtenção das nanofibras desejadas: campo elétrico aplicado, distância de trabalho e velocidade de injeção da solução representam algumas destas variáveis de processo. A formação de um jato estável pode estar associado a um diferencial de campo elétrico aplicado, como Doshi e Reneker³² verificaram ao pesquisarem o efeito do campo elétrico na formação de fibras de poli(óxido de etileno) com soluções de diferentes concentrações. Zuo e colaboradores³³ relatam que voltagens mais altas tendem a suprimir a formação de fibras de contas e o aumento da tensão aplicada dá origem a forças de repulsão eletrostáticas mais altas entre a ponta da agulha e o coletor, o que, por sua vez, aumenta a tensão de tração no jato, tornando o tamanho da gota menor, originando fibras mais uniformes (Figura 7).

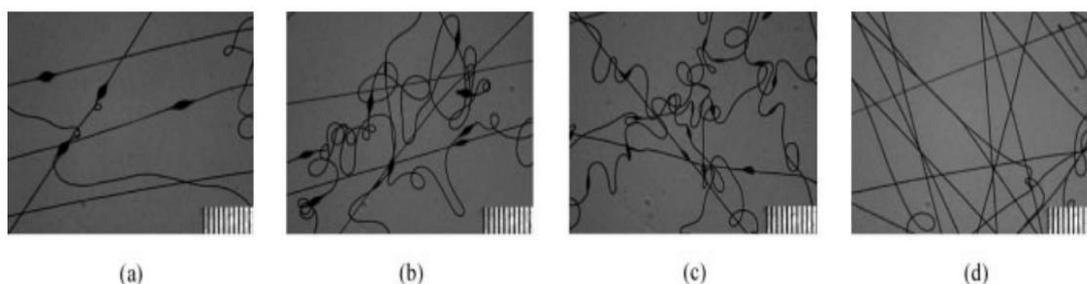


Figura 7. Alterações morfológicas das fibras eletrostáticas de polihidroxobutirato-co-valerato (PHBV) em função da tensão aplicada: (a) 10 kV; (b) 20 kV; (c) 26 kV; (d) 30 kV. Cada divisão na barra de escala corresponde 10 μm . (Adaptado da referência 33)

Distância de trabalho é a denominação dada para a distância entre o bico injetor (agulha ou capilar) e o coletor. Para garantir a total evaporação do solvente, a distância de trabalho deve ter um valor mínimo. A mesma, por sua vez, deve ter um valor máximo, a fim de que o campo elétrico seja eficaz na estabilização do cone de Taylor e, conseqüentemente, na formação das fibras.³⁴ Zuo e colaboradores³³ relatam a influência da distância de trabalho na morfologia das fibras de PHVB, conforme mostrado na Figura 8. Pode-se observar que a forma do jato inicial, esticado a partir de um cone de Taylor, muda de suave (Figuras 8a e 8b) para semelhante a uma onda (Figuras 8c, 8d e 8e). Depois de algum tempo, o desenvolvimento do jato em forma de onda produz um jato tipo haltere, que pode ser descrito como duas gotas maiores conectadas por um jato mais estreito entre elas (Figura 8f). Subseqüentemente, o jato continua afinando forma as fibras entre as gotas (Figuras 8g e 8h).³³

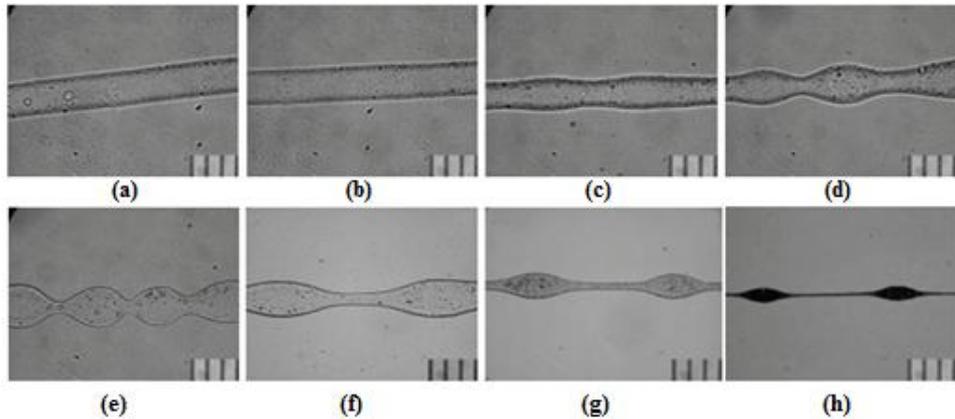


Figura 8. Representação da influência da distância de trabalho na formação das fibras de PHVB. As imagens correspondem a diferentes distâncias da ponta da agulha: a) 1 cm; b) 3 cm; c) 5 cm; d) 7 cm; e) 9 cm; f) 12 cm; g) 15 cm; e h) 30 cm. Cada divisão na barra de escala corresponde 10 μm . (Adaptado da referência 33)

Além dos parâmetros de solução e de processo, os parâmetros ambientais (temperatura, umidade e composição do ar) também podem manifestar suas influências na formação e na morfologia das fibras (Tabela 1).¹⁸ Vale a pena salientar que os parâmetros de solução e de processo serão definidos conforme a peculiaridade de cada sistema e os componentes que os constituem. Já os parâmetros ambientais irão depender de fatores dos respectivos locais e condições de trabalho onde os sistemas forem montados para trabalhar.

Tabela 1. Alguns parâmetros e condições importantes para o processo de eletrofiação.

| Parâmetros de solução | Parâmetros de processo | Condições ambientais |
|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| Concentração | Potencial eletrostático | Temperatura |
| Viscosidade | Força do campo elétrico | Umidade |
| Tensão superficial | Distância de trabalho | Composição atmosférica |
| Condutividade | Taxa de alimentação | Pressão |
| Constante dielétrica | Diâmetro do orifício | |
| Volatilidade do solvente | Forma do campo elétrico | |

Devido sua complexidade, o processo de eletrofiação ainda tem muito a se desenvolver e ser estudado, a fim de proporcionar uma concisa compreensão da formação e características das fibras produzidas. Devido a sua interdisciplinaridade, a completa

compreensão de seus parâmetros (de solução, de processo e ambientais) depende da conjugação das áreas de ciência e engenharia de materiais, física e química.

1.2. Produção de Nanofibras a Base de Titânia Via Eletrofiação

Dióxido de titânio (TiO_2) ou titânia pode ser encontrada na natureza em três diferentes formas cristalinas: anatase (sistema cristalino tetragonal – $4/mmm$; grupo espacial $I4_1$), rutilo (sistema cristalino tetragonal – $4/mmm$; grupo espacial $P4_2/mnm$) e bruquita (sistema cristalino ortorrômbico – mmm , grupo espacial $Pbca$) (Figura 9). Somente as duas primeiras fases apresentam aplicação industrial.

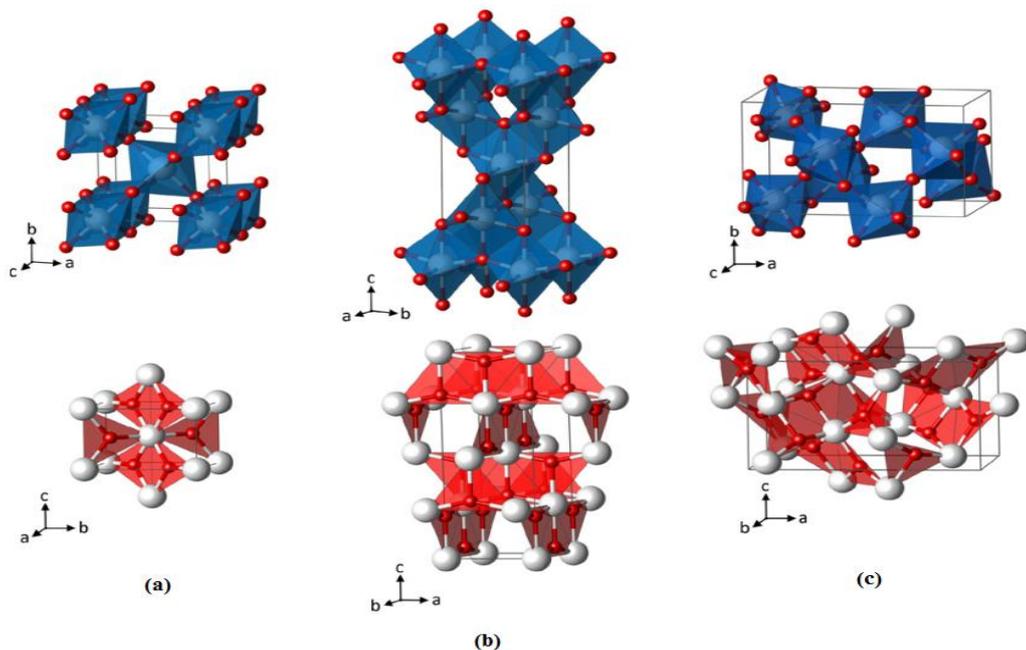


Figura 9. Representação do poliedro TiO_6 (imagens superiores) e representação da unidade de TiO_3 (imagens inferiores) para as fases do TiO_2 : rutilo (a), anatase (b) e bruquita (c). (Adaptada da referência 35)

A representação mais comum é a visão das estruturas cristalinas como redes dos octaedros TiO_6 distorcidos ligados entre si através de suas arestas e/ou vértices. No rutilo, a simetria octaédrica (O_h) de um octaedro ideal é reduzida para a simetria D_{2h} devido aos comprimentos de ligação Ti-O no plano (equatorial) e fora de plano (axial) e aos dois tipos de ângulos de ligação Ti-O-Ti que desviam de 90° no plano. Já na fase anatase, o adicional deslocamento dos íons O^{2-} para as posições equatoriais geram uma simetria local D_{2h} vista

pelos íons Ti^{4+} . Também, uma vista complementar da estrutura cristalina é realizada pela tripla coordenação do tipo trigonal planar dos íons O^{2-} do poliedro TiO_3 . Para a fase rutilo, as unidades de TiO_3 apresentam conformação na “forma Y”. As formas anastásicas apresentam conformação mais próximas do “tipo T”, enquanto na bruquita estão presentes ambas as formas, “Y” e “T”.³⁵

A fase anatase tem sido amplamente investigada devido a sua alta atividade fotocatalítica.³⁶ Por outro lado, rutilo é a fase termodinamicamente mais estável devido a sua menor energia de *bandgap* (3,0 eV) em relação a anatase (3,2 eV).³⁷ Normalmente, a fase anatase pode ser transformada em rutilo via calcinação, uma vez que a anatase é instável termodinamicamente. TiO_2 amorfo geralmente cristaliza a anatase abaixo de 400 °C, que por sua vez é convertida a rutilo por volta de 600 °C a 1100 °C. Esta transição de fase, dependente da temperatura de calcinação, induz à variações das propriedades (ópticas, catalíticas, fotocatalíticas e estruturais) das fibras de titânia.³⁸

Zhang e colaboradores³⁹ relataram que, de acordo com os resultados de difração de raios X de pó (DRX) e de espectroscopia Raman, amostras de TiO_2 calcinadas a 550 °C apresentaram características da fase anatase tanto na sua composição quanto superficialmente. A transformação anatase-rutilo começa em torno de 580 °C, porém, a fase anatase só desaparece da superfície quando a temperatura alcança 680 °C. Na temperatura de 700 °C quase toda a titânia em massa é convertida para rutilo, enquanto cerca de 44% da fase anatase ainda permanece na superfície. A fase anatase da região superficial só é transformada totalmente na fase rutilo em temperatura de calcinação superior a 800 °C (Figura 10).

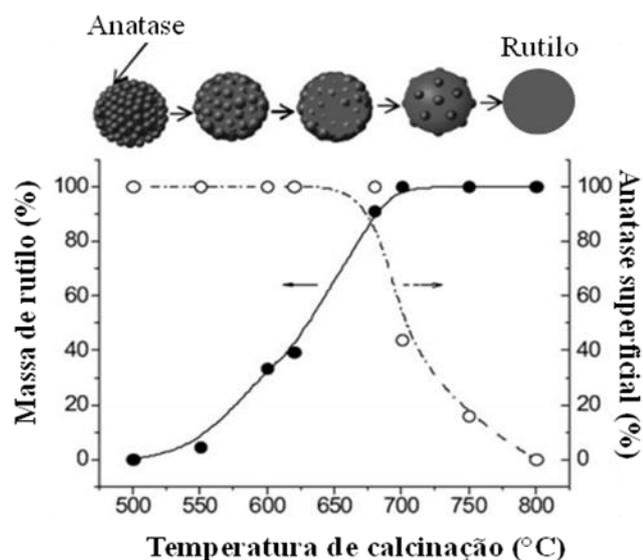


Figura 10. Dependência da massa da fase rutilo (círculos preenchidos, linha sólida) e dependência da anatase contida superficialmente (círculos vazados, linha tracejada) com a temperatura de calcinação das fibras de TiO_2 . (Adaptado da referência 39)

A titânia atraiu o interesse de pesquisadores devido ao seu baixo custo, por ser ambientalmente amigável, apresentar uma estabilidade química excepcional com extraordinárias propriedades óticas e eletrônicas.⁴⁰ Nanofibras (NFs) de titânia são materiais promissores para aplicações em distintas áreas da ciência, como na catálise e fotocatálise, em dispositivos sensoriais como células solares e fotovoltaicas, aplicações médicas e ambientais, entre outras (

Figura 11).⁴¹ A variedade e a importância aplicacional tem estimulado o interesse na fabricação, caracterização e compreensão destes nanomateriais de TiO_2 nas últimas décadas. Há diferentes métodos sintéticos capazes de produzirem esses materiais: síntese sol-gel, fabricação eletroquímica, revestimento por imersão, técnica hidrotermal, método de crescimento cristalino e eletrofição (técnica que será enfatizada no presente trabalho).⁴⁰

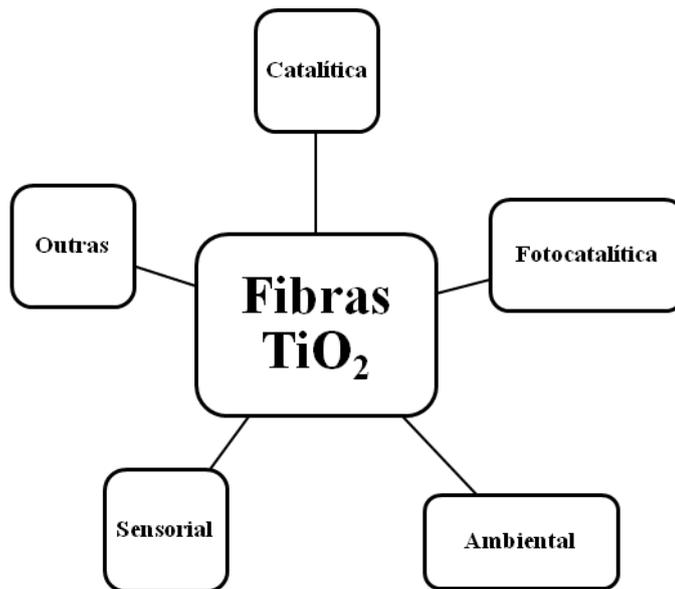


Figura 11. Variedade aplicacional das fibras de TiO_2 produzidas via ES.

As fibras a base de titânia sintetizadas via eletrofição podem ser preparadas a partir de soluções orgânicas contendo algum precursor alcóxido (tetraisopropóxido de titânio (TIPT) ou n-butóxido de titânio(IV)) e um polímero carreador (polivinilpirrolidona (PVP) ou polivinilacetato (PVA)). Etanol, dimetilformamida, metanol ou isopropanol são os solventes mais utilizados. O ácido acético é o catalisador mais popularmente utilizado pelos pesquisadores a fim de estabilizar a solução.⁴⁰ (Figura 12)

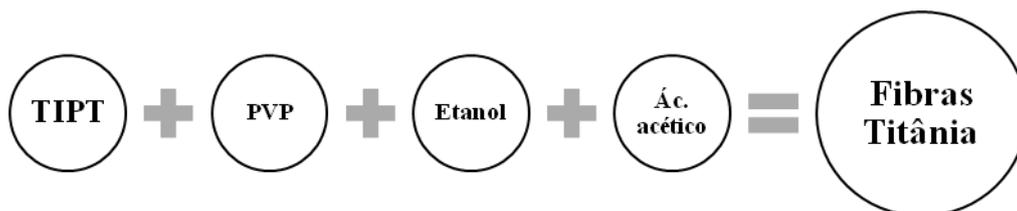


Figura 12. Representação dos componentes da síntese de fibras de TiO_2 utilizando TIPT, PVP, etanol e ácido acético como reagentes de partida

Diversos grupos de pesquisa têm utilizado fibras a base de titânia dopadas com alguma fonte metálica, formando, dessa maneira, um *template* de fibras poliméricas que, com posterior calcinação (e conseqüente eliminação da matéria orgânica), resultará nos materiais desejados: nanofibras de óxidos metálicos. Lotus e colaboradores⁴² relatam que fibras de titânia dopadas com alumina, sintetizadas via eletrofição apresentam área superficial superior aos materiais de titânia ou alumina isoladamente. Ou seja, a dopagem pode acarretar em

mudanças nas propriedades estruturais e/ou físico-químicas dos materiais, podendo tal processo ser benéfico, dependendo do propósito final.

Wang e colaboradores⁴³ recentemente relataram a fabricação de NFs de Fe/TiO₂O₄, combinando a versatilidade da técnica de ES e método de crescimento hidrotérmico, para aplicação na melhoria no desempenho de baterias de íon-Li. As NFs foram testadas como materiais anódicos mostrando ótima performance, com excelente ciclo de vida útil, e ótima taxa de desempenho sobre uma ampla faixa de temperatura. Tal resultado é explicado pelo efeito causado pela composição binária entre o TiO₂ e o Fe₃O₄: por um lado, a presença de fibras de TiO₂ é capaz de manter a integridade mecânica dos materiais do eletrodo durante a inserção/extração dos íons-Li. Por outro lado, o revestimento com óxidos metálicos supera, sob o ponto de vista financeiro, a utilização de metais nobres para o mesmo fim, diminuindo o custo, uma vez que os óxidos a base de ferro são abundantes, baratos e ambientalmente amigáveis.

Zhu e colaboradores⁴⁴ apresentam em seu estudo uma rota simples e de baixo custo para a produção, via ES, de NFs compostas de Cu/TiO₂O com propriedades fotocatalíticas capazes de aumentar a geração de H₂ cerca de 16 vezes em relação às NFs de TiO₂ isoladas. Além disso, apresentaram atividade de fotodegradação favorável do alaranjado de metila (poluente orgânico têxtil comumente encontrado em águas residuais), elucidando a potencial aplicação ambiental e energética de NFs de Cu/TiO₂O. Também, nesse cenário de degradação do corante alaranjado de metila, Kanjwal e colaboradores²¹ descreveram o bom desempenho do uso de NFs de Cd/TiO₂O frente ao uso de NFs de TiO₂, ambas sintetizadas via ES, elucidando o iminente poder fotocatalítico destes materiais compostos a base de titânia.

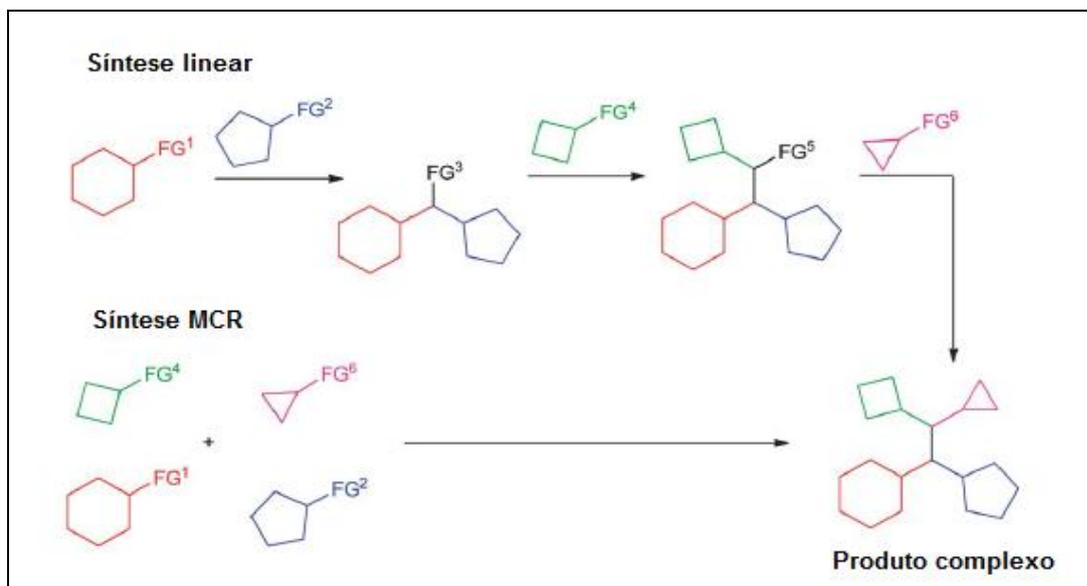
1.3. Utilização de Nanofibras de Óxidos Metálicos Com Base de Titânia Como Catalisadores da Reação de Biginelli

1.3.1. Reação de Biginelli

A reação de Biginelli representa uma classe das MCRs. Reações multicomponentes são reações versáteis para a rápida síntese de moléculas complexas que, frequentemente, apresentam estruturas biologicamente notáveis, representando uma poderosa ferramenta na descoberta de processos de drogas modernas, por se tratar de uma fonte importante de

diversidade molecular, possibilitando a geração de compostos orgânicos de uma forma fugaz, automatizada e com altos rendimentos.

MCRs podem ser consideradas um excelente instrumento para a realização de “sínteses ideais”, uma vez que são caracterizadas pela combinação de pelo menos três reagentes de partida (geralmente baratos e facilmente disponíveis), no mesmo reator, gerando (em uma única etapa) um produto que contenha preferencialmente todos os elementos essenciais dos reagentes de partida (Esquema 1). Alguns aspectos como a eficiência, economia atômica e natureza convergente sob condições brandas, além da ação conjunta de reagentes em uma etapa única, com a relevante minimização de resíduos, mão de obra, tempo, energia e custo são atributos que justificariam um lugar central na caixa de ferramentas de metodologias sintéticas sustentáveis.^{1,7,45}

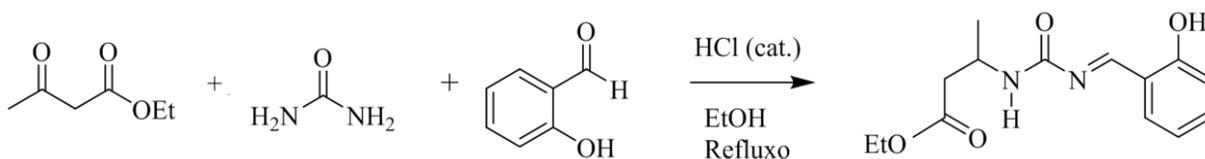


Esquema 1. Representação das sínteses linear (3 etapas reacionais) e via MCR (uma única etapa reacional). (Adaptado da referência 45)

A reação de Biginelli representa uma classe muito importante e promissora para a síntese de derivados de dihidropirimidinonas (DHPMs). Tal reação consistiu, na época, em uma reação multicomponente através da condensação entre acetoacetato de etila, salicilaldeído e uréia, formando como produto a DHPM (3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona), sob condições fortemente ácidas, em refluxo, utilizando etanol como solvente (Esquema 2).⁴⁶

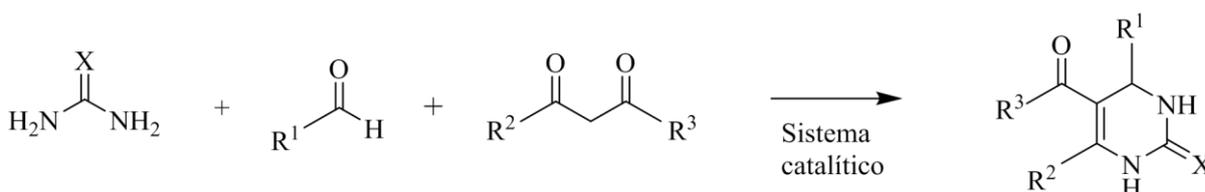
Quando descobertas, o protocolo original reacional demonstrava que além do uso de um forte catalisador ácido e de etanol como solvente, apresentavam baixos rendimentos reacionais.⁴⁷ Então, as subseqüentes pesquisas têm visado a utilização de catalisadores

ambientalmente amigáveis, sob condições livres de solventes (tanto no meio reacional quanto na purificação dos produtos), a fim de obter bons rendimentos sob condições reacionais brandas.



Esquema 2. Reação de Biginelli (precursora), realizada por Pietro Biginelli em 1891. (Adaptado da referência 46)

Passados mais de 120 anos da reação realizada por Pietro Biginelli (demonstrada no esquema acima) e a fim de alcançar melhorias nas condições reacionais, diferentes materiais de partida, catalisadores e solventes têm sido utilizados em inúmeras pesquisas (Esquema 3). Tal empenho é naturalmente compreendido visto que seus produtos detêm um amplo interesse biológico, uma vez que os derivados das DHPMs podem apresentar atividades antioxidativas, anti-hipertensiva, anticancerígena, antiviral, entre outras.^{7,47-49} O enastrol, o piperastrol e o monastrol (Figura 13) são alguns dos derivados que já apresentam suas atividades biológicas descritas. O último possui atividade anticancerígena podendo atuar como agente reversível para sincronizar as células em metáfase.⁴⁷



Esquema 3. Reação geral de Biginelli aplicada nas sínteses de derivados de DHPMs. (Adaptado da referência 48)

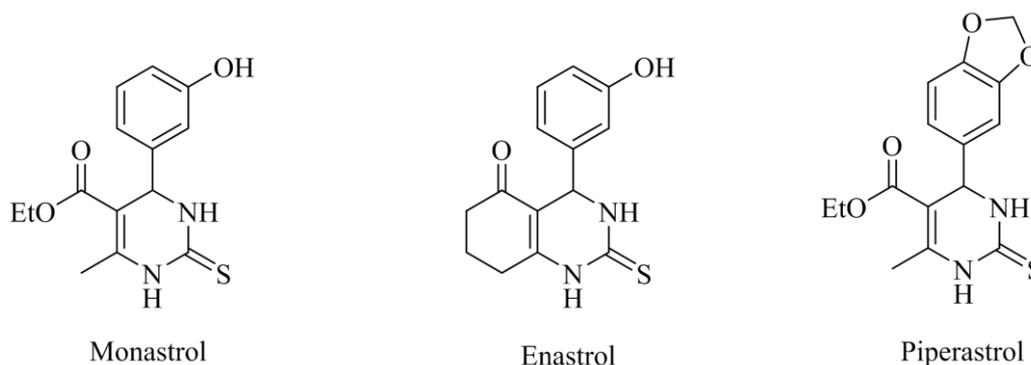
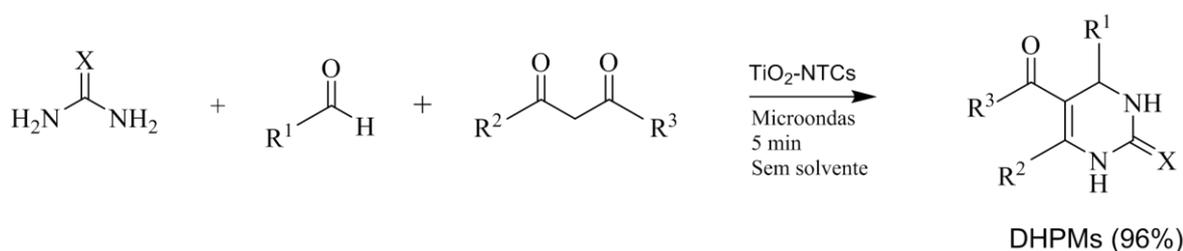


Figura 13. Representação do monastrol, enastrol e piperastrol, derivados bioativos das DHPMs. Adaptado da referência 49.

Neste cenário, fibras a base de TiO₂ podem representar uma alternativa catalítica interessante. Nos últimos anos, a utilização de nanopartículas metálicas tem atraído a atenção dos químicos orgânicos. Esta atenção pode ser atribuída à sua interessante estrutura e à capacidade de melhorar a eficiência, a seletividade e o rendimento dos processos catalíticos. Entre os vários nanocatalisadores, óxidos metálicos nanocrystalinos são amplamente utilizados em reações orgânicas. Alguns óxidos metálicos comumente utilizados são: Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZnO, CuO, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂ e TiO₂ (sendo o último o mais utilizado).⁵⁰

Safari e Gandomi-Ravandi⁵¹ demonstram em um de seus estudos a eficiente utilização de nanopartículas (NPs) de titânia suportadas em nanotubos de carbono (NTCs) como catalisador para a reação de Biginelli (Esquema 4). O sucesso do sistema catalítico pode estar relacionado ao efeito sinérgico entre as nanopartículas e os nanotubos: o NTCs apresentam um melhor caráter ácido de Lewis do que as NPs de TiO₂, e as NPs, por sua vez, facilitam o contato com os reagentes através de suas paredes externas. Além disso, o cátion metálico também atua como um ácido de Lewis, tendo um papel importante no acréscimo do caráter eletrofílico dos eletrófilos, fazendo com que a reação seja mais ativada pela coordenação dos orbitais d vazios do metal de transição. Além de um ótimo rendimento (96%) em um curto tempo reacional (5 min), obtiveram bons resultados de reciclabilidade do sistema catalítico TiO₂-NTCs, realizando 5 ciclos sem diminuir consideravelmente o rendimento reacional.⁵²

Essa boa performance catalítica ao realizar a síntese via microondas, em um curto tempo reacional, em condição livre de solvente, de uma maneira econômica energeticamente e ambientalmente aceitável, corroboram para que a técnica utilizada possa ser considerada uma síntese “verde” para a obtenção de DHPMs sob condições brandas.⁵²



Esquema 4. Reação de Biginelli utilizando o sistema catalítico desenvolvido por Safari e Gandomi-Ravandi. (Adaptado da referência 51)

Dewan e colaboradores⁵³ reportam a eficácia da utilização de NPs de cobre estabilizadas por uma mistura de líquido iônico ([bmim]-BF₄) e etilenoglicol como

catalisador para a síntese da 3,4-dihidropirimidinona. A alta atividade catalítica das NPs metálicas é inferida através do curto tempo reacional (15 min) para a obtenção do produto com rendimento superior a 90% na síntese realizada de maneira convencional.

Uma nova perspectiva que poderá surgir no desenvolvimento de catalisadores para a síntese de DHPMs é a utilização de nanofibras e nanopartículas metálicas sintetizadas via técnica de eletrofiação, utilizando fibras de titânia como *template*. Até o presente momento, não se encontrou relato na literatura abordando esse tipo de material em conjunto com a técnica de eletrofiação para aplicação na reação de Biginelli, revelando-se inovadora a atual pesquisa em desenvolvimento.

1.4. Utilização de Microondas Como Fonte de Aquecimento

Desde que Gedye e Giguere⁵⁴, em 1986, publicaram seus primeiros artigos na *Tetrahedron Letters* relatando sínteses assistidas via radiação microondas, utilizando fornos microondas domésticos, tem havido um crescente interesse neste campo de pesquisa. O impacto e o espectro de aplicações na química orgânica sintética tem aumentado ao longo dos anos devido, principalmente, à introdução de reatores monomodo especialmente projetados para síntese, com aumento do número de trabalhos publicados ao longo dos anos, como podemos observar na Figura 14 (número de publicações nos últimos 20 anos).^{55,56} É notável que, mesmo com a metodologia bem estabelecida, a quantidade de publicações ainda está aumentando, evidenciando a potencial e promissora utilização dessa ferramenta no cenário da síntese orgânica.

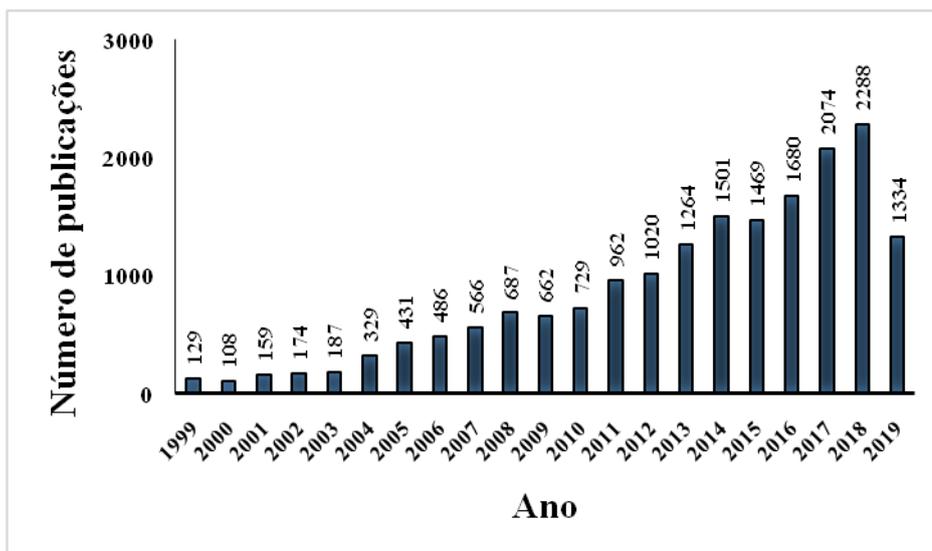


Figura 14. Número de publicações nos últimos anos envolvendo síntese orgânica assistida por microondas. Pesquisa realizada no *Web of Science (ClarivateAnalytics)* – no dia 31 de março de 2019, utilizando o termo “*Microwave Assisted Organic Synthesis*”.

A reação de Biginelli, por se tratar de uma reação multicomponente, tem como característica intrínseca a perspectiva da utilização de metodologias ambientalmente amigáveis, e o emprego da radiação microondas entra em concordância com pelo menos 2 dos 12 princípios da Química Verde: a radiação microondas pode ser considerada uma forma alternativa de energia com um baixo impacto ambiental em comparação com os procedimentos normais de aquecimento, podendo ser mais eficaz, reduzindo os tempos de aquecimento quando comparado ao aquecimento tradicional. Também, pode resultar no uso de solventes menos perigosos ou até mesmo reações livres de solventes, proporcionando uma rota sintética mais segura. A radiação microondas tem sido amplamente aplicada para facilitar reações que não ocorram prontamente em outras condições, e para otimizar os procedimentos sintéticos, reduzindo os tempos de reação ou o número de etapas de reação.⁵⁷

Fu e colaboradores relatam a síntese de dihidropirimidinonas via radiação microondas livre de solventes, na temperatura de 120 °C, com tempos reacionais de 5 a 10 min, utilizando como catalisador um líquido iônico baseado em um heteropoliânion, obtendo ótimos rendimentos do produto final (83 - 96%).⁵⁸

Então, de uma forma sintetizada, segundo Kappe e Dallinger,⁵⁹ algumas das vantagens da síntese assistida por radiação microondas são:

- Temperaturas reacionais mais elevadas podem ser obtidas combinando aquecimento rápido por microondas com tecnologia de reator selado (autoclave);
- Redução considerável dos tempos de reação, com obtenção de maiores rendimentos ;

- Utilização de solventes (sob pressão) em reações ocorrendo acima da temperatura de ebulição do respectivo solvente;
- Permitir o aquecimento direto "no núcleo" da mistura reacional, resultando num aquecimento mais rápido, de maneira mais uniforme;
- Maior reprodutibilidade das condições sintéticas, uma vez que os equipamentos possibilitam um ótimo controle de temperatura e pressão;
- Devido a fatores como o "aquecimento molecular direto" e os "gradientes de temperatura invertidos", o aquecimento é energeticamente favorável.

Uma das desvantagens do uso de microondas na síntese orgânica é no escalonamento do processo realizado no laboratório para nível industrial, uma vez que o tamanho dos equipamentos existentes no mercado e reatores "*vials*" são relativamente pequenos. Também, o alto valor de investimento pode ser uma desvantagem, pois os equipamentos disponíveis geralmente são onerosos.^{54,60}

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo a síntese de nanofibras a base de TiO_2 através da técnica de eletrofiação para posterior utilização das mesmas como catalisadores heterogêneos da reação de Biginelli (síntese de DHPMs), em regime de batelada e sob aquecimento através da utilização de microondas.

2.2. Objetivos Específicos

- Otimização de condições sintéticas das fibras de TiO_2 (dopadas ou não com metais) utilizando a técnica de ES;
- Realizar tratamento térmico nas nanofibras de TiO_2 ;
- Caracterização das fibras sintetizadas via ES;
- Síntese do aduto de Biginelli em batelada e via irradiação microondas utilizando as fibras de TiO_2 dopadas com cádmio (sintetizadas via ES) como catalisador;
- Estudo do mecanismo da reação de Biginelli dos sistemas catalíticos adotados por ESI-MS(/MS).

Parte Experimental

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes utilizados:

- Etanol P.A. destilado (Vetec)
- Tetraisopropóxido de titânio 97% (Sigma-Aldrich)
- Ácido acético glacial P.A. (Vetec)
- Polivinilpirrolidona (Sigma-Aldrich)
- Acetato de cádmio (Sigma-Aldrich)
- Sulfato de cobre pentahidratado (Sigma-Aldrich)
- Sulfato ferroso heptahidratado (Sigma-Aldrich)
- Benzaldeído destilado (Sigma-Aldrich)
- Acetoacetato de etila destilado (Sigma-Aldrich)
- Uréia (Vetec)
- Metanol (Vetec)

3.2. Síntese das Fibras

Em um béquer de 50 mL foram adicionados 2 mL de ácido acético, 2 mL de tetraisopropóxido de titânio, 5 mL de etanol e 1,5 g de polivinilpirrolidona (PVP). O recipiente foi colocado em uma chapa de agitação magnética, a fim de obter uma solução homogênea e com viscosidade adequada, após completa solubilização do polímero. Usando o mesmo método, foram preparadas as fibras não dopadas (TiO_2) e dopadas com acetato de cádmio (Cd/TiO_2), sulfato de cobre (Cu/TiO_2) e sulfato ferroso (Fe/TiO_2), adicionando o dopante na forma de sal solúvel em diferentes quantidades (0,35 mmol e 1,0 mmol)

As fibras de TiO_2 (dopadas ou não) foram produzidas utilizando a técnica de eletrofiação. O sistema adotado é constituído basicamente de três componentes principais: uma fonte de alta tensão, um coletor e uma seringa. A fonte de alta tensão é conectada simultaneamente a um coletor metálico e a uma agulha de uma seringa contendo a solução polimérica, a qual tem seu fluxo controlado por uma bomba, conforme a Figura 15.

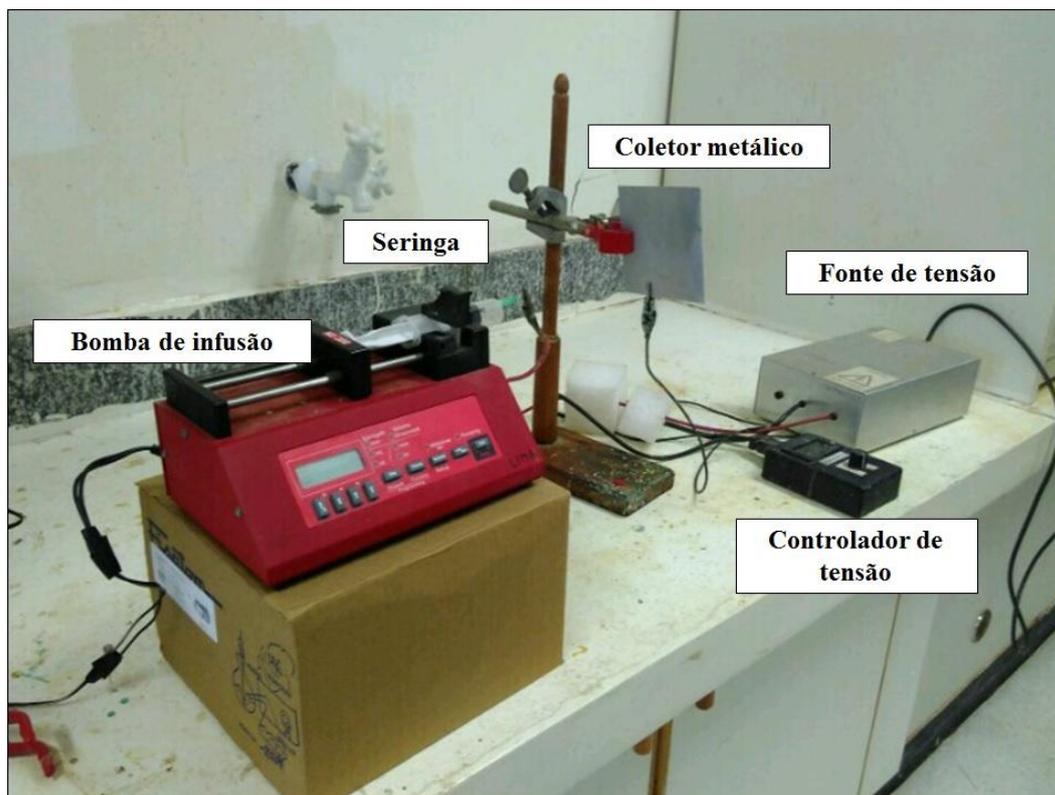


Figura 15. Sistema de eletrofição construído e adotado para a produção das nanofibras.

A agulha metálica da seringa contendo a solução polimérica foi conectada na fonte de alta tensão através do polo positivo. No polo negativo estava conectada a placa de alumínio, onde as fibras foram recolhidas. A distância entre a ponta da seringa e a placa coletora (polo positivo e negativo, respectivamente) foi de 10 cm, e uma tensão de 12 kV foi aplicada. Com o auxílio de uma bomba de infusão (modelo NE-1000, da *New Era Pump Systems Inc.*) o fluxo foi controlado e mantido em 5 mL h^{-1} . Tais parâmetros foram definidos com conhecimento prévio através de relatos na literatura,^{61,62} e muitos testes em bancada para alcançar a condição mais próxima da ideal.

Após as fibras (Figura 16A e B) terem sido eletrofiadas, as mesmas foram colocadas em uma mufla com temperatura programada (Figura 16C) para serem calcinadas, na temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, durante um período médio de 10 h, com o intuito de eliminar toda a parte orgânica da fibra, forçando a formação de óxidos metálicos.

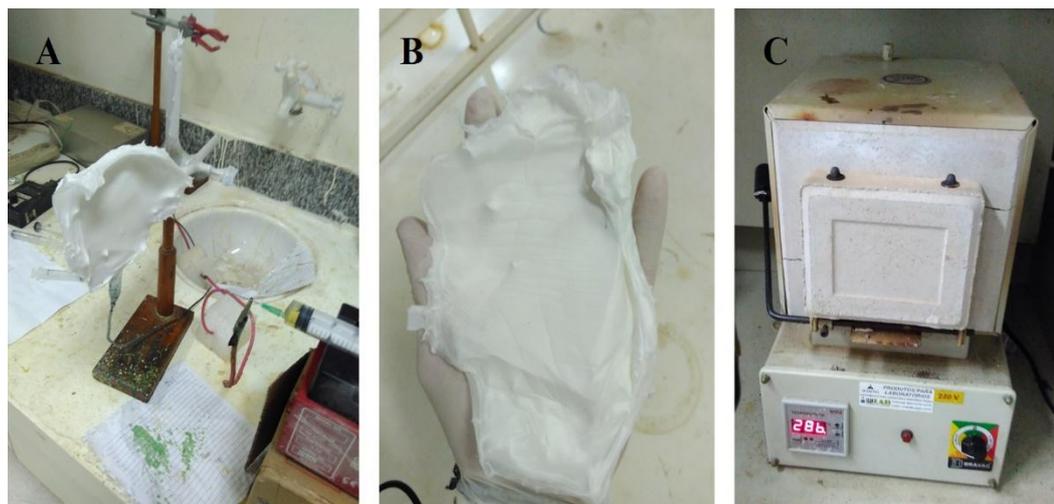


Figura 16. Imagens: (A) das fibras sendo produzidas via ES. (B) “Filme” de fibras. (C) Mufla utilizada para o tratamento térmico das fibras.

3.3. Difração de Raios X de Pó (DRX)

A coleta dos dados das análises por difração de raios X de pó dos materiais foi realizada em um difratômetro para amostras pulverizadas contendo tubo de raios X de cobre e monocromador de grafite, da marca Rigaku, modelo *Miniflex 300*. As condições das análises foram: $\text{sen } 2\theta = 10$ a 80° ; incremento (*step*) = 0,01; e velocidade = $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$. Tal análise foi realizada para avaliar a fase cristalina do material e verificar o efeito da calcinação.⁶³

3.4. Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram obtidos utilizando o espectrômetro VARIAN 640 equipado com detector TADLaTGS, usando suporte para análises via refletância total atenuada (ATR), resolução espectral de 2 cm^{-1} , na região de 4000 a 600 cm^{-1} , 16 varreduras.

3.5. Análise Termogravimétrica (TG / DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento DTG-60H “Simultaneous DTA-TG apparatus” da Shimadzu. As condições utilizadas foram: atmosfera de N₂ ultra puro (fluxo de 30 mL min⁻¹), taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹; em um intervalo de 25 °C (temperatura ambiente) até 900 °C.

3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização morfológica nanoestrutural das amostras foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram registradas em um microscópio JEOL modelo JEM2010 EXII operando em uma voltagem de aceleração de 200 kV. As soluções aquosas dos materiais a serem analisados foram depositadas em uma tela de cobre revestida com carbono de 400 malhas (Ted PellaInc- USA) e secas ao ar.

3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-6610, operando a 15 kV. As amostras foram preparadas por deposição em porta-amostras de alumínio, seguido por revestimento de carbono e posterior revestimento com partículas de ouro (20 nm aproximadamente) a 5 mA.

3.8. Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) e por Comprimento de Onda Dispersivo (WDS)

As análises semiquantitativas foram realizadas por Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectrometer*) e as análises quantitativas por Espectrometria de Raios X por Comprimento de Onda Dispersivo (WDS, do inglês *Wavelength Dispersive Spectrometer*), utilizando o equipamento *Electron Probe Microanalyzer*, da marca JEOL, modelo JXA 8230, utilizando 5 canais (espectrômetros), com voltagem de aceleração de 15 kV, corrente do feixe de elétrons de 10 nA, e o diâmetro do feixe de elétrons de 1 µm.

3.9. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) e carbono-13 (^{13}C RMN) foram registrados em espectrômetro Varian Mercury Plus (sonda de diâmetro interno de 5 mm ATB (1H/19F/X e PFG), operando um aparelho 300 MHz para ^1H e 75 MHz para ^{13}C).

3.10. Espectrometria de Massas Com Ionização Por Eletrospray (ESI-MS(/MS))

As análise de espectrometria de massas ESI-MS(/MS) foi realizada no modo positivo (na faixa de m/z 50-2000) em um aparelho Waters Synapt HDMS. Este instrumento tem uma geometria híbrida quadrupolo/íon mobilidade/tempo de vôle de aceleração ortogonal (oa-TOF) e foi usado no modo V+. As condições da fonte do aparelho foram: voltagem do capilar: 3,0 kV, cone da amostra: 20 V e cone de extração: 3V.

3.11. Ponto de Fusão

Os pontos de fusão foram medidos em um equipamento IA9000 Eletrotermal.

3.12. Metodologias Adotadas Para as Reações de Biginelli

Para a síntese do aduto de Biginelli foram utilizados reagentes analiticamente puros, disponíveis comercialmente. No caso dos reagentes líquidos, os mesmos foram purificados por meio de destilação.

3.12.1. Testes preliminares

3.12.1.1. Batelada

Foram realizados dois testes preliminares com o catalisador 0,04Cd/TiO₂ (4% m/m ou dopado com 0,35 mmol de acetato de cádmio). Uma observação importante a ser feita: ao longo do texto aparecerão algumas denominações dos catalisadores, e sempre o número na frente da denominação dos mesmos será referente à porcentagem em massa entre o metal e a titânia. Exemplos: 0,04Cd/TiO₂ contém, para a relação Cd:TiO₂, 4% m/m; 0,12Cd/TiO₂ contém, para a relação Cd:TiO₂, 12% m/m (ou dopado com 1 mmol de acetato de cádmio); 0,13Cu/TiO₂ contém, para a relação Cu:TiO₂, 13% m/m (ou dopado com 1 mmol de sulfato de cobre pentahidratado); 0,15Fe/TiO₂ contém, para a relação Fe:TiO₂, 15% m/m (ou dopado com 1 mmol de sulfato ferroso heptahidratado).

Em dois tubos Schlenk selados foram adicionados 0,025 g ou 0,050 g em massa do catalisador, 1 mmol de ureia, 1 mmol de benzaldeído e 1 mmol de acetoacetato de etila, livre de solvente. Sob agitação constante, a reação foi aquecida a 100 °C durante 1 h. O aduto de Biginelli precipitou no meio reacional, sendo filtrado usando etanol a frio.

3.12.1.2. *Microondas*

Após a realização dos testes preliminares realizados em batelada, foram realizados alguns testes para a reação de Biginelli via microondas (equipamento da Anton Parr modelo Monowave 300), utilizando a mesma quantidade equimolar dos reagentes de partida utilizadas via batelada (1 mmol), mesma temperatura (100 °C), mesma massa de catalisador 0,04Cd/TiO₂ (0,025 g), potência de 500 W e agitação de 600 rpm. Na primeira etapa de testes variou-se o tempo reacional: 10; 20; 30; e 45 min. A segunda etapa foi de variação da temperatura reacional: 80; 90; 100; e 110 °C.

Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Síntese e caracterização das fibras

As fibras produzidas por eletrofiação passam por um tratamento térmico (calcinação) até 990°C para, posteriormente, serem caracterizadas através de algumas técnicas de interesse:

4.1.1. Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) e por Comprimento de Onda Dispersivo (WDS)

Os espectros de EDS estão representados na Figura 17 (a)-(d). As Figuras 23(b), 23(c) e 23(d) indicam a presença dos metais dopantes nas fibras (cádmio, cobre e ferro, respectivamente). Através da WDS foi possível quantificar o teor das dopagens nas fibras: 0,12Cd/TiO₂ possui 2,61% de cádmio; 0,13Cu/TiO₂ possui 3,35% de cobre; e 0,15Fe/TiO₂ possui 1,57% de ferro na estrutura. Foram realizadas amostragens em 5 pontos das superfícies das amostras-alvo. Tais resultados demonstram que os metais dopantes não foram decompostos nem lixiviados durante os processos de síntese e tratamento térmico.

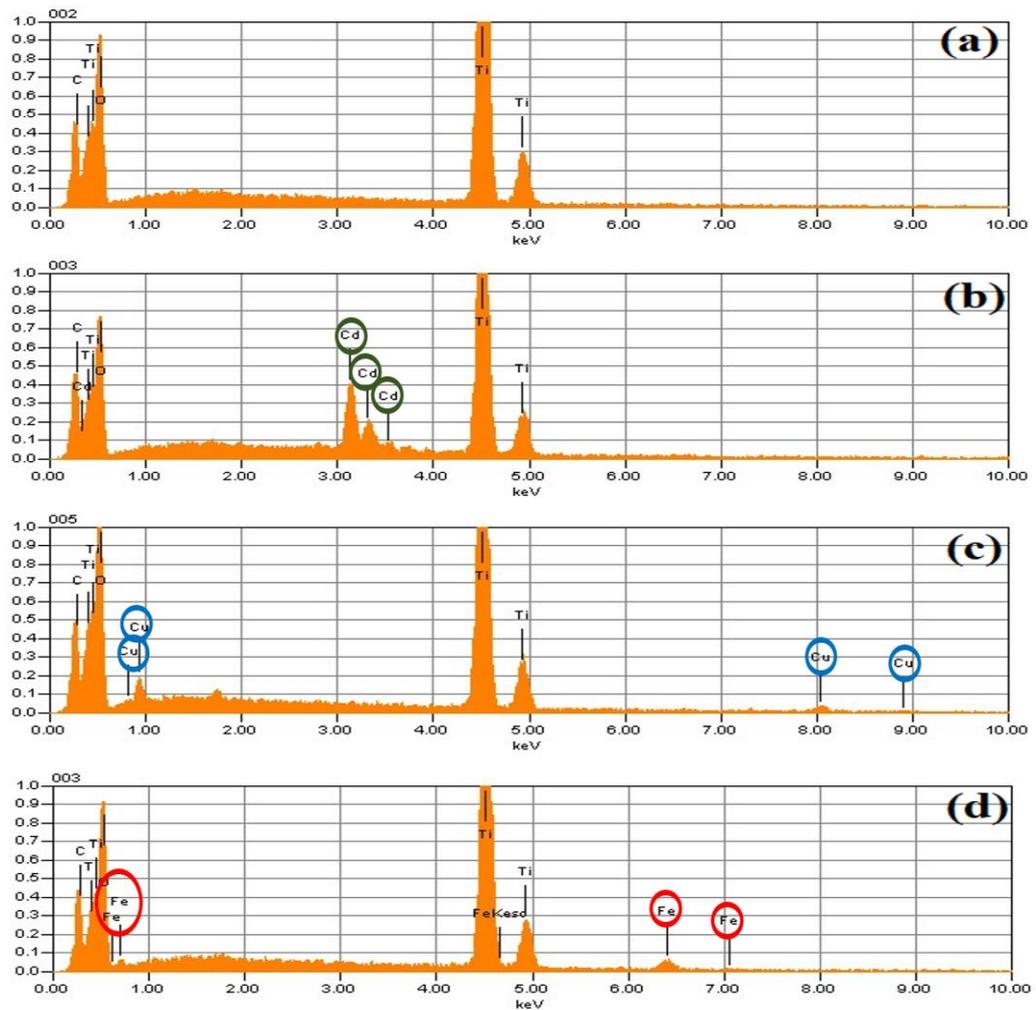


Figura 17. Espectros de EDS das NFs. (a) TiO_2 . (b) $0,12\text{Cd}/\text{TiO}_2$. (c) $0,13\text{Cu}/\text{TiO}_2$. (d) $0,15\text{Fe}/\text{TiO}_2$.

4.1.2. Análises térmicas: TG e DTA

A Figura 18 mostra o resultado da análise termogravimétrica (TG) das nanofibras de titânio não dopadas e dopadas com cobre (linhas azuis da Figura 17 (a) e (b), respectivamente), sendo observada uma perda de massa iniciando em torno de $150\text{ }^\circ\text{C}$, apresentando uma grande perda de massa entre 350 e $700\text{ }^\circ\text{C}$, estabilizando em temperatura superior a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Isso significa que as fibras, a partir de $700\text{ }^\circ\text{C}$, não apresentam uma massa considerável de resíduo de material orgânico.

Através da análise térmica diferencial (DTA, representado pelas linhas vermelhas nos gráficos A e B da Figura 22) podemos observar um pico endotérmico entre $64\text{ }^\circ\text{C}$ e $70\text{ }^\circ\text{C}$

relativo a evaporação de água residual (umidade absorvida) e solvente residual (etanol e ácido acético), e dois picos exotérmicos aproximadamente em 445 e 470 °C provavelmente correspondentes a decomposição de TIPT e degradação do PVP através de uma cadeia lateral do polímero, respectivamente. Tais picos apresentam-se mais intensos nas fibras não dopada, podendo-se inferir que houve uma maior degradação em relação às fibras dopadas, como também estar relacionado com as propriedades catalíticas e a estabilidade térmica influenciadas pelos centros metálicos. Tais resultados apresentam-se pertinentes com dados da literatura e, embasados neles que optou-se pela temperatura de calcinação das NFs, de 900 °C.^{49–51} (O Anexo 1 traz informações sobre os demais catalisadores)

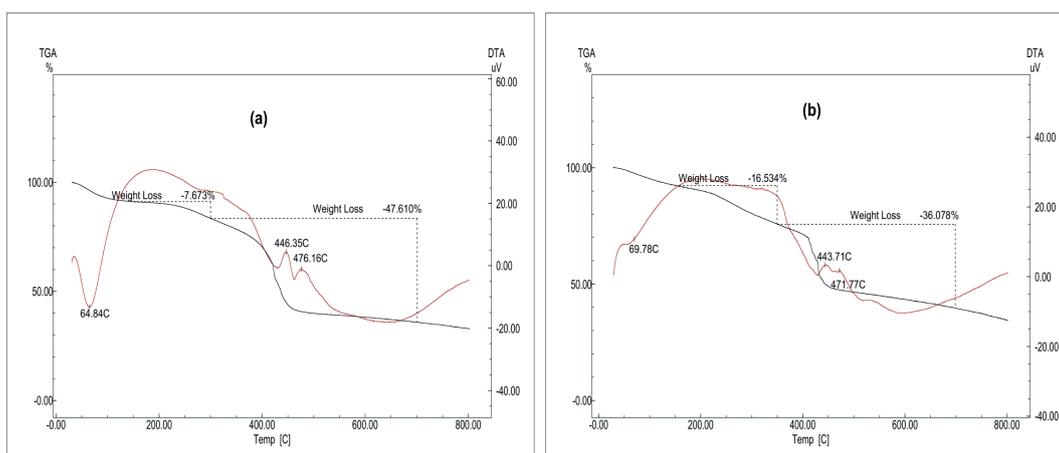


Figura 18. Gráficos de TG (linhas pretas) e DTA (linhas vermelhas) para as NFs: (a) não dopadas e (b) dopadas com cobre (0,13Cu/TiO₂).

4.1.3. Difractometria de raios X

Através da difração de raios X de pó foi possível verificar que as NFs baseadas em TiO₂ apresentam-se na fase cristalina puramente rutilo, conforme ilustra a Figura 19. Com isso, confirma-se o efeito da calcinação, uma vez que a partir de 800 °C a fase anatase é transformada totalmente em rutilo.^{39,67} Devido a baixíssima concentração e alta dispersão dos

dopantes, não são observadas as fases dos óxidos metálicos nos difratogramas.

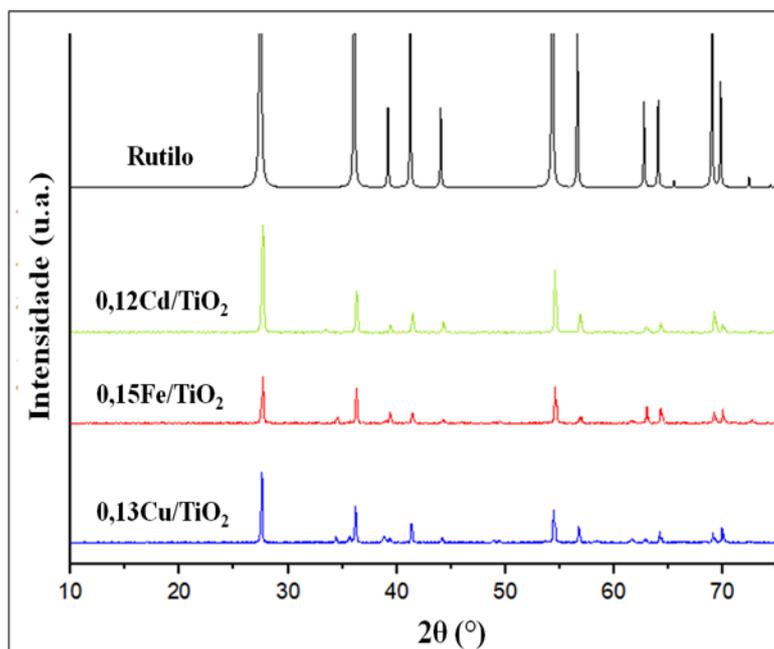


Figura 19. Difratogramas das fibras de titânia dopadas e calcinadas a 900°C e do padrão da fase rutilo.

4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 20(a) mostra o resultado da análise dos catalisadores por espectroscopia na região do infravermelho realizada nas fibras a base de TiO_2 antes do tratamento térmico. Pode-se inferir que, ao sofrerem o tratamento térmico (900°C), a parte orgânica das fibras (originária do polímero e dos solventes) é completamente decomposta, como representado na Figura 20(b). Nota-se nos espectros das fibras que não sofreram o tratamento térmico o aparecimento de uma banda larga na região de 3500 e 2900 cm^{-1} apontando a presença de grupos hidroxila (OH) proveniente da água adsorvida superficialmente e dos solventes (etanol e ácido acético). No intervalo entre 1000 e 1800 cm^{-1} aparecem os desdobramentos e estiramentos característicos da presença de PVP na estrutura: pico em 1665 cm^{-1} (estiramento C=O); pico em 1285 cm^{-1} (estiramento C-N); 1540 e 1440 cm^{-1} (carbonos primários e secundários). O pico em 650 cm^{-1} é referente a ligação Ti-O, confirmando a formação de TiO_2 .

nas NFs. Tais resultados encontram-se de acordo com alguns dados encontrados na literatura e corroboram para comprovar a eficiência do tratamento térmico realizado.^{62,68,69}

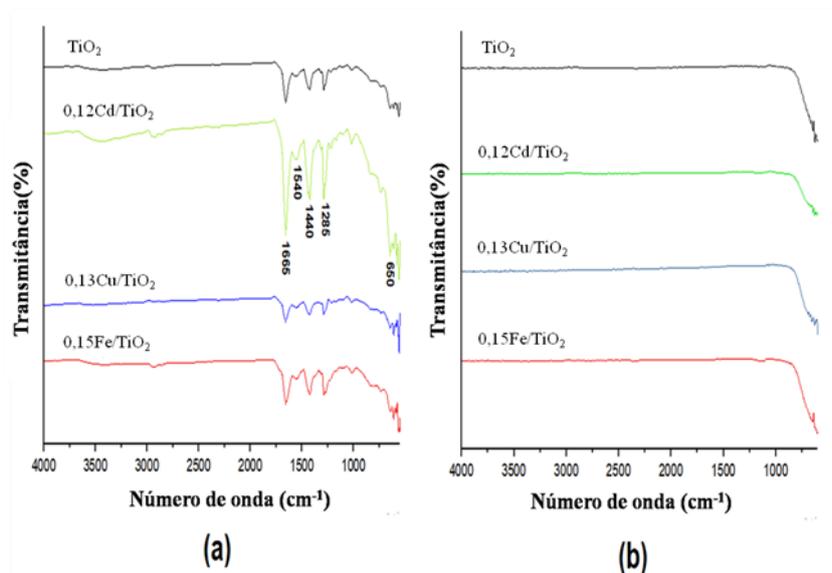


Figura 20: Espectros na região do FT-IR das fibras de titânia sintetizada via ES: (a) sem tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico.

4.1.5. Microscopia eletrônica: MET e MEV

Através da MET foi analisada a morfologia das NPs produzidas através do ES. A Figura 21(a) expõe duas informações interessantes uma vez que exibe uma partícula de tamanho médio de, aproximadamente, 13 nm e, também, revela, através da distância interplanar de 0,32 nm, que houve a formação de cristalitos na fase rutilo, pois tal distância é característica do plano cristalográfico característico da fase rutilo (110), como já relatado por Dai e colaboradores⁷⁰, evidenciando a consistência do resultado do DRX. A Figura 21(b) mostra que as NPs (cristalitos) apresentam uma distribuição média de partículas entre 7 e 20 nm, aproximadamente (100 medições realizadas).

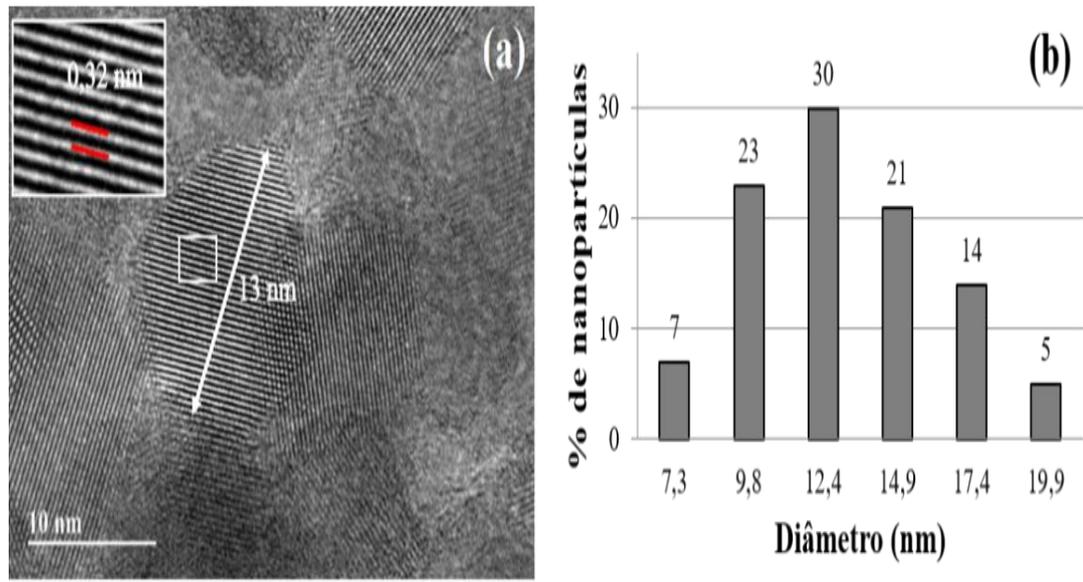


Figura 21. (a) Imagem da TEM da nanopartícula de 0,12Cd/TiO₂ de aproximadamente 13 nm, com distância interplanar de 0,32 nm. (b) Distribuição das NPs.

Através da MEV foi possível caracterizar morfologicamente as NFs de óxidos metálicos. A Figura 22(a) mostra a imagem da fibra antes do tratamento térmico e a Figura 22(b) após o tratamento, onde podemos verificar a presença e a formação nas NFs de óxidos metálicos embasados em TiO₂. Também podemos observar, através da imagens que as fibras não apresentam defeitos de contas, levando a crer que a viscosidade das soluções utilizadas estão próximas da idealidade.²⁹ A Figura 22(d) mostra que as NFs de óxidos metálicos possuem distribuição média de diâmetro de NF entre 169 e 353 nm (100 aquisições), aproximadamente. (O Anexo 2 contém mais imagens das NFs).

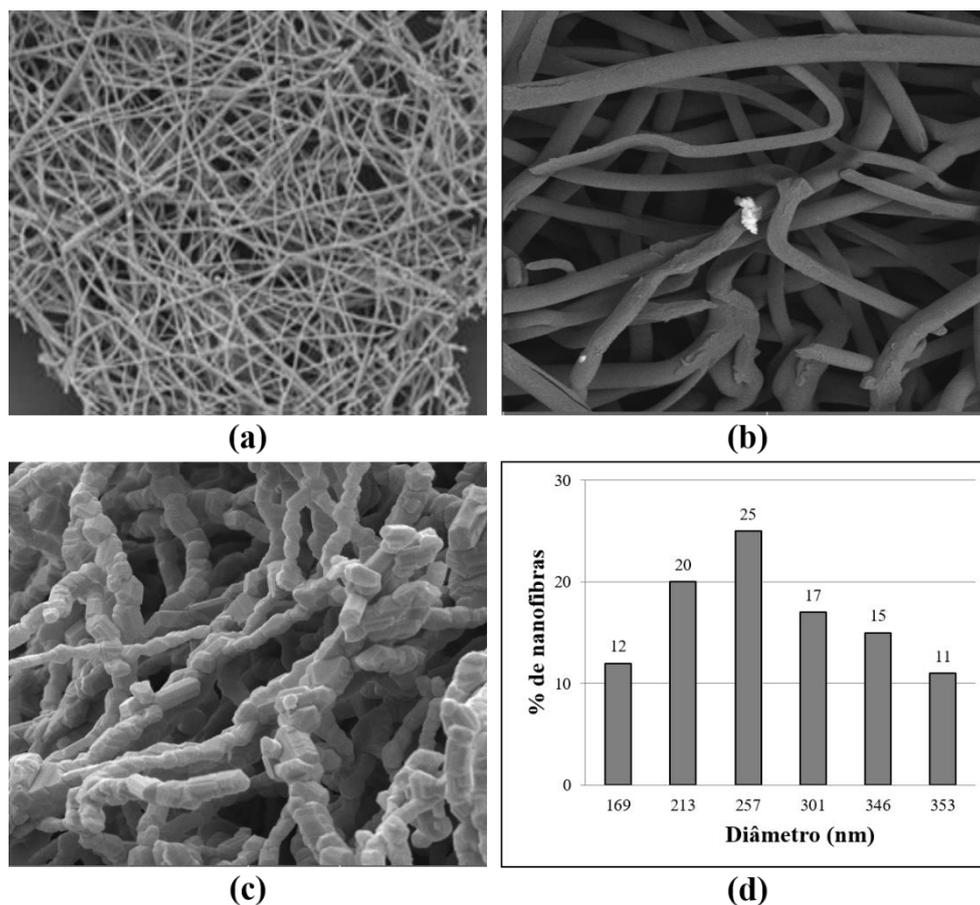


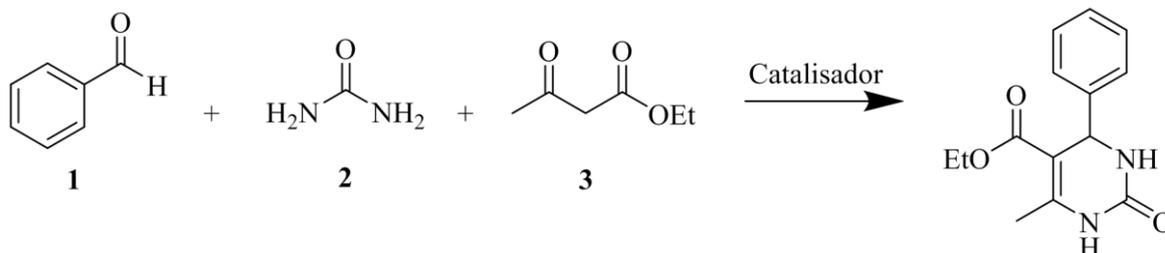
Figura 22. Imagens da MET das NFs: (a) TiO_2 sem tratamento térmico (aumento de 4000 vezes). (b) $0,13\text{Cu}/\text{TiO}_2$ sem tratamento térmico (aumento de 16800 vezes). (c) $0,13\text{Cu}/\text{TiO}_2$ após o tratamento térmico (aumento de 26400 vezes). (d) Distribuição média das NFs de $0,13\text{Cu}/\text{TiO}_2$.

4.2. Reação de Biginelli

4.2.1. Reações em batelada

Com intuito de otimizar os sistemas catalíticos adotados, foram variados alguns parâmetros reacionais nas reações em batelada: tempo e quantidade de catalisador. A temperatura foi fixada em $100\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura típica para a reação de Biginelli)⁷¹, em condições livres de solventes. Primeiramente, variou-se o tempo reacional, utilizando 10 mg dos catalisadores a base de TiO_2 , dopados com cobre e ferro ($0,13\text{Cu}/\text{TiO}_2$ e $0,15\text{Fe}/\text{TiO}_2$, respectivamente), adotando a reação modelo – Esquema 5 - (1 mmol de cada reagente de partida – benzaldeído (1), ureia (2) e acetoacetato de etila (3)), em condições livres de solventes. O rendimento foi calculado por gravimetria. De acordo com o gráfico da

Figura 23 podemos perceber que o reação alcançou resultados muito próximos nos tempos de 5 e 7 h. Então, por questões energéticas, optou-se em dar continuidade ao estudo realizando as demais reações com tempo de 5 h.



Esquema 5. Reação de Biginelli modelo utilizada no sistema catalítico em estudo.

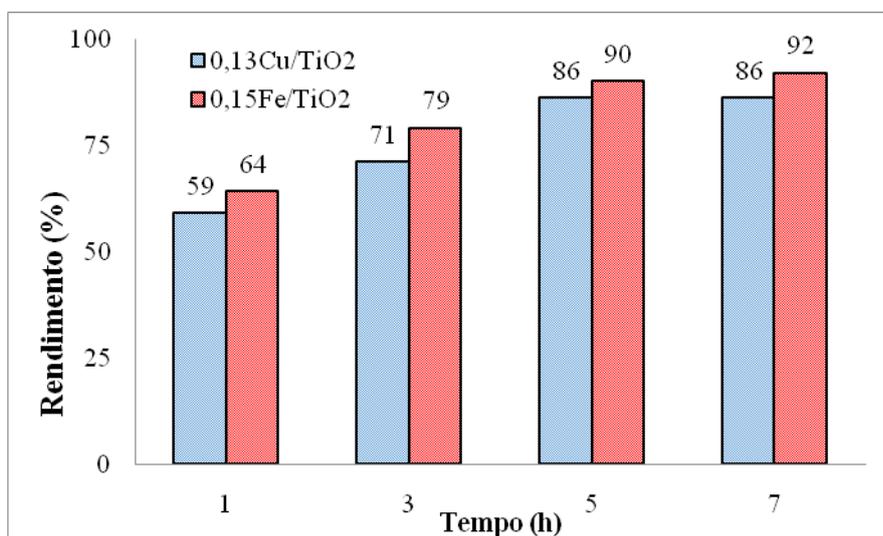


Figura 23. Otimização do parâmetro “tempo” dos sistemas catalíticos utilizando 0,13Cu/TiO₂ (azul) e 0,15Fe/TiO₂ (vermelho) como catalisadores. Reação equimolar (1 mmol) livre de solventes, 10 mg de catalisador; na temperatura de 100 °C.

A Tabela 2 mostra a otimização da quantidade de catalisador utilizada. Os resultados apresentados mostram que os sistemas catalíticos adotados são altamente promissores para a síntese de 3,4-dihidropirimidinona (DHPM). O 0,12Cd/TiO₂ exibiu os melhores rendimentos para a reação de Biginelli, provavelmente pela maior área superficial e porosidade apresentadas em sua estrutura, pois isso possibilita um número maior de sítios ativos e uma maior difusão e absorção das moléculas reagentes.⁷² Além disso, em termos de interação

metal-suporte, uma alta área de contato entre o cádmio e o TiO_2 pode influenciar na atividade catalítica.⁷³

Tabela 2. Otimização da quantidade de catalisador. Temperatura adotada: 100 °C. Tempo reacional: 5h. Reação equimolar: 1 mmol de cada reagente de partida. Reação livre de solvente (solvent-free).

| Catalisador (mg) | TiO_2 | 0,12Cd/ TiO_2 | 0,15Fe/ TiO_2 | 0,13Cu/ TiO_2 |
|------------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 51% | 51% | 51% | 51% |
| 10 | 71% | 88% | 90% | 86% |
| 25 | 73% | 91% | 92% | 89% |
| 50 | 77% | 98% | 94% | 89% |

4.2.2. Reações via irradiação de microondas:

Foram realizados testes para otimização das condições reacionais com aquecimento assistido por microondas, utilizando 0,12Cd/ TiO_2 como catalisador heterogêneo para as reações de Biginelli com base, também, na reação modelo, sob condições livre de solventes, utilizando quantidades equimolares dos reagentes (1 mmol). O primeiro parâmetro que se variou foi o tempo reacional, onde se evidencia um resultado muito bom quando a reação ocorre durante 45 min (Figura 24).

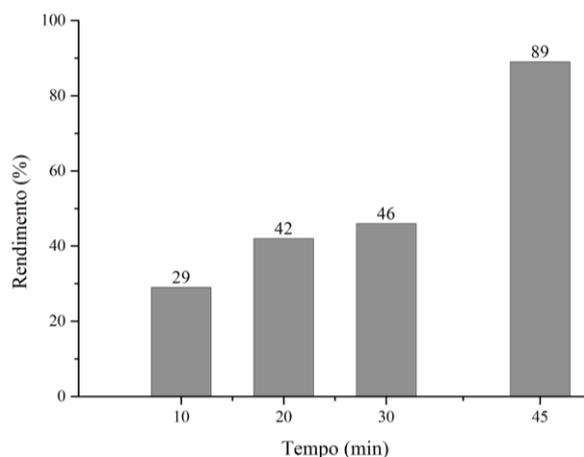


Figura 24. Otimização do tempo reacional com 0,025 g do catalisador 0,12Cd/ TiO_2 e 1 mmol dos reagentes de partida, na temperatura de 100 °C, sob condições livres de solventes.

Outro parâmetro que sofreu variação foi a temperatura reacional, onde foi evidenciado que a melhor temperatura para a reação de Biginelli foi de 100 °C, como mostra a Figura 25. A reação de Biginelli realizada acima de 100 °C pode apresentar um decréscimo de rendimento devido a possível degradação do produto e/ou formação de subprodutos.⁷⁴

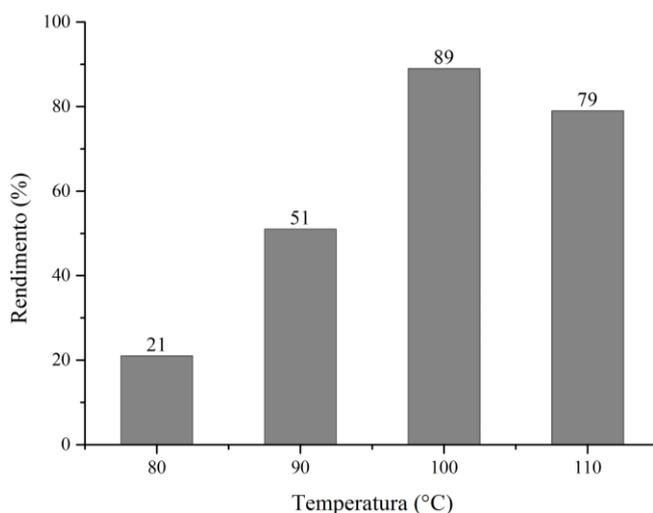


Figura 25. Otimização da temperatura reacional com 0,025 g do catalisador (0,12Cd/TiO₂) e 1 mmol dos reagentes de partida, sob condições livres de solventes.

Portanto, para o catalisador 0,12Cd/TiO₂ a condição otimizada para a reação de Biginelli via microondas, sob condição livre de solvente, foi utilizando 0,025 g de catalisador, no tempo reacional de 45 min, e na temperatura de 100 °C. As mesmas condições foram utilizadas para os demais catalisadores.

Uma das principais vantagens do uso da irradiação por microondas na síntese orgânica é a possibilidade de taxas reacionais de maiores magnitudes, em tempos extremamente curtos.⁷⁵ Isso é demonstrado no presente estudo ao relatarmos a eficiência dos sistemas catalíticos adotados para a reação de Biginelli utilizando a irradiação por microondas. A

Figura 26 mostra os ótimos rendimentos apresentados pelos catalisadores a base de TiO₂, produzidos via ES, variando o tempo reacional (15, 30 e 45 min). Os melhores resultados foram alcançados no tempo reacional de 45 minutos. Isto demonstra uma diminuição significativa do tempo reacional comparando com a reação em batelada,

revelando a eficiente utilização da irradiação por microondas para a síntese do aduto de Biginelli.

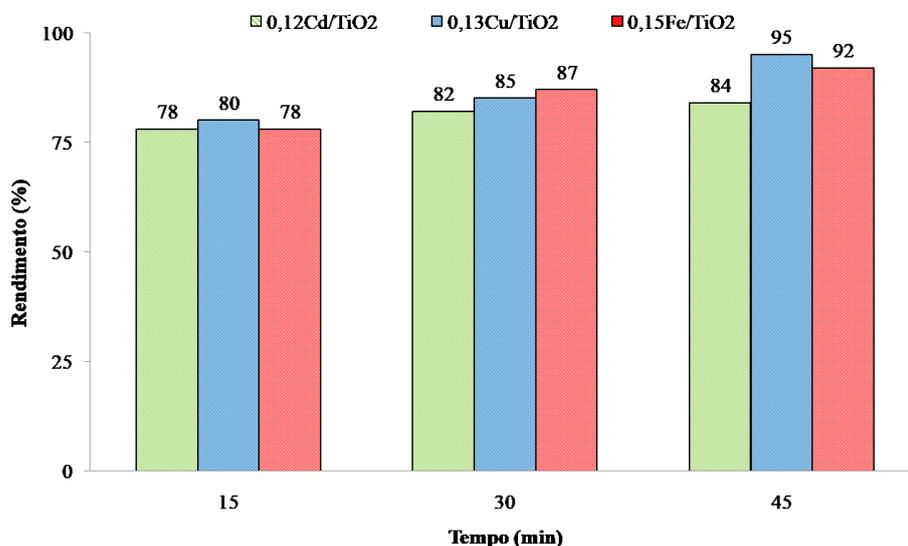
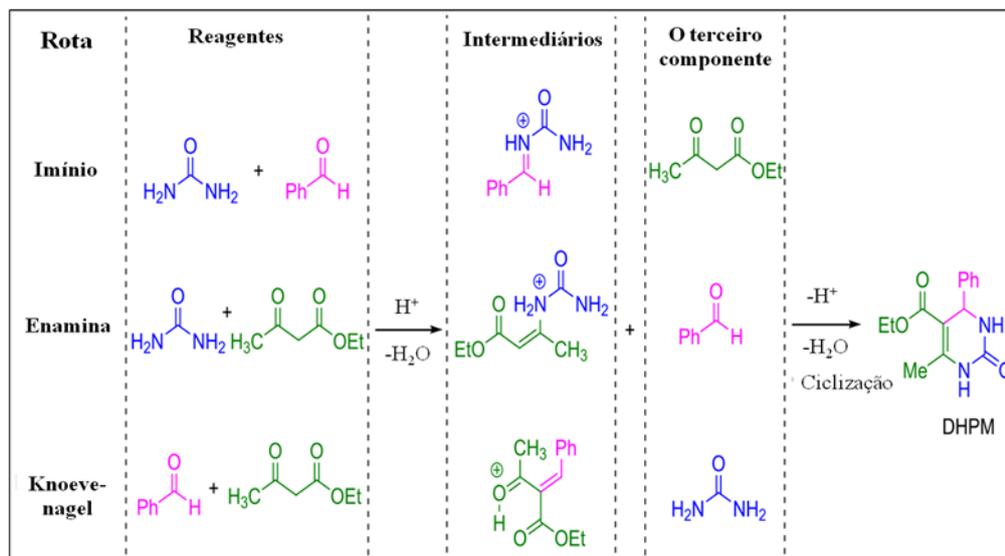


Figura 26: Rendimentos da reação de Biginelli, variando o tempo de radiação/aquecimento microondas (15, 30 e 45 min) para os catalisadores a base de titânia dopados com cádmio (verde), cobre (azul) e ferro (vermelho). Quantidades equimolares (1 mmol) dos reagentes de partida; temperatura de 100 °C, livre de solventes.

4.3. Considerações Mecanísticas

Compreender as interações entre os reagentes de partida a fim de entender o mecanismo das reações é de grande interesse dos pesquisadores. Três propostas mecanísticas são mais aceitas atualmente, fundamentadas em alguns intermediários importantes: mecanismo via rota imínio; mecanismo via rota Knoevenagel; e mecanismo via rota enamina (Esquema 6).^{15,76} A primeira proposta, chamada rota do imínio, envolve a condensação entre o aldeído e a uréia para dar origem ao intermediário imínio, que sofre uma adição nucleofílica com um β -ceto éster, levando a DHPM. O segundo mecanismo, denominado rota da enamina, é baseado na condensação entre a uréia e o β -ceto éster, levando a um intermediário enamina protonado que, subsequentemente, reage com o aldeído para formar a DHPM. O terceiro mecanismo, chamado de rota Knoevenagel, envolve a reação entre o aldeído e o β -ceto éster formando um íon carbênio como intermediário, que reage com a uréia formando a DHPM.⁷⁷



Esquema 6: Mecanismos da reação de Biginelli. (a) imínio. (b) enamina. (c) Knoevenagel. (Adaptado da referência 76)

Para o estudo mecanístico da reação utilizando as NFs a base de TiO_2 como catalisador foram realizadas análises utilizando um espectrômetro de massas ESI-MS(/MS). ESI-MS(/MS) (*electrospray (tandem) mass spectrometry*) já demonstrou ser uma ferramenta magnífica para o monitoramento reacional,^{78,79} apresentando resultados extraordinários para reações de Biginelli.^{80,81}

O papel do catalisador, além de diminuir o tempo de reação, é selecionar o melhor caminho reacional, uma vez que pode haver competição entre os três mecanismos.⁷¹ A reação modelo foi monitorada na presença de todos os catalisadores durante 5, 30, 60, 90 e 120 min (a 100 °C para todos os tempos) e o mecanismo via imínio (esquema 3) foi a rota preferencial. As análises de ESI-MS(/MS) para a reação de Biginelli utilizando os catalisadores estão representadas nas 27-30. Evidencia-se que o mecanismo via imínio é favorecido, uma vez que o seu intermediário de m/z 149 é consumido no decorrer da reação favorecendo a formação do intermediário final m/z 301 e posteriormente a formação do aduto de Biginelli m/z 261, enquanto os intermediários m/z 173 (mecanismo enamina) e m/z 219 (mecanismo Knoevenagel) permanecem em equilíbrio, definido por Eberlin e colaboradores como uma rota “*dead-end*” (uma possível tradução seria “sem saída”).⁸²

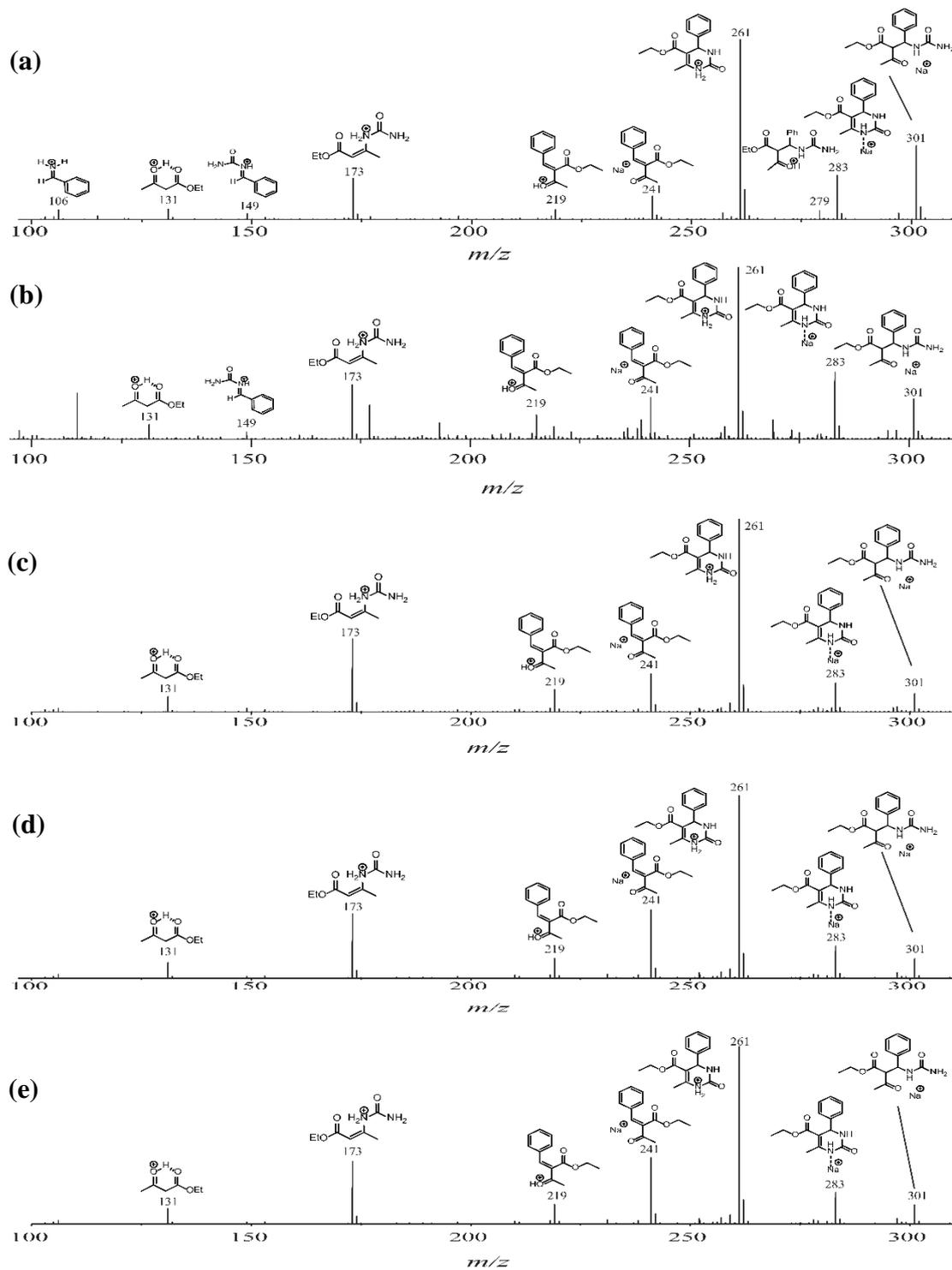


Figura 27. Monitoramento da reação de Biginelli através da ESI-MS. (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90min, and (e) 120 min. Catalisador: $0,13\text{Cu}/\text{TiO}_2$. Reação em batelada.

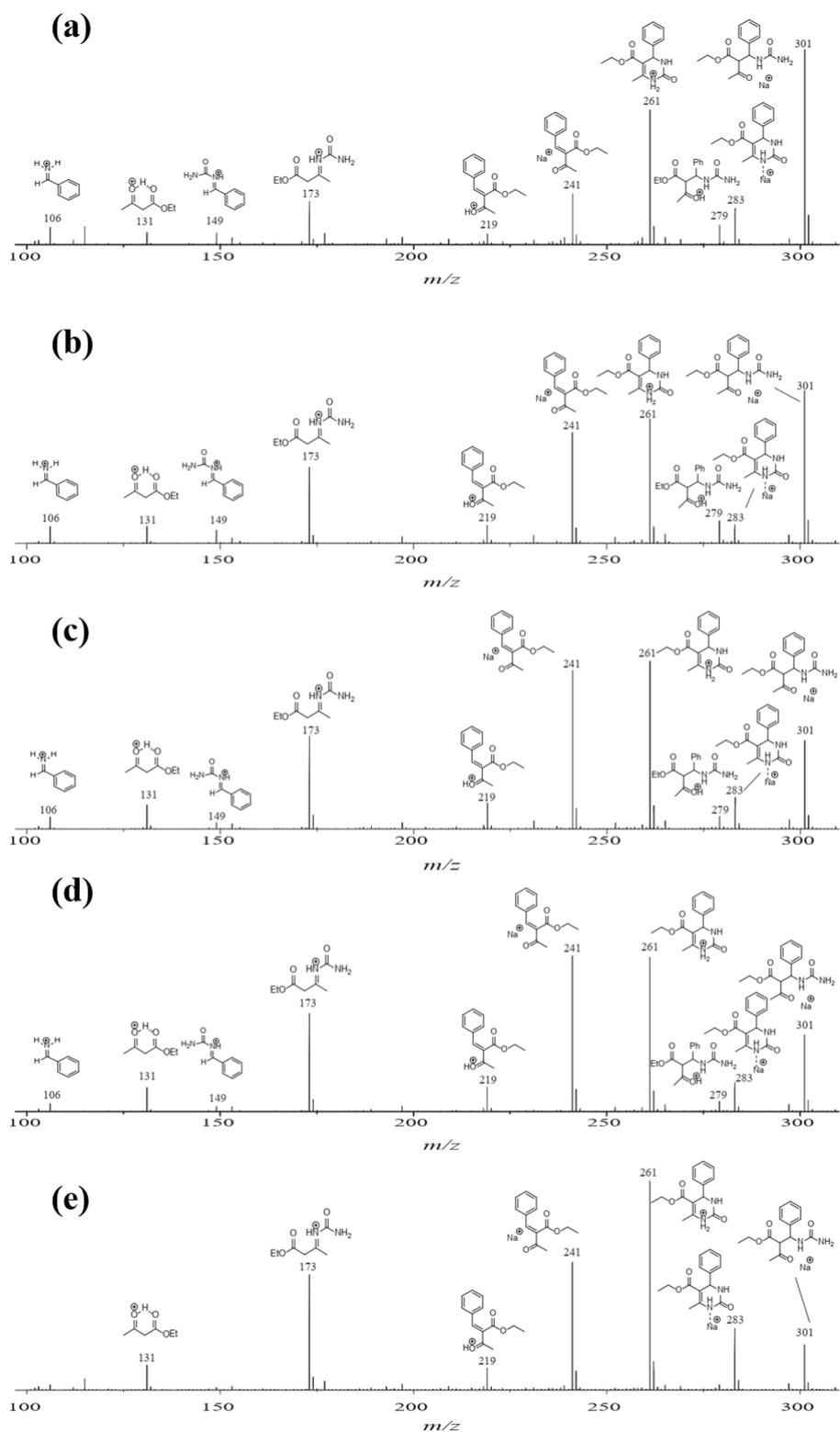


Figura 28. Monitoramento da reação de Biginelli através da ESI-MS. (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90min, and (e) 120 min. Catalisador: TiO_2 . Reação em batelada.

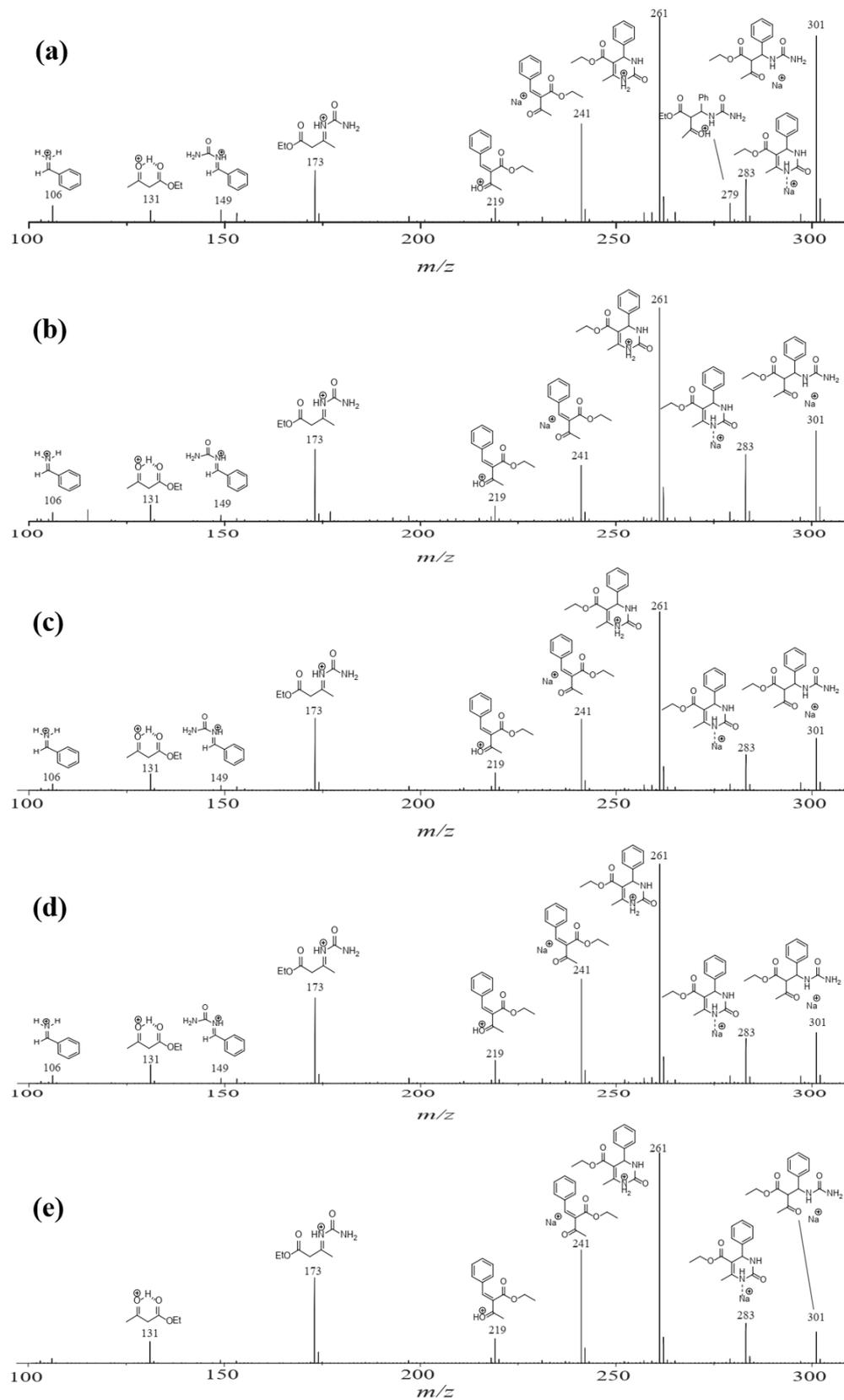


Figura 29. Monitoramento da reação de Biginelli através da ESI-MS. (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90min, and (e) 120 min. Catalisador: 0,12Cd/TiO₂. Reação em batelada.

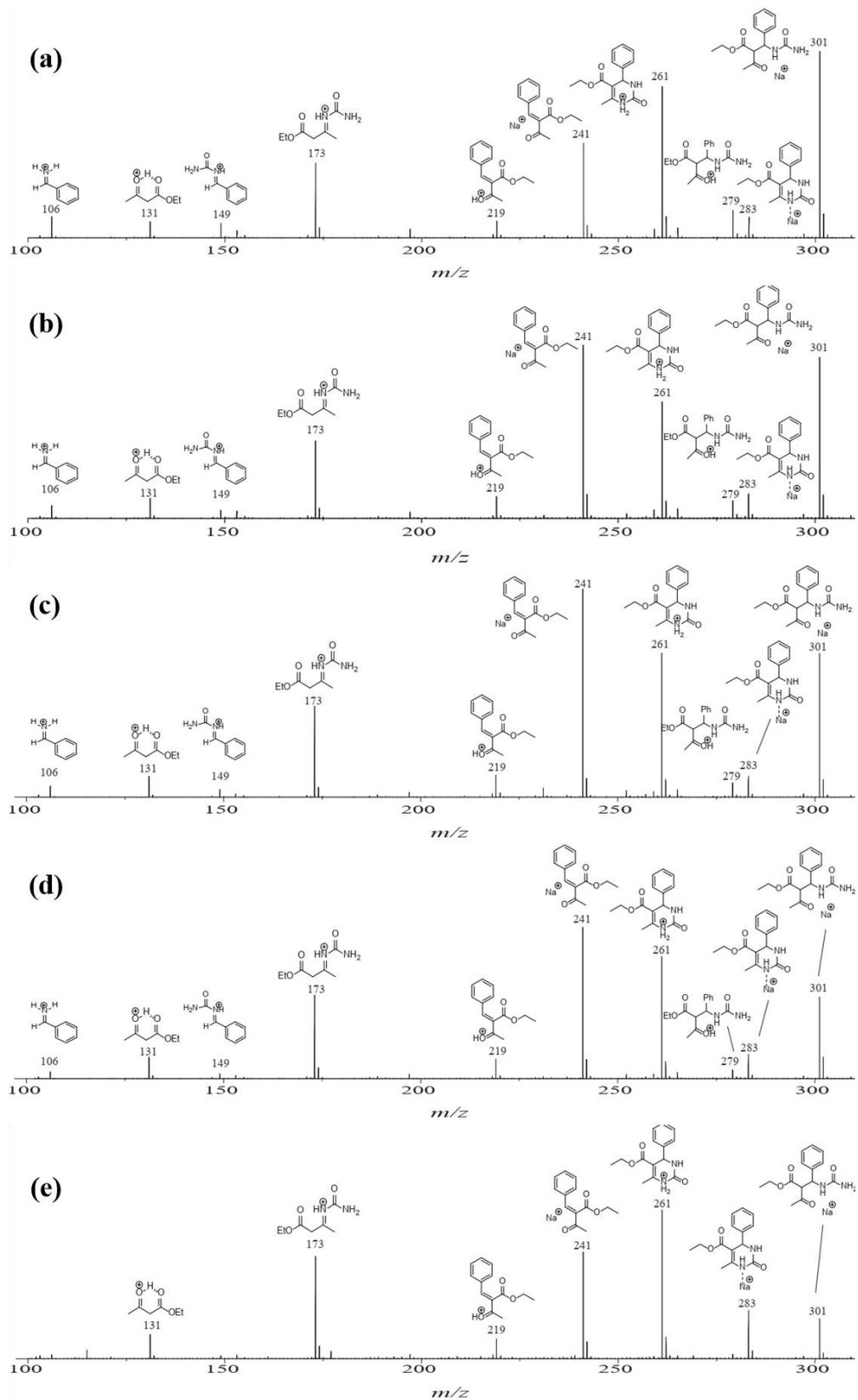


Figura 30. Monitoramento da reação de Biginelli através da ESI-MS. (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90min, and (e) 120 min. Catalisador: 0,15Fe/TiO₂. Reação em batelada.

4.4. Caracterização do aduto de Biginelli:

6-metil-4-fenil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato

Caracterização

Sólido branco. Ponto de fusão da literatura⁸³: 213-214 °C. Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 214-216 °C.

FT- IR (KBr, cm^{-1}): 3252, 3109, 2972, 1728, 1689, 1645, 1468, 1230, 1097, 778. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm): 9.22 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.29 - 7.18 (m, 5H), 5.14 (s, 1H), 3.97 (q, 2H, $J = 6.8$ Hz), 2.24 (s, 3H), 1.07 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz) ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ ppm): 165.7, 152.6, 148.8, 145.3, 128.8, 127.7, 126.7, 99.7, 59.6, 54.4, 18.2, 14.5

Conclusões & Perspectivas

CONCLUSÕES

A utilização da técnica de ES para a produção de fibras a base de titânia mostrou-se muito eficiente. O sistema de ES montado e utilizado é simples, prático, de baixo custo e efetivo.

A difração de raios X dos pós ajudou a confirmar que as fibras se encontram na fase cristalina rutilo e que o tratamento térmico foi eficiente.

A análise termogravimétrica demonstrou a estabilidade termodinâmica das nanofibras. A análise térmica diferencial evidenciou os eventos térmicos ocorridos nas NFs ao sofrerem o tratamento térmico.

A microscopia eletrônica de transmissão permitiu analisar a morfologia das fibras, revelando o tamanho médio das NPs de $0,12\text{Cd}/\text{TiO}_2$ de, aproximadamente, 13 nm. Através da técnica também foi possível mostrar que a distância interplanar de 0,32 nm das NPs de $0,12\text{Cd}/\text{TiO}_2$ é referente ao plano (110) característico da fase cristalina rutilo, ajudando a embasar o resultado da difratometria.

Os espectros de EDS comprovaram que a dopagem das fibras de titânia com cádmio, cobre e ferro foram efetivas. A técnica de WDS quantificou o teor das dopagens nas fibras: $0,12\text{Cd}/\text{TiO}_2$ possui 2,61% de cádmio; $0,13\text{Cu}/\text{TiO}_2$ possui 3,35% de cobre; e $0,15\text{Fe}/\text{TiO}_2$ possui 1,57% de ferro na estrutura.

O sistema catalítico desenvolvido e adotado para as sínteses do aduto de Biginelli comprovou sua eficiência quando se realizou sínteses em batelada (89 – 98% de rendimento) e via microondas (84 – 95% de rendimento), para todos os catalisadores adotados.

O estudo mecanístico revelou que o mecanismo do imínio é favorecido utilizando os sistemas catalíticos adotados.

PERSPECTIVAS

Realizar alguns estudos relacionados com os parâmetros de solução ou de processo utilizados no sistema de eletrofiação: voltagem aplicada, distância de trabalho, velocidade de injeção.

Dopar as fibras com outros metais. A mudança do metal pode acarretar em mudanças estruturais e físico-químicas, e conseqüentemente, alterar a atividade catalítica das fibras.

Seria interessante realizar a variação dos substratos para a reação de Biginelli, aumentando o espectro de produtos desejáveis.

Realizar reações de reciclo, após uma separação eficaz dos catalisadores.

Verificar o mecanismo reacional das reações realizadas com auxílio do microondas.

Um sistema de fluxo contínuo poderia ser adotado. Na realidade, no decorrer do presente trabalho, houve a tentativa da utilização de um sistema em fluxo, mas sem sucesso quanto aos resultados esperados, sendo necessárias mudanças em alguns parâmetros e detalhes do sistema.

CAPÍTULO 2:

Catalisadores para a abertura de epóxido de ésteres de ácidos graxos

Introdução e Revisão Bibliográfica

INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A evolução humana está estreitamente vinculada a “energia”. O ser humano buscou acumular conhecimento acerca de como o meio ambiente poderia fornecê-la de forma útil, passando então a desfrutar de seus benefícios e potencialidades. Com o passar do tempo, a sociedade adquiriu poderes provenientes da natureza, crescendo gradualmente suas influências e, conseqüentemente, responsabilidades sobre a mesma, necessitando preservar o meio ambiente para continuar sua evolução de uma forma ambientalmente saudável. A proteção do meio ambiente é uma questão de grande importância e uma das prioridades do século XXI.⁸⁴

A sociedade moderna tem cada vez mais se preocupado com questões energéticas, sustentáveis e ambientais. Neste sentido, a procura por fontes alternativas de energia tem sido bastante impulsionada, assim como incentivos no desenvolvimento de pesquisas de novas tecnologias que possam substituir os combustíveis fósseis.

Embora incipiente, a implantação de fontes renováveis nas matrizes energéticas já é uma realidade em diversos países. O aumento do consumo energético aliado à progressiva pressão ambiental e econômica são considerados os principais fatores que influenciam o fomento à produção e à utilização de tais fontes.⁸⁵ No cenário nacional, pode-se citar o estímulo à substituição do diesel (oriundo do petróleo, um combustível fóssil) pelo biodiesel, através da implantação, em 2004, do Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB): “programa interministerial do Governo Federal, criado em 2004, que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda”.⁸⁶ Então, além da ideia da implementação de uma energia limpa e sustentável, os combustíveis renováveis poderiam auxiliar os países produtores reduzirem sua dependência (principalmente econômica) quanto ao petróleo e seus derivados, concomitantemente incentivando a produção agrícola.⁸⁵

Uma rota bem interessante para a obtenção de produtos industriais utilizando matéria-prima de fonte renovável é a modificação química de óleos vegetais. A epoxidação, nesse sentido, é considerada uma promissora reação para a indústria oleoquímica e uma interessante plataforma para o desenvolvimento de biolubrificantes, plastificantes, revestimentos, entre outros produtos.^{84,87} Além disso, algumas modificações na estrutura química dos óleos

vegetais epoxidados, como a abertura do anel oxirano, podem resultar em melhoria em propriedades como viscosidade, estabilidade oxidativa e térmica, fluxo a baixa temperatura.⁸⁸

A utilização de catalisadores heterogêneos para epoxidação de óleos vegetais e posterior abertura de anel oxirano já vem sendo relatada na literatura. Somidi e colaboradores⁸⁷ reportaram a eficiente utilização de um sistema com dióxido de estanho (SnO₂) sulfatado como catalisador heterogêneo para a epoxidação de óleo de canola, alcançando a conversão de 100% em 6 h reacionais.

A catálise heterogênea apresenta algumas vantagens “ambientais” como a, separação, recuperação e reutilização do catalisador: fato também elucidado por Somidi e colaboradores⁸⁷, uma vez que o sistema possibilitou quatro ciclos catalíticos com ótimas conversões do primeiro (100%) ao quarto ciclo (86%).⁸⁹

O presente capítulo irá apresentar a utilização de óxido de grafeno (GO) e do nanocompósito de óxido de grafeno e óxido de zinco (GO/ZnO) como catalisadores heterogêneos para a abertura do anel de epóxido de óleo de soja epoxidado de ésteres metílicos de ácidos graxos. No primeiro momento será realizada uma revisão bibliográfica, com posterior caracterização dos catalisadores e produtos finais.

1.1. Utilização de Óxido de Grafeno (GO) e Nanocompósito Óxido de Grafeno/Óxido de Zinco (GO/ZnO)

No mundo atual, as pesquisas tecnológicas e científicas voltadas para os ramos da ciência da vida, meio ambiente e energia, enfrentam alguns desafios com a funcionalidade, o desempenho e a durabilidade dos principais materiais. Desafios ambientais e energéticos impulsionam as pesquisas voltadas em recursos limpos, sustentáveis, renováveis e ecologicamente corretos para produzir novos materiais funcionais. Tem sido reconhecido que materiais avançados, como nanomateriais a base de carbono (carbono ativo (negro de fumo), nanotubos e nanofibras de carbono, grafeno, entre outros), desempenham papel importante na tentativa de tentar superar as principais dificuldades e realizar avanços tecnológicos e aplicações práticas.^{90,91}

Pode-se dizer que o carbono, por ser o quarto elemento mais comum no universo (atrás do hidrogênio, hélio e oxigênio) e encontrando em abundância na crosta terrestre em suas três formas elementares (carvão, grafite e diamante), constituiu o alicerce fundamental da vida.⁹² Materiais a base de carbono são produzidos e utilizados há mais de 3000 anos. Porém, desde a aparição dos fulerenos no mundo científico, em 1980, é que a ciência dos materiais e a engenharia relacionada aos materiais de carbono tornou-se área de grande relevância.⁹¹

Um típico material a base de carbono é o grafeno, definido, em 1995, pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês, *International Union for Pure and Applied Chemistry*) como “uma estrutura de grafite em monocamada de carbono, descrevendo sua natureza como uma analogia com um hidrocarboneto policíclico de tamanho quase infinito”.⁹³ Tal material tem se mostrado muito promissor em diversas aplicações, como em células combustíveis, armazenamento e conversão de energia, materiais ópticos, sensores e biosensores, células solares, catálise heterogênea, fotocatalise entre outros, como evidenciado na Figura 31, que mostra o número de publicações envolvendo grafeno nos últimos vinte anos.⁹⁴ Excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, a alta solubilidade, elevada área superficial ($\sim 2620 \text{ m}^2/\text{g}$), elevado módulo de Young ($\sim 1 \text{ TPa}$) e o fato de não haver obstáculos para a transferência de massa para substratos que atingem a superfície de grafeno, fazem desse material uma ótima alternativa como catalisador.⁹⁵⁻⁹⁷

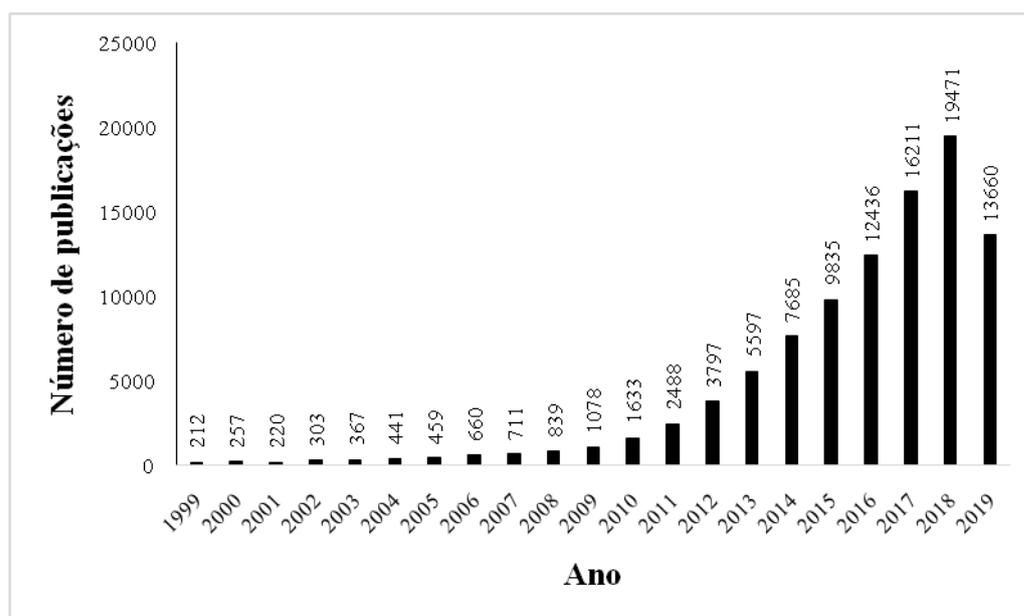


Figura 31. Número de publicações nos últimos anos envolvendo grafeno. Pesquisa realizada no *Web of Science (ClarivateAnalytics)*, no dia 27 de março de 2019, utilizando o termo “graphene”)

Excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, a alta solubilidade, elevada área superficial ($\sim 2620 \text{ m}^2/\text{g}$), elevado módulo de Young ($\sim 1 \text{ TPa}$) e o fato de não haver obstáculos para a transferência de massa para substratos que atingem a superfície de grafeno, fazem desse material uma ótima alternativa como catalisador.⁹⁵⁻⁹⁷

O grafeno, por ser uma membrana robusta e flexível, oferece inúmeras possibilidades para modificação ou funcionalização da sua espinha dorsal de carbonos.⁹⁶ Sua estrutura bidimensional é constituída de uma monocamada de carbonos com hibridização sp^2 . Nanofolhas de grafeno em monocamada foram obtidas pela primeira vez por esfoliação mecânica do “*bulk*” de grafite, através do método “fita adesiva” (“*Scotch-tape method*”) e por deposição de vapor químico epitaxial.⁹⁸

O óxido de grafeno (GO) pode ser sintetizado através da oxidação do pó de grafite lamelar natural. Em 1859, Brodie determinou pela primeira vez a síntese de GO, adicionando uma porção de clorato de potássio em uma suspensão de grafite em ácido nítrico. Em 1898, Staudenmaier conseguiu melhorar tal protocolo através de uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico, seguido de gradual adição de clorato à mistura reacional, produzindo GO altamente oxidado. Em 1958, Hummers relatou um método alternativo para a síntese do GO, utilizando em seu protocolo permanganato de potássio (KMnO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Dessa maneira, o GO produzido poderia ser utilizado na preparação de grande filmes grafíticos.⁹⁷⁻⁹⁹

A Figura 32(a) mostra a estrutura de uma monocamada de grafeno e a Figura 32(b) mostra a estrutura do GO. Folha/lâmina de GO pode ser considerada como a combinação de grupos funcionais (C-O; C=O; O-H) suportados em uma monocamada de grafeno, resultando modificações de algumas propriedades do GO: o processo de oxidação ocasiona defeitos estruturais que afetam as propriedades físicas do GO; e a presença de grupos funcionais contendo oxigênio torna o GO altamente hidrofílico, podendo ser disperso em vários solventes, tal como a água.⁹⁷

Figura 32. Estrutura esquemática de (a) monocamada de carbono e (b) óxido de grafeno. Adaptado da referência 94.

Óxido de grafeno e alguns materiais correlatos como alguns compósitos de carbono com óxidos metálicos tem atraído bastante a atenção na pesquisa científica, uma vez que seus efeitos sinérgicos resultantes dessa combinação podem apresentar melhorias no efeito catalítico frente à resultados dos óxidos metálicos individualmente. Sakthivel e colaboradores¹⁰⁰ relataram, recentemente, o aumento da capacidade de absorção e a remoção de espécies arsênicas em ampla faixa de temperatura e pH, através da eficiente utilização de um compósito de GO e óxido de cério, mostrando que o material representa uma potencial solução para a remoção de contaminação arsênica da água potável.

A alternativa utilizada no presente trabalho é a síntese de um nanocompósito de GO com óxido de zinco. O óxido de zinco, particularmente, apresenta características interessantes: forte poder oxidante, ausência de toxicidade natural, estável, reusável, comercialmente disponível com baixo custo e habilidade catalítica em meios ácido e básico.¹⁰¹

Anirudhan e colaboradores¹⁰⁰ propuseram a utilização de um nanocompósito de GO incorporado em celulose e óxido de zinco (ZnO-GO/celulose) para a remoção do antibiótico ciproflaxina (considerado um contaminante farmacêutico/veterinário de águas residuais) e, subsequente, degradação fotoquímica na luz visível da ciproflaxina absorvida. No artigo os autores descreveram que o GO já vinha sendo utilizado como agente de reforço para a síntese de nanocompósitos com diferentes polímeros para a remoção de alguns poluentes de efluentes. Além disso, relatam que, apesar de o GO apresentar um *band gap* em torno de 1,79 eV, podendo atuar como um fotocatalisador semiconductor do tipo-p, sua atividade fotocatalítica não se encontra na faixa do visível. Já o ZnO, com *band gap* em torno de 3,37

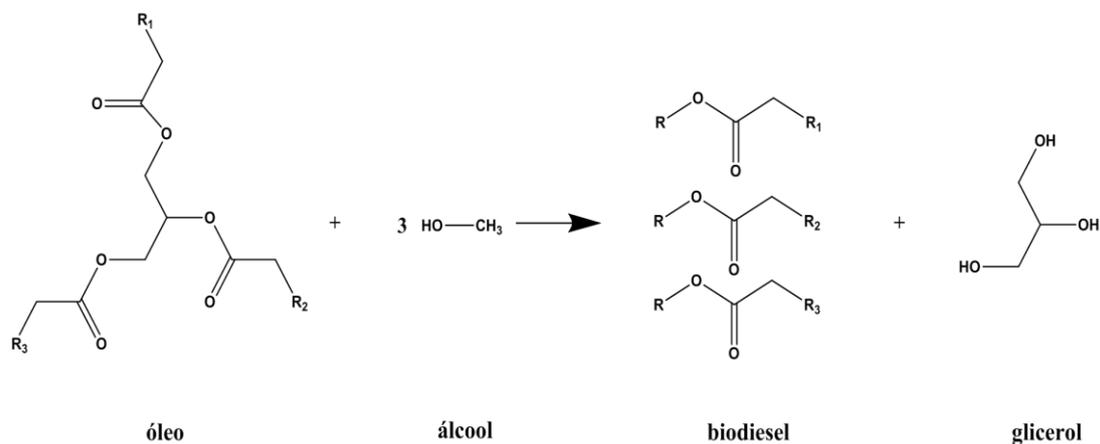
eV, resulta numa melhoria das propriedades fotocatalíticas. Logo, ao dopar o GO com o ZnO, o band gap será ajustado na faixa de 2,1 – 2,9 eV e, dessa maneira, o processo fotocatalítico ocorre na faixa do visível. Então, concluem que a introdução do GO/ZnO na nanocelulose aumenta a área superficial, a porosidade e a natureza amorfa do nanocompósito, aumentando assim a eficiência da adsorção e a degradação do antibiótico na região do visível.¹⁰²

Entretanto, a intenção do presente trabalho é unir propriedades e características do GO e do ZnO para utilizar o material híbrido como catalisador para a reação de abertura de anel de óleo de soja epoxidado, como será abordado a seguir. Porém, antes é necessário fazer uma breve introdução sobre as reações de epoxidação e de abertura de anel de epóxido.

1.2. Reações de Epoxidação e Abertura de Anel Epóxido

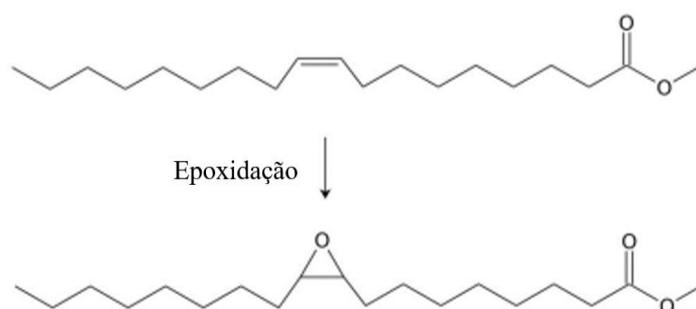
Atualmente há uma forte tendência em substituir combustíveis e lubrificantes não biodegradáveis por produtos ambientalmente seguros, ocasionando um crescimento em pesquisas envolvendo a produção de óleos lubrificantes naturais derivados da biomassa. Tais óleos, denominados biolubrificantes, já revelaram possuírem benefícios de desempenho (frente aos lubrificantes comuns), incluindo melhor lubrificação, maior ponto de fulgor, menor volatilidade, maiores índices de viscosidade, maior estabilidade ao cisalhamento, entre outras. Além disso, apresentam características ambientais desejáveis como a renovabilidade, baixa toxicidade e boa degradabilidade para a utilização em muitas aplicações. Muitos óleos vegetais (girassol, coco e palma, por exemplo) já vêm sendo pesquisados para a produção de biolubrificantes, podendo ser obtidos através da reação de transesterificação.^{88,103}

A transesterificação é um termo utilizado para expressar uma importante reação orgânica onde um éster é transformado em outro éster através de um intercâmbio do grupamento alquila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Na transesterificação de óleos vegetais um triglicerídeo reage com um álcool, sendo conduzida na presença de um catalisador ácido ou básico (homo ou heterogêneo), gerando uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol.^{104–107} O Esquema 7 representa a reação geral de transesterificação do óleo de soja com metanol produzindo biodiesel e glicerol como subproduto, adaptado de um artigo em que Ruschel e colaboradores¹⁰⁸ descrevem a otimização do processo de transesterificação.



Esquema 7. Reação de transesterificação do óleo de soja com etanol produzindo biodiesel e glicerol como subproduto. Adaptado da referência 105.

Uma maneira de modificar ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) produzidos por transesterificação de óleos vegetais é através da reação de epoxidação. O termo epóxido pode ser definido como éster cíclico que contém três elementos no anel epóxido (ou anel oxarano).¹⁰⁴ A epoxidação tem um importante papel na funcionalização dos derivados de ácidos graxos onde as duplas ligações contidas são usadas como sítios ativos e podem ser funcionalizadas. Ou seja, epoxidação envolve a remoção da dupla ligação entre dois carbonos através de um átomo de oxigênio, resultando num grupo funcional epóxido (anel de três átomos composto por dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio) (Esquema 8).^{88,109}



Esquema 8. Reação de epoxidação do oleato de metila.

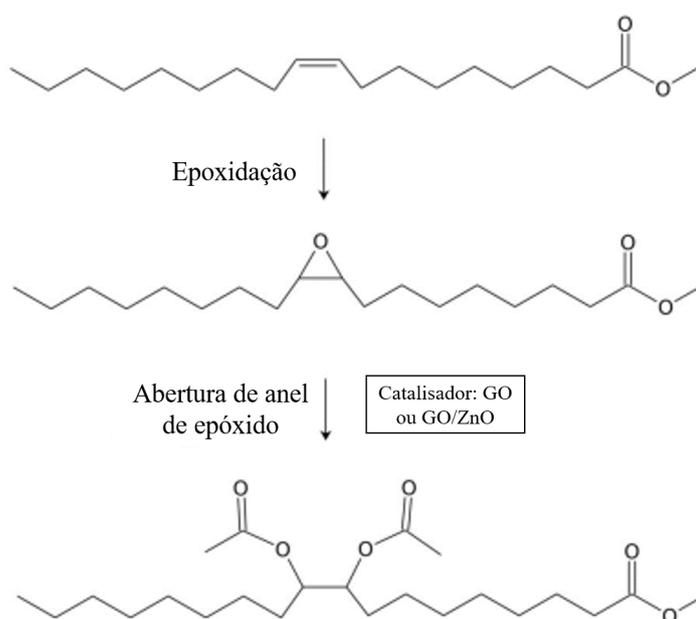
A utilização de óleo vegetal epoxidado tornou-se mais comum nos últimos anos.¹⁰⁴ Ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), produzidos por distintas fontes vegetais (soja, girassol, palma, por exemplo) tem sido utilizado como biolubrificantes e biocombustível (no caso, biodiesel, para substituir parcial ou totalmente o combustível diesel).¹⁰⁸ Porém, as

insaturações presentes fornecem uma limitação ao uso direto dos óleos vegetais e EMAG como biolubrificantes eficazes, devido a baixa estabilidade termooxidativa.

A epoxidação do EMAG pode representar uma alternativa para melhorar essas indesejáveis características, e alguns pesquisadores relatam que modificações químicas em sítios ativos presentes nos óleos como em grupos acila ($C=O$) e nas duplas ligações ($C=C$) representam um alternativa promissora para melhorar essas limitações indesejáveis.¹⁰³

A primeira etapa de transformação, posterior à epoxidação do óleo vegetal, é a reação de abertura do anel oxirano, seguida de uma etapa de acilação. A abertura do anel é desejável para que propriedades de fluxo a frio indesejáveis sejam superadas.⁸⁹ Mcnutt e colaboradores⁸⁶ relatam que a abertura de anel de epóxido, esterificação e/ou acetilação alcançam interessantes resultados: melhorias no índice de viscosidade, nas propriedades de fluxo a frio, nas estabilidades térmica e oxidativa; diminuição dos coeficientes de atrito; beneficiamento das características de lubricidade dos óleos.

Nessa conjuntura, será relatado a promissora utilização dos catalisadores, relativamente ácidos, GO e nanocompósito GO/ZnO na abertura de anel de epóxido do éster metílico de ácido graxo (EMAG) de óleo de soja epoxidado. O Esquema 9 ilustra, resumidamente, as etapas envolvidas.



Esquema 9. Demonstração das etapas de epoxidação do EMAG de soja e posterior abertura do anel oxirano do EMAG de soja epoxidado, utilizando os catalisadores GO e GO/ZnO.

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Sintetizar e caracterizar o GO e o nanocompósito GO/ZnO para posterior utilização dos materiais como catalisadores heterogêneos da reação de abertura de anel de epóxido de EMAG de óleo de soja epoxidado.

2.2. Objetivos específicos

- Síntese de GO e GO/ZnO.
- Caracterização dos catalisadores: DRX de pós; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).
- Otimização do sistema catalítico e utilização dos catalisadores nas reações de abertura de anel de EMAG de soja epoxidado.
- Caracterização do EMAG através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H^1 RMN).
- Estudo do reciclo dos catalisadores.

Parte Experimental

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes utilizados:

- Grafite sintético em pó (Sigma Aldrich)
- Óxido de zinco (ZnO) (Sigma Aldrich)
- Sulfato de magnésio anidro (MgSO₄) (Sigma Aldrich)
- Alumina básica (Sigma Aldrich)
- Permanganato de potássio (KMnO₄) (Merck)
- Ácido sulfúrico 98% (H₂SO₄) (Vetec)
- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (Vetec)
- Cloreto de zinco (ZnCl₂) (Vetec)
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec)
- Anidrido acético (AA) (Vetec)
- Etanol PA (Vetec)
- Metanol PA (Cromaline)
- Hidróxido de potássio (KOH) (Synth)
- Bicarbonato de sódio (NaHCO₃) (Synth)
- Ácido fórmico 85% (HCOOH) (Dinâmica)
- Gás nitrogênio (N₂) (White Martins)
- Clorofórmio deuterado (CDCl₃) (Sigma-Aldrich)

3.2. Síntese dos Catalisadores:

3.2.1. Óxido de Grafeno (GO)

O GO foi sintetizado utilizando o método de Hummers modificado:^{99,110} em um banho de gelo, o grafite em pó (2,0 g) e H₂SO₄ (46 mL) são agitados vigorosamente em um agitador mecânico. KMnO₄ (6 g) é adicionado lentamente à mistura e a agitação é realizada durante 30 min. 50 mL de água são adicionados e a mistura é agitada. Por fim, 300 mL são adicionados, seguida de uma adição lenta de 10 mL de H₂O₂. A dispersão obtida é centrifugada durante 15 min em uma velocidade de 600 rpm e lavada repetidas vezes com água destilada para remover o sal remanescente até atingir o pH 7. Então, é lavada com etanol e seca a temperatura ambiente.

3.2.2. Nanocompósito GO/ZnO

O nanocompósito GO/ZnO foi sintetizado com base no método relatado por Li e colaboradores¹¹¹: O GO (0,1 g) foi disperso, com a utilização de um equipamento ultrassom, em 40 mL de água destilada. Após, ZnCl₂ (1 mmol, 0,1364 g) e NaOH (10,0 mmol, 0,4000 g) foram dissolvidos na suspensão de GO. Em um reator a mistura foi agitada durante 6 h na temperatura de 90 °C, e depois resfriada até a temperatura ambiente. Por fim, o compósito foi filtrado, lavado com água e etanol, e seco a temperatura ambiente durante 24 h.

3.3. Abertura de Anel de Epóxido

3.3.1. Transesterificação do óleo de soja

Baseado em relatos apresentados na literatura, utilizou-se a transesterificação para obter o EMAG de óleo de soja.^{112,113} A razão mássica utilizada de óleo de soja:MeOH:KOH foi de 6,42:57,5:1, dissolvendo completamente, em um reator, o KOH em MeOH, sob agitação magnética e atmosfera de N₂. Então, o óleo de soja seco foi colocado no reator e a solução foi mantida em agitação no período de 3 h (temperatura ambiente) e o produto foi lavado repetidas vezes com água destilada. Após, o produto foi seco, sob vácuo, com MgSO₄

anidro, filtrado sob atmosfera de N₂ em uma coluna de alumina básica. Finalmente, o produto foi armazenado na temperatura de 0 °C (para prevenir a oxidação das insaturações), para, posteriormente, ser epoxidado.

3.3.2. Reação de epoxidação do biodiesel de soja

Para a reação de epoxidação, o óleo de soja foi misturado com o H₂O₂ (cerca de 30 g) em um sistema de refluxo, na temperatura de 60 °C, e o ácido fórmico foi adicionado lentamente à reação, na razão mássica óleo de soja:ácido fórmico:H₂O₂ de 1,42:1,92:1,88. Então aumentou-se a temperatura para 80 °C, refluxando por 5 h. Após o resfriamento, o sistema foi lavado com água destilada repetidas vezes, seco sob vácuo com o MgSO₄ anidro e filtrado sob atmosfera de N₂ em uma coluna de alumina básica. Então, o EMAG de óleo de soja epoxidado foi armazenado na temperatura de 0 °C, para, após, ser utilizado na reação de abertura de anel de epóxido (anel oxirano).¹¹⁴

3.3.3. Abertura de anel epóxido

Após a epoxidação do EMAG, foi realizada uma reação de acetilação para a abertura do anel oxirano: em um tubo Schlenk o EMAG epoxidado (1,0 g), o anidrido acético (1,0 g) e diferentes quantidades de catalisadores (GO, GO/ZnO e ZnO) foram misturados e agitados, a 120 °C, durante dois distintos tempos reacionais (12 e 24 h). O EMAG modificado foi lavado com etanol e centrifugado (600 rpm, durante 15 minutos), para então, ser seco sob vácuo durante 24 h.

Para o estudo do reciclo catalítico dos catalisadores GO e GO/ZnO nas reações de abertura de anel oxirano, foram realizados três ciclos para cada catalisador, nas condições otimizadas. Para isso, os catalisadores foram lavados com água destilada e secos a 50 °C para serem reutilizados na reação.

3.4. Difractometria de Raios X de Pó (DRX)

A coleta dos dados das análises por difração de raios X de pó dos materiais foi realizada em um difratômetro para amostras pulverizadas contendo tubo de raios X de cobre e

monocromador de grafite, da marca Rigaku, modelo *Miniflex* 300. As condições das análises foram: $2\theta = 5$ a 90° ; incremento (*step*) = 0,01; e velocidade = $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$. Tal análise foi realizada para avaliar a fase cristalina do material e verificar o efeito da calcinação.⁶³

3.5. Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram obtidos utilizando o espectrômetro VARIAN 640 equipado com detector TADLaTGS, usando suporte para análises via refletância total atenuada (ATR), resolução espectral de 2 cm^{-1} , na região de 4000 a 600 cm^{-1} , 16 varreduras.

3.6. Análise Termogravimétrica (TG / DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento DTG-60H “Simultaneous DTA-TGApparatus” da Shimadzu. As condições utilizadas foram: atmosfera de N_2 ultra puro (fluxo de 30 mL min^{-1}); taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; em um intervalo de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente) até $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização morfológica nanoestrutural das amostras foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram registradas em um microscópio JEOL modelo JEM1011 operando em uma voltagem de aceleração de 200 kV . As soluções aquosas dos materiais a serem analisados foram depositadas em uma tela de cobre revestida com carbono de 400 malhas (Ted PellaInc- USA) e secas a temperatura ambiente.

3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-6610, operando a 15 kV . As amostras foram preparadas por deposição

em porta-amostras de alumínio, seguido por revestimento de carbono e posterior revestimento com partículas de ouro (20 nm aproximadamente) a 5 mA.

3.9. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) e foram registrados em espectrômetro da Bruker, modelo Magneto Ascend 600 (MHz) Console Avance III HD, utilizando CDCl_3 como solvente.

Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos catalisadores GO e GO/ZnO

Os catalisadores foram preparados utilizando o método de Hummers e, posteriormente, caracterizados através de algumas técnicas de interesse:

4.1.1. Difração de Raios X de pó

A técnica de DRX-pós foi utilizada para avaliar a oxidação do grafite a grafeno utilizando o método de Hummers modificado. Os difratogramas da Figura 33 mostram que depois da oxidação os picos de difração do grafite, em $2\theta = 26,6^\circ$ ($d_{hkl} = 002$) e $2\theta = 54,4^\circ$ ($d_{hkl} = 004$), desapareceram. Também, é evidenciado um pico largo e característico para o GO em $2\theta = 13,1^\circ$ ($d_{hkl} = 001$). A ausência dos picos característicos do grafite comprovam a formação do GO.¹¹⁰ Além disso, a introdução de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do grafite induziu, utilizando a Lei de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$), a uma distância interplanar característica do grafeno de, aproximadamente, $6,75 \text{ \AA}$, estando muito acima do grafite ($3,35 \text{ \AA}$), como descrito na literatura.^{115,116} Para o nanocompósito GO/ZnO foram observados os picos característicos da fase wurtzita do ZnO hexagonal, como também o pico característico do GO em $2\theta = 13,1^\circ$ ($d_{hkl} = 001$), comprovando que o nanocompósito GO/ZnO foi obtido com êxito.¹¹⁷

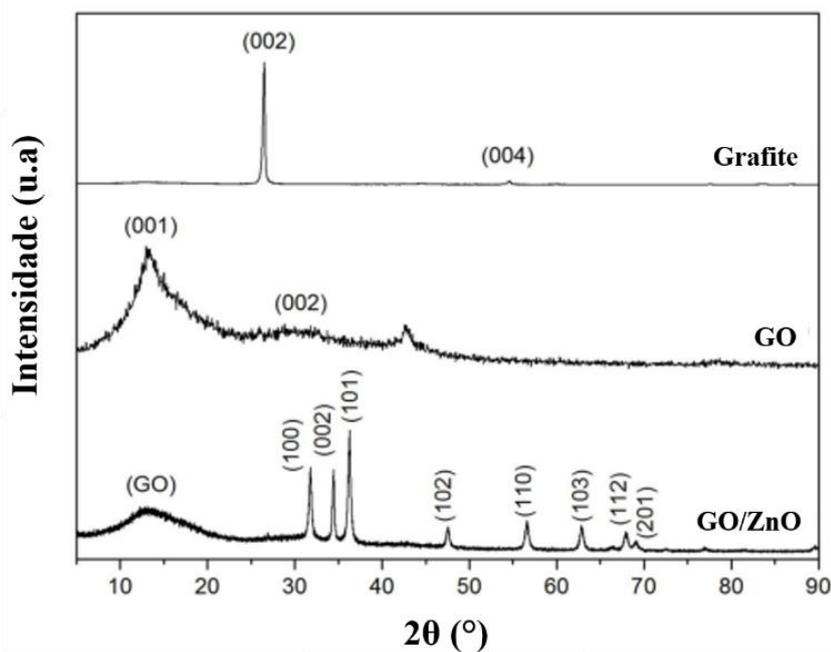


Figura 33. Difratogramas característicos do grafite, do GO e do nanocompósito GO/ZnO.

4.1.2. Análises térmicas: TG e DTA

Através das análises termogravimétricas dos materiais, pôde ser evidenciada a estabilidade térmica do GO (Figura 34(a)) e do GO/ZnO (Figura 34(b)). Entre 100 °C e 300 °C ocorre a maior taxa de perda de massa, indicando a liberação, durante a pirólise, de CO, CO₂ e vapores dos grupos funcionais mais lábeis. Para o nanocompósito GO/ZnO isso fica evidente através da análise térmica diferencial (DTA), uma vez que sua curva apresenta uma perda exotérmica referente à liberação de CO, CO₂ e vapores devido à presença de GO no material. A perda de massa continua até 500 °C, fato que pode estar associado à decomposição de Zn(OH)₂ remanescente.¹¹⁸ Acima de 700 °C, a curva do DTA no GO/ZnO demonstra um pico endotérmico que pode estar relacionado com redução e sublimação do Zn

119,120

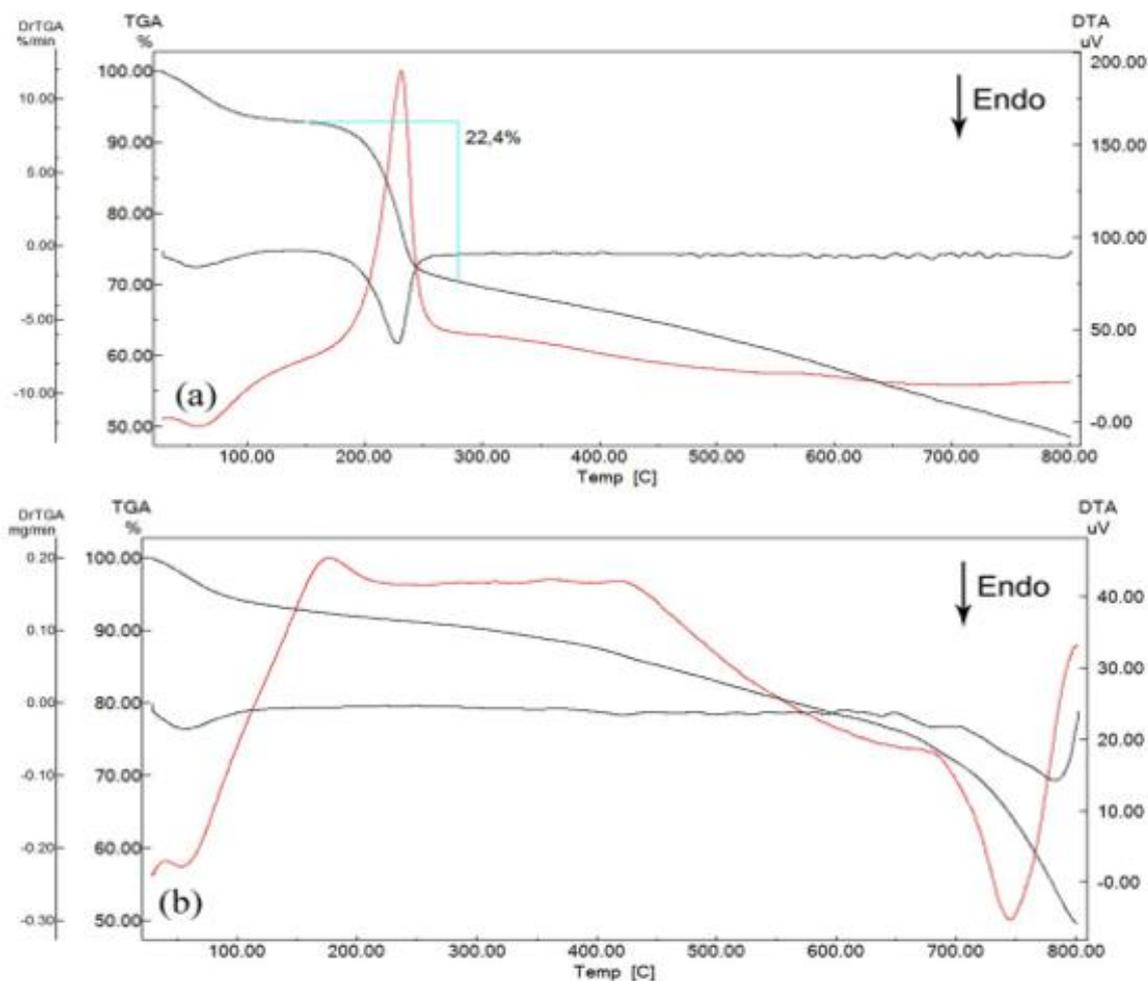


Figura 34. Curvas termogravimétricas: (a) GO e (b) GO/ZnO.

4.1.3. Microscopias eletrônicas: MEV e MET

Com o objetivo de avaliar a morfologia e a estrutura do GO e do GO/ZnO, foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV e MET, respectivamente) dos materiais. Nas imagens da Figura 36 pode-se observar a estrutura do GO (Figura 35(a)), onde aparecem as finas camadas das folhas de grafeno dispostas como ondas ou rugas na superfície, enquanto que para o nanocompósito GO/ZnO (Figura 35(b)) observa-se a presença de pequenas partículas de ZnO depositadas entre as superfícies das folhas de GO. As imagens de MET corroboram com essa avaliação (Figura 36).

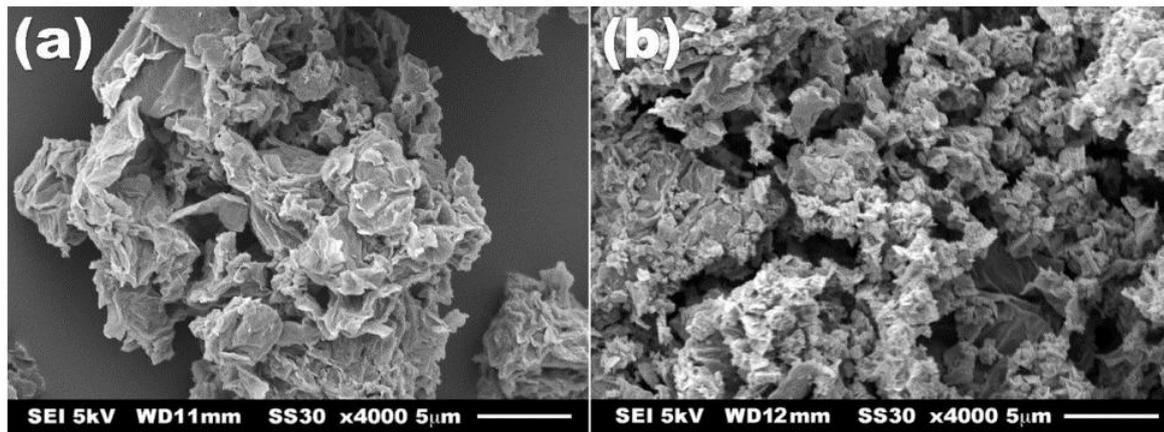


Figura 35. Imagens da MEV: (a) GO e (b) nanocompósito GO/ZnO

Através das imagens da MET apresentadas na Figura 36 foi possível identificar os filmes finos de GO (Figura 36(a)) e as nanopartículas de ZnO presentes no nanocompósito GO/ZnO (setas da Figura 36(b) indicam o ZnO). A Figura 36(c) mostra que “nanoagulhas” de ZnO, de cerca de 20 nm de diâmetro, encontram-se agregadas às folhas de GO (localizadas principalmente nas bordas das folhas). A Figura 36(d) mostra que a distância interplanar do ZnO é de cerca de 0,272nm, estando de acordo e corroborando com o resultado do DRX-pós, que evidenciou a distância interplanar de aproximadamente 0,25 nm, usando a Lei de Bragg ($2d \sin \theta = n \lambda$) em $2\theta = 36.31^\circ$ ($d_{hkl} = 101$).

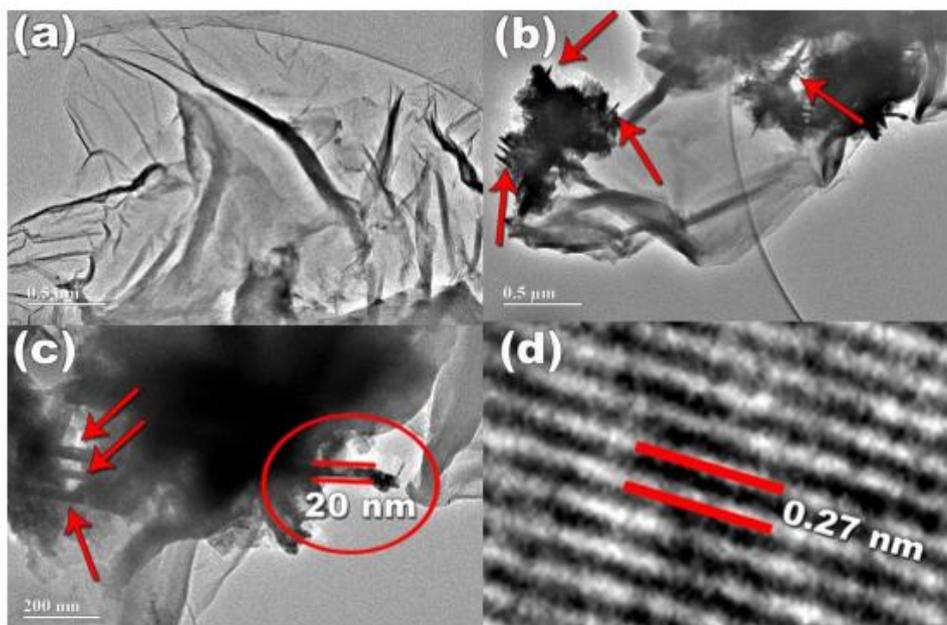


Figura 36. Imagens da MET: (a) GO; (b) GO/ZnO; (c) Nanoagulhas de ZnO indicadas pelas setas vermelhas; (d) Distância interplanar das nanopartículas de ZnO.

4.2. Performance Catalítica

O EMAG de óleo soja (biodiesel de soja) e o EMAG de óleo de soja epoxidado (biodiesel de soja epoxidado) foram analisados por espectroscopias de FT-IR e de ^1H RMN. A Figura 37 mostra a análise espectroscópica de FT-IR, na qual registra a principal característica do EMAG de óleo soja: presença de uma banda de absorção com estiramento em 3010 cm^{-1} , atribuída ao carbono sp^2 do grupamento C-H.^{113,121} Tal banda desaparece após a epoxidação, assim como surge uma banda em torno de $823\text{-}842\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento C-O presente no anel oxirano do grupo epóxi.^{89,121}

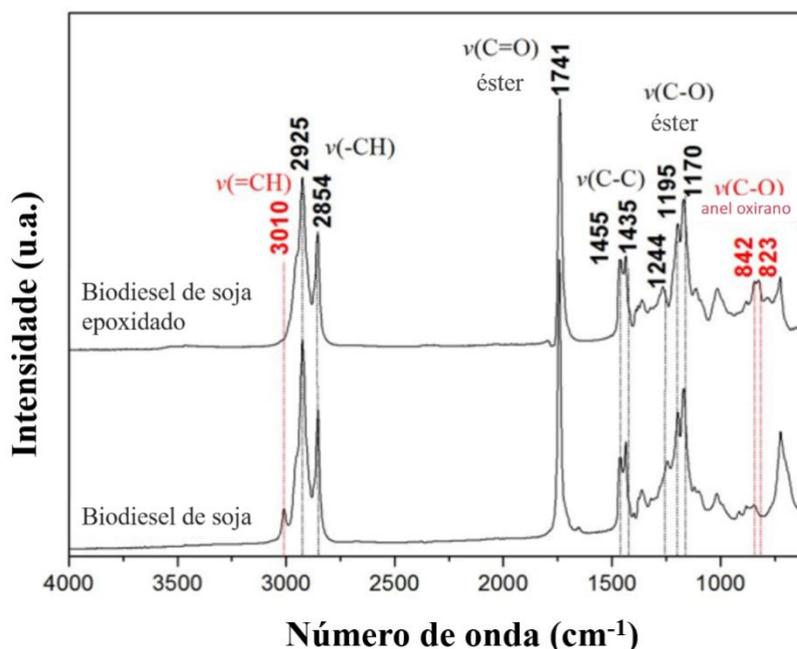


Figura 37. Espectro de FTIR do EMAG de soja e do EMAG de soja epoxidado.

Ao analisar a Figura 38 nota-se a presença de picos característicos, no espectro do ^1H RMN do biodiesel de soja, com deslocamento na região de $5,2 - 5,6\text{ ppm}$ (identificado na figura como Y), atribuídos aos hidrogênios olefínicos (multipletos). Tais picos desaparecem no espectro do óleo de soja epoxidado, indicando o desaparecimento da ligação dupla.⁸⁹ Simultaneamente, surgem os sinais do hidrogênio do anel de epóxido (oxirano), entre $2,8\text{-}3,2\text{ ppm}$ (Z, na Figura 38).¹²¹

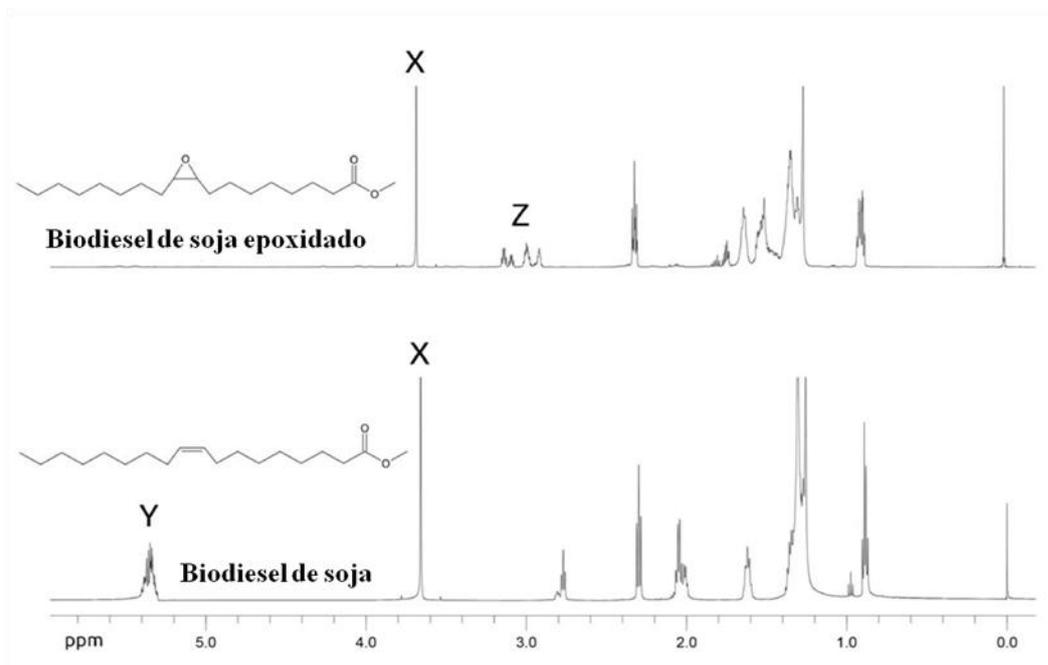


Figura 38. Espectro de ^1H RMN do EMAG de soja e do EMAG de soja epoxidado.

O cálculo da conversão do EMAG de soja para o EMAG de soja epoxidado (ou seja, das insaturações do biodiesel) foi realizado a partir dos espectros de ^1H RMN. Foi realizada a integração dos picos, sendo calibrada na área referente ao pico de deslocamento 3,6 ppm (X na Figura 38). Tal pico foi utilizado como padrão interno, pois não se altera entre as reações, uma vez que corresponde ao deslocamento dos hidrogênios do grupo metila da função éster ($-\text{OCH}_3$). Portanto, a quantidade de hidrogênios olefínicos (multipletos) na área do pico 5,2–5,6 ppm (Y, na Figura 38), foi utilizada na conversão, segundo a Equação 1:¹²¹

$$\text{Conversão (\%)} = (Y_{\text{inicial}} - Y_{\text{final}}) / Y_{\text{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

onde Y_{inicial} é a quantidade de hidrogênios olefínicos do biodiesel de soja, Y_{final} é quantidade de hidrogênios olefínicos do biodiesel de soja epoxidado. A conversão alcançada foi de cerca de 98%.

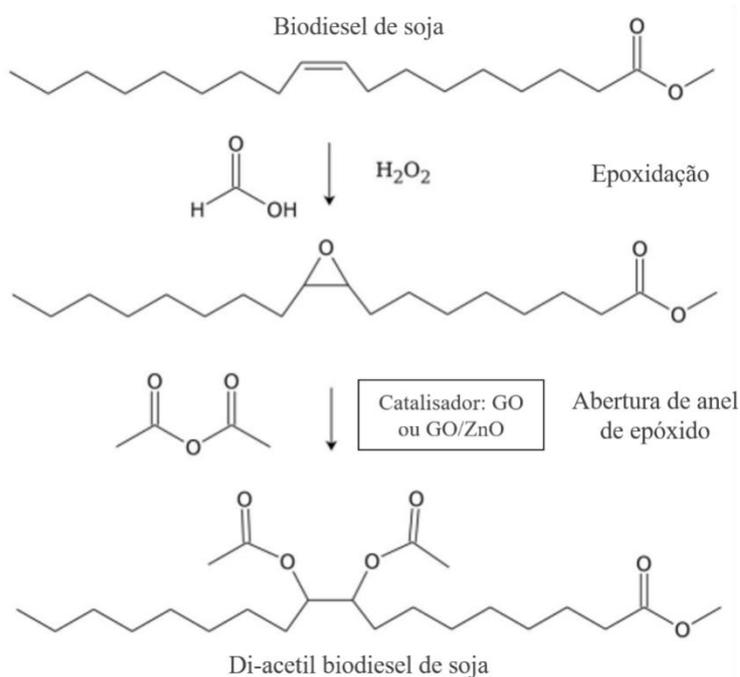
Ao analisar o espectro do produto reacional intermediário (biodiesel epoxidado), é notável o surgimento de hidrogênios desblindados na região de, aproximadamente, 2,9-3,1 ppm (indicado com Z na Figura 38), de isomeria *cis*, ligados ao oxigênio que faz ligação com o carbono geminal do anel oxirano. Então, a seletividade da reação de epoxidação foi estabelecida fundamentada no fato de que os hidrogênios olefínicos e os hidrogênios de

epóxidos apresentam proporção 1:1 para o rendimento de 100%, isto é, para cada 2 hidrogênios Y são formados 2 hidrogênios Z, os quais foram considerados no cálculo, segundo a Equação 2:

$$\text{Seletividade (\%)} = Z / Y \times 100 \quad (2)$$

onde Y é igual a quantidade de hidrogênio na área do pico 5,2-5,6 ppm e Z corresponde à quantidade de hidrogênios desblindados na região de, aproximadamente, 2,9-3,1 ppm.¹²¹ A seletividade alcançada foi de cerca de 80%.

A epoxidação já foi realizada com o intuito prévio de efetuar a posterior abertura de anel de epóxido na presença dos catalisadores desenvolvidos (GO e GO/ZnO) e anidrido acético, formando o intermediário ânion acetoxi, o qual é incorporado à estrutura do biodiesel enquanto o anel oxirano é aberto, gerando um biodiesel funcionalizado, o di-acetil biodiesel de soja, conforme o Esquema 10.



Esquema 10: Epoxidação e abertura do anel oxirano do EMAG de soja.

Através do espectro de FTIR, apresentado na Figura 39, pode-se evidenciar a abertura do anel oxirano do biodiesel de soja epoxidado, uma vez que nota-se o desaparecimento dos modos vibracionais característicos de epóxido, em 823 e 842 cm⁻¹, aproximadamente.¹²¹

Outras informações apresentadas são a banda de absorção atribuída ao grupo acetil presente na estrutura, em torno de 1234 cm^{-1} , e a presença do modo vibracional, por volta de 1738 cm^{-1} , atribuído ao estiramento vibracional C=O (do grupo acetato).¹²²

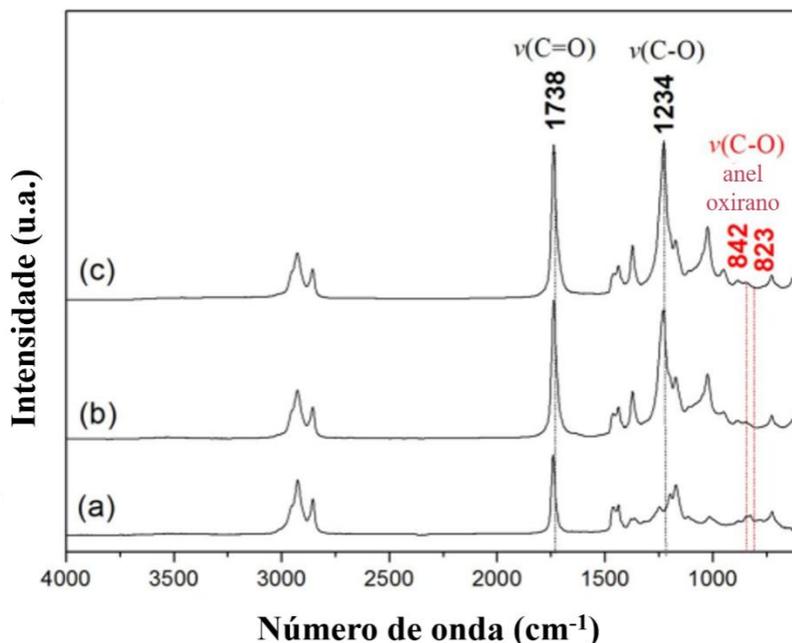


Figura 39. Espectros de FTIR de (a) EMAG de soja epoxidado e reação de abertura de anel oxirano de EMAG de soja epoxidado realizada com anidrido acético na presença dos catalisadores (b) GO e (c) GO/ZnO.

Através da ^1H RMN foi (Figura 40) possível investigar a reação de abertura de anel de epóxido, analisando a diminuição dos sinais característicos dos hidrogênios do anel de epóxido (oxirano), entre 2,8 – 3,2 ppm. A conversão foi calculada utilizando a Equação 3:

$$\text{Conversão (\%)} = (Z_{\text{inicial}} - Z_{\text{final}}) / Z_{\text{inicial}} \times 100 \quad (3)$$

onde Z_{inicial} representa os sinais característicos dos hidrogênios do anel de epóxido do EMAG epoxidado e Z_{final} representa os sinais característicos dos hidrogênios do anel de epóxido quando o EMAG epoxidado sofre a abertura de anel na presença dos catalisadores do estudo em questão.

A seletividade pode ser calculada baseada na razão máxima de grupos metílicos que podem ser obtidos a partir do número de hidrogênios olefínicos, ou seja, para um rendimento de 100% é esperada a presença de 3 hidrogênios metílicos (pico A em 2 ppm, aproximadamente) para cada H do epóxido (pico Z na Figura 40(a)). Portanto, a seletividade foi obtida pelo número de novos H metílicos obtidos na integração do espectro de ^1H RMN, através da equação 4:

$$\text{Seletividade (\%)} = A / 3Z \times 100 \quad (4)$$

onde A é a quantidade de H na área do pico em torno de 2,0 ppm, e Z é a quantidade de H desprotegido na área do pico entre 2,8 – 3,2 ppm.

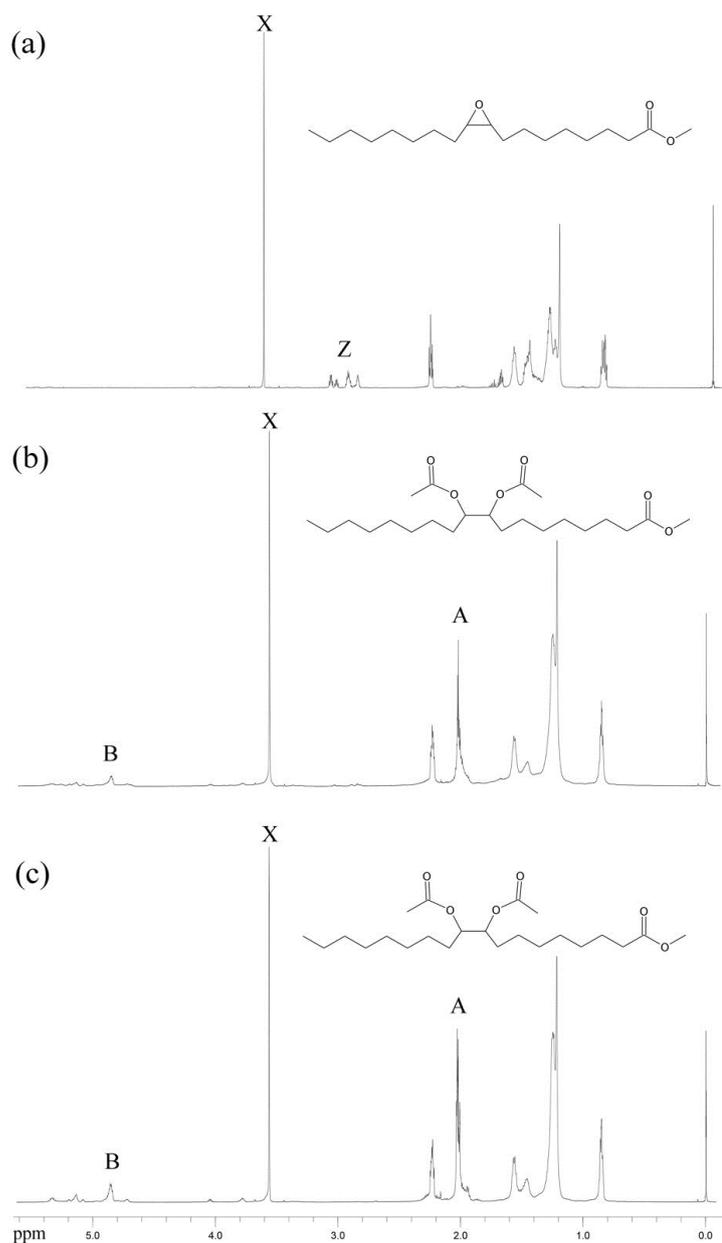


Figura 40. Espectros de ^1H RMN de (a) EMAG de soja epoxidado e reação de abertura de anel oxirano de EMAG de soja epoxidado realizada com anidrido acético na presença dos catalisadores (b) GO e (c) GO/ZnO

A Figura 40 evidencia a confirmação do produto formado, uma vez que mostra o aparecimento de um pico em torno de 2,0 ppm (pico A: típico metil desblindado adjacente a uma carbonila) ao lado de novos picos relativos a hidrogênios, entre 4,8 e 5,1 ppm (identificado como B nas Figuras 40(b) e (c)). A evidência da abertura do anel de epóxido é o completo desaparecimento do pico Z da Figura 40(a) (entre 2,8 – 3,2 ppm). Também, o pico X (por volta de 3,6 ppm), correspondente ao deslocamento dos hidrogênios (OCH₃) dos grupos ésteres terminais da cadeia carbônica do EMAG, que foi usado como padrão interno, uma vez que não se altera no decorrer das reações.

Como evidenciado nas análises térmicas os catalisadores GO e GO/ZnO são termicamente estáveis por volta de 150 °C e, portanto, a reação de acetilação foi conduzida na temperatura de 120 °C, durante 24 h reacionais, utilizando 1 ou 10% m/m de catalisador (Tabela 3). Analisando a Tabela 3 alguns fatos são notórios: reações realizadas em temperaturas baixas (80 e 100 °C) e em curto tempo reacionais (até 12 h) apresentaram baixas taxas de conversão (30 – 45%). Também, analisando as conversões (a 120 °C e 24 h reacionais), o anel de epóxido foi aberto quase que completamente na presença do nanocompósito GO/ZnO como catalisador (cerca de 99% de conversão), parcialmente aberto utilizando apenas o GO como catalisador (~88,2%), e fracamente aberto utilizando somente o ZnO como catalisador (~59%). Além disso, nota-se que ao aumentar a quantidade de catalisador de 1 para 10% m/m (sendo ainda uma quantidade baixa de catalisador, se comparar com dados da literatura¹²¹) a seletividade aumenta. A eficiência foi ainda melhorada ao aumentar para 20% m/m a quantidade de GO, elucidando o poder catalítico do material como catalisador ácido. Também, ao analisar as duas últimas entradas da Tabela 3, evidencia-se que o GO/ZnO já obteve excelente resultado (98% de conversão e 85% de seletividade) com 12h reacionais, mostrando sua notável atividade catalítica (superior ao GO) para a reação de abertura de anel epóxido do biodiesel de soja.

Tabela 3: Conversão e seletividade da abertura do anel de epóxido na reação de acetilação, na presença dos catalisadores GO, ZnO e GO/ZnO a 120 °C por diferentes tempos e quantidades de catalisadores.

| Catalisador | % m/m | Tempo (h) | Conversão (%) | Seletividade (%) |
|-------------|-------|-----------|---------------|------------------|
| - | 0 | 12 | 8 | 23 |
| - | 0 | 24 | 10 | 29 |
| GO | 1 | 12 | 75 | 55 |
| GO | 1 | 24 | 81 | 61 |
| GO | 10 | 12 | 83 | 69 |
| GO | 10 | 24 | 88 | 75 |
| GO | 20 | 24 | 96 | 88 |
| ZnO | 1 | 12 | 51 | 49 |
| ZnO | 1 | 24 | 50 | 50 |
| ZnO | 10 | 12 | 56 | 48 |
| ZnO | 10 | 24 | 60 | 57 |
| GO/ZnO | 1 | 12 | 96 | 71 |
| GO/ZnO | 1 | 24 | 96 | 74 |
| GO/ZnO | 10 | 12 | 98 | 85 |
| GO/ZnO | 10 | 24 | 99 | 89 |

4.3. Reciclo Catalítico

A última etapa do estudo catalítico realizado no presente trabalho foi a verificação da reusabilidade dos catalisadores GO e GO/ZnO na reação de abertura de anel de epóxido de EMAG de soja. A Figura 41 mostra valores de até 86% para as reações de reciclo, mantendo a atividade catalítica durante três ciclos. A recuperação dos catalisadores foi realizada separando os mesmos dos meios reacionais por filtração, lavado-os com água e etanol, secando-os a temperatura ambiente, para posteriores reações de reciclo.

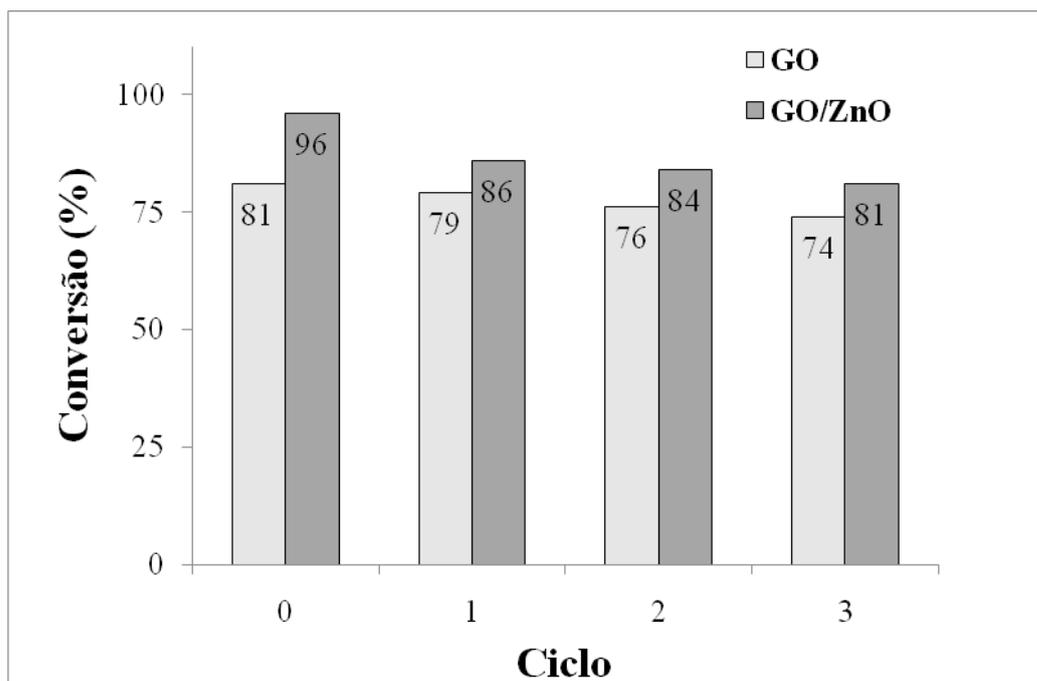


Figura 41. Reações de reciclo das reações de abertura de anel de epóxido de EMAG de soja epoxidado utilizando GO e GO/ZnO como catalisadores, a 120 °C, 24 h e 1% de catalisadores.

Através da análise de DRX-pós apresentadas na Figura 42, pode-se incitar que houve uma lixiviação do ZnO do nanocompósito, resultando na redução de cerca de 15% da reação no terceiro reciclo.

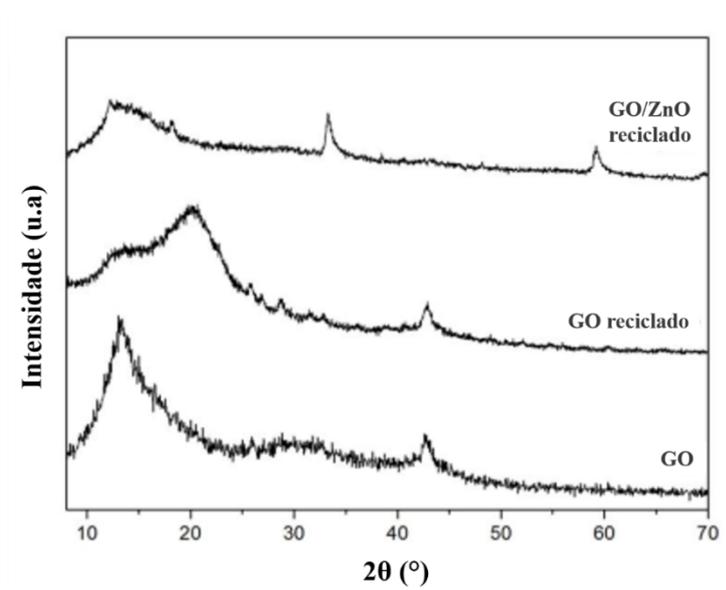


Figura 42. Difratomogramas do GO e GO/ZnO após as reações de reciclo, comparados com o GO antes da reação.

Então, o GO e o nanocompósito GO/ZnO podem ser facilmente separados do meio reacional por simples filtração, além de não serem desativados durante a reação de acetilação, apresentando bons resultados de reciclo, comprovando suas potenciais utilizações como catalisadores heterogêneos ácidos para a reação de abertura de anel de epóxido de EMAG de soja epoxidado.

Conclusões & Perspectivas

CONCLUSÕES

O GO e o nanocompósito GO/ZnO foram sintetizados, caracterizados e utilizados com eficiência como sistemas catalíticos heterogêneos para a reação de abertura de anel de epóxido de EMAG de soja epoxidado.

O DRX-pó auxiliou na comprovação de que os materiais foram obtidos com sucesso.

As microscopias elucidaram a morfologia e as estruturas dos nanocatalisadores.

Os catalisadores heterogêneos GO/ZnO apresentam boa conversão e seletividade para o anel de epóxi na reação de acetilação do EMAG de soja epóxido, alcançando altas taxas de conversão e seletividade, obtendo os melhores resultados a 120 °C e 24 h reacionais, com facilidade de separação, excelente atividade, estabilidade térmica a 120 °C, sendo ótimos catalisadores para estas reações.

O GO/ZnO obteve resultados mais satisfatórios do que o GO, e teve um acréscimo na seletividade quando a quantidade de catalisador foi aumentada.

As atividades catalíticas em todas as reações de reciclagem foram praticamente preservadas até 86%, nos três ciclos realizados.

PERSPECTIVAS

Utilização de nanocompósitos de GO com outros metais. Assim como nos catalisadores à base de titânia (Capítulo 1), a mudança do metal pode acarretar em mudanças estruturais e físico-químicas, e conseqüentemente, alterar a atividade catalítica dos catalisadores a base de grafeno, podendo alcançar boas conversões e seletividades nas reações de abertura de anel epóxido. Também, a reação poderia ser estudada com a utilização de outros anidridos.

Avaliação da densidade, estabilidade oxidativa, biodegradabilidade dos produtos finais e testes de entupimento a frio podem ser realizadas, permitindo concluir que o produto alcançado seja aplicado como aditivo antioxidante ou como material de partida para derivados como lubrificantes e polímeros.

O estudo mecanístico da reação também poderia ser realizado, com a finalidade de comprovar o correto mecanismo dos sistemas catalíticos adotados.

Uma alternativa para reduzir os tempos reacionais da reação de abertura de anel epóxido poderia ser a utilização do aquecimento via microondas.

Referências bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- (1) Singh, M. S.; Chowdhury, S. Recent Developments in Solvent-Free Multicomponent Reactions: A Perfect Synergy for Eco-Compatible Organic Synthesis. *RSC Adv.* **2012**, 2 (11), 4547–4592. <https://doi.org/10.1039/c2ra01056a>.
- (2) Cioc, R. C.; Ruijter, E.; Orru, R. V. A. Multicomponent Reactions: Advanced Tools for Sustainable Organic Synthesis. *Green Chem.* **2014**, 16 (6), 2958–2975. <https://doi.org/10.1039/c4gc00013g>.
- (3) Armor, J. N. A History of Industrial Catalysis. *Catal. Today* **2011**, 163 (1), 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>.
- (4) Sci, C.; Vries, J. G. De; Jackson, S. D. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis in Industry. **2012**, 4443. <https://doi.org/10.1039/c2cy90039d>.
- (5) Cornils, B.; Herrmann, W. A. Concepts in Homogeneous Catalysis : The Industrial View. **2003**, 216, 23–31. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00128-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00128-8).
- (6) Of, P.; Last, C.; Division, C.; Society, B. C.; Division, C.; Society, B. C. *Quim. Nova.*, **2017**, 40 (6), 650–655.
- (7) José Climent, M.; Corma, A.; Iborra, S. Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Multicomponent Reactions. *RSC Adv.* **2013**, 2 (1), 16–58. <https://doi.org/10.1039/c1ra00807b>.
- (8) Macedo, J. L. De; Abdelnur, P. V.; Silva, W. A.; Neto, B. A. D. Ionic Liquid Effect over the Biginelli Reaction under Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **2013**.
- (9) Narkhede, N.; Patel, A. Greener, Solvent Free Three Component Biginelli Reaction over Different Recyclable Solid Acid Catalysts. *J. Porous Mater.* **2014**, 21 (5), 579–588. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9804-9>.
- (10) Silva, G. C. O.; Correa, J. R.; Rodrigues, M. O.; Alvim, H. G. O.; Guido, B. C.; Gatto, C. C.; Wanderley, K. A.; Fioramonte, M.; Gozzo, F. C.; de Souza, R. O. M. A.; et al. The Biginelli Reaction under Batch and Continuous Flow Conditions: Catalysis, Mechanism and Antitumoral Activity. *RSC Adv.* **2015**, 5 (60), 48506–48515. <https://doi.org/10.1039/C5RA07677C>.
- (11) Su, D. S.; Zhang, J.; Frank, B.; Thomas, A.; Wang, X. Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry. **2010**, 169–180. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900180>.
- (12) Baeza, A.; Guillena, G.; Ramón, D. J. Magnetite and Metal-Impregnated Magnetite Catalysts in Organic Synthesis: A Very Old Concept with New Promising Perspectives. *ChemCatChem* **2016**, 8 (1), 49–67. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500854>.
- (13) Lozano, F. J.; Lozano, R.; Freire, P.; Jiménez-Gonzalez, C.; Sakao, T.; Ortiz, M. G.; Trianni, A.; Carpenter, A.; Viveros, T. New Perspectives for Green and Sustainable Chemistry and Engineering: Approaches from Sustainable Resource and Energy Use, Management, and Transformation. *J. Clean. Prod.* **2018**, 172, 227–232. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.145>.
- (14) Erythropel, H. C.; Zimmerman, J. B.; De Winter, T. M.; Petitjean, L.; Melnikov, F.; Lam, C. H.; Lounsbury, A. W.; Mellor, K. E.; Janković, N. Z.; Tu, Q.; et al. The Green ChemisTREE: 20 Years after Taking Root with the 12 Principles. *Green Chem.* **2018**, 20 (9), 1929–1961. <https://doi.org/10.1039/c8gc00482j>.
- (15) Ramos, L. M.; Guido, B. C.; Nobrega, C. C.; Corrêa, J. R.; Silva, R. G.; De Oliveira, H. C. B.; Gomes,

- A. F.; Gozzo, F. C.; Neto, B. A. D. The Biginelli Reaction with an Imidazolium-Tagged Recyclable Iron Catalyst: Kinetics, Mechanism, and Antitumoral Activity. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (13), 4156–4168. <https://doi.org/10.1002/chem.201204314>.
- (16) Murata, H.; Ishitani, H.; Iwamoto, M. Synthesis of Biginelli Dihydropyrimidinone Derivatives with Various Substituents on Aluminium-Planted Mesoporous Silica Catalyst. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8* (5), 1202–1211. <https://doi.org/10.1039/b920821f>.
- (17) Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28* (3), 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>.
- (18) Costa, R. G. F.; Oliveira, J. E. De; Paula, G. F. De; Medeiros, E. S. De; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C.; Picciani, P. H. de S. Eletrofição de Polímeros Em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. *Polímeros* **2012**, *22*, 170–177. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000026>.
- (19) Ray, S. S.; Chen, S.-S.; Li, C.-W.; Nguyen, N. C.; Nguyen, H. T. A Comprehensive Review: Electrospinning Technique for Fabrication and Surface Modification of Membranes for Water Treatment Application. *RSC Adv.* **2016**, *6* (88), 85495–85514. <https://doi.org/10.1039/C6RA14952A>.
- (20) Teo, W. E.; Ramakrishna, S. A Review on Electrospinning Design and Nanofibre Assemblies. *Nanotechnology* **2006**, *17* (14), R89–R106. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/R01>.
- (21) Kanjwal, M. a.; Barakat, N. a. M.; Sheikh, F. a.; Kim, H. Y. Electronic Characterization and Photocatalytic Properties of TiO₂/CdO Electrospun Nanofibers. *J. Mater. Sci.* **2009**, *45* (5), 1272–1279. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4078-3>.
- (22) Thavasi, V.; Singh, G.; Ramakrishna, S. Electrospun Nanofibers in Energy and Environmental Applications. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1* (2), 205–221. <https://doi.org/10.1039/B809074M>.
- (23) Brooks, H.; Tucker, N. Electrospinning Predictions Using Artificial Neural Networks. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *58*, 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.046>.
- (24) Cho, H.; Min, S. Y.; Lee, T. W. Electrospun Organic Nanofiber Electronics and Photonics. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298* (5), 475–486. <https://doi.org/10.1002/mame.201200364>.
- (25) Wang, W.; Yang, Q.; Sun, L.; Wang, H.; Zhang, C.; Fei, X.; Sun, M.; Li, Y. Preparation of Fluorescent Nanofibrous Film as a Sensing Material and Adsorbent for Cu²⁺ in Aqueous Solution via Copolymerization and Electrospinning. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *194*, 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.083>.
- (26) Collins, G.; Federici, J.; Imura, Y.; Catalani, L. H. Charge Generation, Charge Transport, and Residual Charge in the Electrospinning of Polymers: A Review of Issues and Complications. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111* (4). <https://doi.org/10.1063/1.3682464>.
- (27) Reneker, D. H.; Chun, I. Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning. *Nanotechnology* **1996**, *7* (3), 216–223. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>.
- (28) Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Adv. Mater.* **2004**, *16* (14), 1151–1170. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>.
- (29) Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Eng.* **2006**, *12* (5), 1197–1211. <https://doi.org/10.1089/ten.2006.12.1197>.
- (30) Kim, S. J.; Lee, C. K.; Kim, S. I. Effect of Ionic Salts on the Processing of Poly(2-Acrylamido-2-

- Methyl-1- Propane Sulfonic Acid) Nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96* (4), 1388–1393. <https://doi.org/10.1002/app.21567>.
- (31) Guerrini, L. M.; Branciforti, M. C.; Bretas, R. E. S.; Oliveira, M. P. De. Eletrofiacção Do Poli (Álcool Vinílico) via Solução Aquosa. *Polímeros* **2006**, *16* (4), 286–293. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000400007>.
- (32) Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Conf. Rec. 1993 IEEE Ind. Appl. Conf. Twenty-Eighth IAS Annu. Meet.* **1993**, *35*, 151–160. <https://doi.org/10.1109/IAS.1993.299067>.
- (33) Zuo, W.; Zhu, M.; Yang, W.; Yu, H.; Chen, Y.; Zhang, Y. Experimental Study on Relationship between Jet Instability and Formation of Beaded Fibers during Electrospinning. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, *45* (5), 704–709. <https://doi.org/10.1002/pen.20304>.
- (34) Gomes, D. S.; Silva, A. N. R. S.; Morimoto, N. I.; Mendes, L. T. F.; Furlan, R.; Ramos, I. Characterization of an Electrospinning Process Using Different PAN/DMF Concentrations. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **2007**, *17* (3), 206–211. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282007000300009>.
- (35) Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W. G. The Electronic Structure and Optical Response of Rutile, Anatase and Brookite TiO₂. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24* (19), 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>.
- (36) Caratão, B.; Carneiro, E.; Sá, P. Properties of Electrospun TiO₂ Nanofibers. *J. Nanotechnol.* **2014**, *2014*, 472132 (1-5). <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2014/472132>.
- (37) Yin, H.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Kambe, S.; Murasawa, S.; Mori, H.; Sakata, T.; Yanagida, S. Hydrothermal Synthesis of Nanosized Anatase and Rutile TiO₂ Using Amorphous Phase TiO₂. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (6), 1694–1703. <https://doi.org/10.1039/b008974p>.
- (38) Arnal, P.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Preparation of Anatase, Brookite and Rutile at Low Temperature by Non-Hydrolytic Sol-Gel Methods. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1925. <https://doi.org/10.1039/jm9960601925>.
- (39) Zhang, J.; Xu, Q.; Feng, Z.; Li, M.; Li, C. Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (9), 1766–1769. <https://doi.org/10.1002/anie.200704788>.
- (40) Sheng, T. Z.; Nurmin, B.; Ismail, S.; Lynn, A. J. The Morphology of Electrospun Titanium Dioxide Nanofibers and Its Influencing Factors. **2016**, *0* (May), 1–7. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20164701020>.
- (41) Chen, X.; Selloni, A. Introduction: Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9281–9282. <https://doi.org/10.1021/cr500422r>.
- (42) Lotus, A. F.; Feaver, R. K.; Britton, L. A.; Bender, E. T.; Perhay, D. A.; Stojilovic, N.; Ramsier, R. D.; Chase, G. G. Characterization of TiO₂-Al₂O₃ Composite Fibers Formed by Electrospinning a Sol-Gel and Polymer Mixture. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2010**, *167* (1), 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.01.027>.
- (43) Wang, H.; Wang, G.; Yuan, S.; Ma, D.; Li, Y.; Zhang, Y. Fe₃O₄-Nanoparticle-Decorated TiO₂ Nanofiber Hierarchical Heterostructures with Improved Lithium-Ion Battery Performance over Wide Temperature Range. *Nano Res.* **2015**, *8* (5), 1659–1668. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0655-0>.

- (44) Zhu, L.; Hong, M.; Ho, G. W. Fabrication of Wheat Grain Textured TiO₂/CuO Composite Nanofibers for Enhanced Solar H₂ Generation and Degradation Performance. *Nano Energy* **2015**, *11*, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.09.032>.
- (45) Slobbe, P.; Ruijter, E.; Orru, R. V. A. Recent Applications of Multicomponent Reactions in Medicinal Chemistry. *Med. Chem. Commun.* **2012**, *3* (10), 1189–1218. <https://doi.org/10.1039/c2md20089a>.
- (46) Alvim, H. G. O.; Da Silva Júnior, E. N.; Neto, B. A. D. What Do We Know about Multicomponent Reactions? Mechanisms and Trends for the Biginelli, Hantzsch, Mannich, Passerini and Ugi MCRs. *RSC Adv.* **2014**, *4* (97), 54282–54299. <https://doi.org/10.1039/c4ra10651b>.
- (47) Oliverio, M.; Costanzo, P.; Nardi, M.; Rivalta, I.; Procopio, A. Facile Ecofriendly Synthesis of Monastrol and Its Structural Isomers via Biginelli Reaction. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (5), 1228–1233. <https://doi.org/10.1021/sc5000682>.
- (48) Zhu, C.; Yang, B.; Zhao, Y.; Fu, C.; Tao, L.; Wei, Y. A New Insight into the Biginelli Reaction: The Dawn of Multicomponent Click Chemistry? *Polym. Chem.* **2013**, *4* (21), 5395–5400. <https://doi.org/10.1039/c3py00553d>.
- (49) Alvim, H. G. O.; De Lima, T. B.; De Oliveira, H. C. B.; Gozzo, F. C.; De MacEdo, J. L.; Abdelnur, P. V.; Silva, W. A.; Neto, B. A. D. Ionic Liquid Effect over the Biginelli Reaction under Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.* **2013**, *3* (7), 1420–1430. <https://doi.org/10.1021/cs400291t>.
- (50) Shirini, F.; Abedini, M.; Seddighi, M. TiO₂ and Its Derivatives as Efficient Catalysts for Organic Reactions. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16* (8), 8208–8227. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12478>.
- (51) Safari, J.; Gandomi-Ravandi, S. Carbon Nanotubes Supported by Titanium Dioxide Nanoparticles as Recyclable and Green Catalyst for Mild Synthesis of Dihydropyrimidinones/Thiones. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1065–1066* (April), 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.02.035>.
- (52) Safari, J.; Gandomi-Ravandi, S. Titanium Dioxide Supported on MWCNTs as an Eco-Friendly Catalyst in the Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2-(1H)-Ones Accelerated under Microwave Irradiation. *New J. Chem.* **2014**, *38* (8), 3514–3521. <https://doi.org/10.1039/C3NJ01618H>.
- (53) Dewan, M.; Kumar, A.; Saxena, A.; De, A.; Mozumdar, S. Biginelli Reaction Catalyzed by Copper Nanoparticles. *PLoS One* **2012**, *7* (8), 2–9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0043078>.
- (54) Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Bonrath, W.; Gum, A. Microwave Assisted Synthesis – a Critical Technology Overview. *Green Chem.* **2004**, *6* (3), 128–141. <https://doi.org/10.1039/b310502d>.
- (55) Díaz-Ortiz; Prieto, P.; de la Hoz, A. A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. *Chem. Rec.* **2019**, *19* (1), 85–97. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800059>.
- (56) Shaikh, A. *Application of Microwaves in Sustainable Organic Synthesis*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00023-6>.
- (57) Berrino, E.; Supuran, C. T. Advances in Microwave-Assisted Synthesis and the Impact of Novel Drug Discovery. *Expert Opin. Drug Discov.* **2018**, *13* (9), 861–873. <https://doi.org/10.1080/17460441.2018.1494721>.
- (58) Fu, R.; Yang, Y.; Lai, W.; Ma, Y.; Chen, Z.; Zhou, J.; Chai, W.; Wang, Q.; Yuan, R. Efficient and Green Microwave-Assisted Multicomponent Biginelli Reaction for the Synthesis of Dihydropyrimidinones Catalyzed by Heteropolyanion-Based Ionic Liquids under Solvent-Free Conditions. *Synth. Commun.*

- 2015**, 45 (4), 477–487. <https://doi.org/10.1080/00397911.2014.976346>.
- (59) Kappe, C. O.; Dallinger, D. The Impact of Microwave Synthesis on Drug Discovery. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2006**, 5 (1), 51–63. <https://doi.org/10.1038/nrd1926>.
- (60) Kappe, C. O. My Twenty Years in Microwave Chemistry: From Kitchen Ovens to Microwaves That Aren't Microwaves. *Chem. Rec.* **2019**, 19 (1), 15–39. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800045>.
- (61) Lin, C. R.; Tsai, T. C.; Chung, M.; Lu, S. Z. Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles Embedded in Polyvinyl Pyrrolidone Nanofiber Film by Electrospinning Method. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105 (7), 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.3062949>.
- (62) Zhang, J.; Hou, X.; Pang, Z.; Cai, Y.; Zhou, H.; Lv, P.; Wei, Q. Fabrication of Hierarchical TiO₂ Nanofibers by Microemulsion Electrospinning for Photocatalysis Applications. *Ceram. Int.* **2017**, 43 (17), 15911–15917. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.166>.
- (63) Pavel, K.; Radovan, K. THE EFFECT OF CALCINATION ON THE STRUCTURE OF INORGANIC TiO₂ NANOFIBERS. **2015**, 14–17.
- (64) Tekmen, C.; Suslu, A.; Cocen, U. Titania Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Mater. Lett.* **2008**, 62 (29), 4470–4472. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.08.002>.
- (65) Cacciotti, I.; Bianco, A.; Pezzotti, G.; Gusmano, G. Synthesis , Thermal Behaviour and Luminescence Properties of Rare Earth-Doped Titania Nanofibers. *Chem. Eng. J.* **2011**, 166 (2), 751–764. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.008>.
- (66) Franzoi, A. C.; José, P.; Bertolino, R. Propriedades Térmicas , Espectroscópicas e Eletroquímicas : Complexos de Poli (Vinilpirrolidona)/ Tiocianato de Cu (II) e Blendas Poli (Vinilpirrolidona)/ Poli (4-Vinilpiridina) Propriedades Térmicas , Espectroscópicas e Eletroquímicas : Complexos. **2007**, No. II.
- (67) Kiennork, S.; Nakhowong, R.; Chueachot, R.; Tipparach, U. Preparation and Characterization of Electrospun TiO₂ Nanofibers via Electrospinning. *Integr. Ferroelectr.* **2015**, 165 (1), 131–137. <https://doi.org/10.1080/10584587.2015.1063915>.
- (68) Elayappan, V.; Panneerselvam, P.; Nemala, S.; Nallathambi, K. S.; Angaiah, S. Influence of PVP Template on the Formation of Porous TiO₂ Nanofibers by Electrospinning Technique for Dye-Sensitized Solar Cell. *Appl. Phys. A* **2015**, 120 (3), 1211–1218. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9306-x>.
- (69) Imran, Z.; Batool, S. S.; Israr, M. Q.; Sadaf, J. R.; Usman, M.; Jamil, H.; Javed, M. Y.; Rafiq, M. A.; Hasan, M. M.; Nur, O.; et al. Fabrication of Cadmium Titanate Nanofibers via Electrospinning Technique. *Ceram. Int.* **2012**, 38 (4), 3361–3365. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.046>.
- (70) Dai, S.; Wu, Y.; Sakai, T.; Du, Z.; Sakai, H.; Abe, M. Preparation of Highly Crystalline TiO₂ Nanostructures by Acid-Assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-Structured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethylammonium Bromide Nanoskeleton. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5 (11), 1829–1835. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9720-0>.
- (71) Alvim, H. G. O.; Lima, T. B.; De Oliveira, A. L.; De Oliveira, H. C. B.; Silva, F. M.; Gozzo, F. C.; Souza, R. Y.; Da Silva, W. A.; Neto, B. A. D. Facts, Presumptions, and Myths on the Solvent-Free and Catalyst-Free Biginelli Reaction. What Is Catalysis For? *J. Org. Chem.* **2014**, 79 (8), 3383–3397. <https://doi.org/10.1021/jo5001498>.
- (72) Anandakumar, B.; Madhusudana Reddy, M.; Thipperudraiah, K.; Pasha, M.; Chandrappa, G.

- Combustion-Derived CdO Nanopowder as a Heterogeneous Basic Catalyst for Efficient Synthesis of Sulfonamides from Aromatic Amines Using p-Toluenesulfonyl Chloride. *Chem. Pap.* **2013**, *67* (2), 135–144. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0253-0>.
- (73) Bienholz, A.; Hofmann, H.; Claus, P. Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Copper Catalysts Both in Liquid and Vapour Phase: Correlation between the Copper Surface Area and the Catalyst's Activity. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391* (1–2), 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.047>.
- (74) Stadler, A.; Kappe, C. O. Microwave-Mediated Biginelli Reactions Revisited. On the Nature of Rate and Yield Enhancements. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, No. 7, 1363–1368. <https://doi.org/10.1039/b002697m>.
- (75) Kokel, A.; Schäfer, C.; Török, B. Application of Microwave-Assisted Heterogeneous Catalysis in Sustainable Synthesis Design. *Green Chem.* **2017**, *19* (16), 3729–3751. <https://doi.org/10.1039/C7GC01393K>.
- (76) Lima, C. G. S.; Silva, S.; Gonçalves, R. H.; Leite, E. R.; Schwab, R. S.; Corrêa, A. G.; Paixo, M. W. Highly Efficient and Magnetically Recoverable Niobium Nanocatalyst for the Multicomponent Biginelli Reaction. **2014**, 1–10. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402689>.
- (77) Nagarajaiah, H.; Mukhopadhyay, A.; Moorthy, J. N. Biginelli Reaction: An Overview. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57* (47), 5135–5149. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.09.047>.
- (78) Eberlin, M. N. Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Major Tool to Investigate Reaction Mechanisms in Both Solution and the Gas Phase. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2007**, *13* (1), 19–28. <https://doi.org/10.1255/ejms.837>.
- (79) Ingram, A. J.; Boeser, C. L.; Zare, R. N. Going beyond Electrospray: Mass Spectrometric Studies of Chemical Reactions in and on Liquids. *Chem. Sci.* **2015**, *7* (1), 39–55. <https://doi.org/10.1039/c5sc02740c>.
- (80) De Souza, R. O. M. A.; Da Penha, E. T.; Milagre, H. M. S.; Garden, S. J.; Esteves, P. M.; Eberlin, M. N.; Antunes, O. A. C. The Three-Component Biginelli Reaction: A Combined Experimental and Theoretical Mechanistic Investigation. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (38), 9799–9804. <https://doi.org/10.1002/chem.200900470>.
- (81) Kamal Raj, M.; Rao, H. S. P.; Manjunatha, S. G.; Sridharan, R.; Nambiar, S.; Keshwan, J.; Rappai, J.; Bhagat, S.; Shwetha, B. S.; Hegde, D.; et al. A Mechanistic Investigation of Biginelli Reaction under Base Catalysis. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (28), 3605–3609. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.011>.
- (82) Santos, V. G.; Godoi, M. N.; Regiani, T.; Gama, F. H. S.; Coelho, M. B.; De Souza, R. O. M. A.; Eberlin, M. N.; Garden, S. J. The Multicomponent Hantzsch Reaction: Comprehensive Mass Spectrometry Monitoring Using Charge-Tagged Reagents. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (40), 12808–12816. <https://doi.org/10.1002/chem.201303065>.
- (83) Ramos, L. M.; Ponce De Leon Y Tobio, A. Y.; Dos Santos, M. R.; De Oliveira, H. C. B.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; De Oliveira, A. L.; Neto, B. A. D. Mechanistic Studies on Lewis Acid Catalyzed Biginelli Reactions in Ionic Liquids: Evidence for the Reactive Intermediates and the Role of the Reagents. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (22), 10184–10193. <https://doi.org/10.1021/jo301806n>.
- (84) Aguilera, A. F.; Tolvanen, P.; Heredia, S.; Muñoz, M. G.; Samson, T.; Oger, A.; Verove, A.; Eranen, K.; Leveneur, S.; Mikkola, J. P.; et al. Epoxidation of Fatty Acids and Vegetable Oils Assisted by

- Microwaves Catalyzed by a Cation Exchange Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (11), 3876–3886. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05293>.
- (85) Hugo Alves de Souza, V.; Tolentino dos Santos, L.; Fiorotti Campos, A.; Carolino, J. Um Panorama Do Biodiesel No Brasil E No Mundo: Esforços Para a Ampliação Do Setor E Desafios a Panorama of the Biodiesel in Brazil and in the World: Efforts To Develop the Sector and Challenges. **2016**, 117–130. <https://doi.org/10.15202/19811896.2016v21n41p117>.
- (86) <http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-%C3%A9-o-programa-nacional-de-produ%C3%A7%C3%A3o-e-uso-do-biodiesel-pnpb>.
- (87) Farias, M.; Martinelli, M. Epoxidação Do Óleo de Soja Com o Sistema Catalítico [Moo₂(Acac)₂]/Tbhp Em [Bmim][Pf₆]. *Quim. Nova* **2012**, *35* (8), 1538–1541. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000800009>.
- (88) McNutt, J.; He, Q. S. Development of Biolubricants from Vegetable Oils via Chemical Modification. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *36*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.02.008>.
- (89) Somidi, A. K. R.; Sharma, R. V.; Dalai, A. K. Synthesis of Epoxidized Canola Oil Using a Sulfated-SnO₂ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (49), 18668–18677. <https://doi.org/10.1021/ie500493m>.
- (90) Chabot, V.; Higgins, D.; Yu, A.; Xiao, X.; Chen, Z.; Zhang, J. A Review of Graphene and Graphene Oxide Sponge: Material Synthesis and Applications to Energy and the Environment. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (5), 1564–1596. <https://doi.org/10.1039/c3ee43385d>.
- (91) Abbas, A.; Mariana, L. T.; Phan, A. N. Biomass-Waste Derived Graphene Quantum Dots and Their Applications. *Carbon N. Y.* **2018**, *140*, 77–99. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.016>.
- (92) Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Bonanni, A.; Pumera, M. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (14), 7150–7188. <https://doi.org/10.1021/cr500023c>.
- (93) Union, I.; Pure, O. F.; Chemistry, A. Recommended Terminology. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67* (3), 473–506. <https://doi.org/https://doi.org/10.1351/pac199567030473>.
- (94) Shao, Y.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis* **2010**, *22* (10), 1027–1036. <https://doi.org/10.1002/elan.200900571>.
- (95) Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Concepción, P.; Fornés, V.; Garcia, H. Graphene Oxide as an Acid Catalyst for the Room Temperature Ring Opening of Epoxides. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (44), 5443–5445. <https://doi.org/10.1039/c2cc31385e>.
- (96) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- (97) Alam, S. N.; Sharma, N.; Kumar, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (RGO)*. *Graphene* **2017**, *06* (01), 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>.
- (98) Shahhriary, L.; Athawale, A. A. Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* **2014**, *02* (01), 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.02.025>.
- (99) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.

- (100) Sakthivel, T. S.; Das, S.; Pratt, C. J.; Seal, S. One-Pot Synthesis of a Ceria-Graphene Oxide Composite for the Efficient Removal of Arsenic Species. *Nanoscale* **2017**, *9* (10), 3367–3374. <https://doi.org/10.1039/c6nr07608d>.
- (101) Alba-Rubio, A. C.; Santamaría-González, J.; Mérida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Martín-Alonso, D.; Jiménez-López, A.; Maireles-Torres, P. Heterogeneous Transesterification Processes by Using CaO Supported on Zinc Oxide as Basic Catalysts. *Catal. Today* **2010**, *149* (3–4), 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.024>.
- (102) Anirudhan, T. S.; Deepa, J. R. Nano-Zinc Oxide Incorporated Graphene Oxide/Nanocellulose Composite for the Adsorption and Photo Catalytic Degradation of Ciprofloxacin Hydrochloride from Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *490*, 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.042>.
- (103) do Valle, C. P.; Rodrigues, J. S.; Fehine, L. M. U. D.; Cunha, A. P.; Queiroz Malveira, J.; Luna, F. M. T.; Ricardo, N. M. P. S. Chemical Modification of Tilapia Oil for Biolubricant Applications. *J. Clean. Prod.* **2018**, *191*, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.062>.
- (104) Panchal, T. M.; Patel, A.; Chauhan, D. D.; Thomas, M.; Patel, J. V. A Methodological Review on Bio-Lubricants from Vegetable Oil Based Resources. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *70* (November 2016), 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.105>.
- (105) Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. *Rev. Virtual Química* **2013**, *5* (1), 63–73. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130007>.
- (106) Demirbas, A. Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats. *Energy Convers. Manag.* **2008**, *49* (1), 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.05.002>.
- (107) Gondim, A. D.; Santos, M. F. V.; Oliveira, T. P.; Peixoto, C. G. D.; Batista, A. C. M.; Fernandes Jr., V. J. PRODUÇÃO DE BODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO (KOH/Al₂O₃). *Holos* **2017**, *1*, 241–254. <https://doi.org/10.15628/holos.2017.5195>.
- (108) Ruschel, C. F. C.; Ferrão, M. F.; Santos, F. P. Dos; Samios, D. Otimization of Transesterification Double Step Process (Tdsp) To the Production of Biodiesel Through Doehlert Experimental Design. *Quim. Nova* **2016**, *39* (3), 267–272. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160018>.
- (109) Nicolau, A.; Samios, D.; Piatnick, C. M. S.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Chagas, A. L. On the Polymerisation of the Epoxidised Biodiesel: The Importance of the Epoxy Rings Position, the Process and the Products. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48* (7), 1266–1278. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.04.013>.
- (110) Huang, Z.; Liu, G.; Kang, F. Glucose-Promoted Zn-Based Metal – Organic Framework / Graphene Oxide Composites for Hydrogen Sul Fi de Removal. **2012**.
- (111) Li, B.; Liu, T.; Wang, Y.; Wang, Z. ZnO/Graphene-Oxide Nanocomposite with Remarkably Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377* (1), 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.060>.
- (112) Oliveira, J. S.; Montalvão, R.; Daher, L.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. Determination of Methyl Ester Contents in Biodiesel Blends by FTIR-ATR and FTNIR Spectroscopies. *Talanta* **2006**, *69* (5), 1278–1284. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.01.002>.

- (113) Ramalho, H. F.; Di Ferreira, K. M. C.; Machado, P. M. A.; Oliveira, R. S.; Silva, L. P.; Prauchner, M. J.; Suarez, P. A. Z. Biphasic Hydroformylation of Soybean Biodiesel Using a Rhodium Complex Dissolved in Ionic Liquid. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.023>.
- (114) Campanella, A.; Fontanini, C.; Baltanás, M. A. High Yield Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Performic Acid Generated in Situ. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144* (3), 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.016>.
- (115) Sheng, Y.; Tang, X.; Peng, E.; Xue, J. Graphene Oxide Based Fluorescent Nanocomposites for Cellular Imaging. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (4), 512–521. <https://doi.org/10.1039/c2tb00123c>.
- (116) Bian, J.; Xiao, M.; Wang, S. J.; Lu, Y. X.; Meng, Y. Z. Graphite Oxide as a Novel Host Material of Catalytically Active Cu-Ni Bimetallic Nanoparticles. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (11), 1529–1533. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.04.009>.
- (117) Lopez-Romero, S. Growth and Characterization of ZnO Cross-like Structures by Hydrothermal Method. *Rev. Mater.* **2009**, *14* (3), 977–982. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762009000300009>.
- (118) Moharram, A. H.; Mansour, S. A.; Hussein, M. A.; Rashad, M. Direct Precipitation and Characterization of ZnO Nanoparticles. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2014/716210>.
- (119) Anthrop, D. F.; Searcy, A. W. Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (8), 2335–2342. <https://doi.org/10.1021/j100790a052>.
- (120) Araújo, J. V. D. S.; Ferreira, R. V.; Yoshida, M. I.; Pasa, V. M. D. Zinc Nanowires Synthesized on a Large Scale by a Simple Carbothermal Process. *Solid State Sci.* **2009**, *11* (9), 1673–1679. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.034>.
- (121) Oliveira, R. S.; Machado, P. M. A.; Ramalho, H. F.; Rangel, E. T.; Suarez, P. A. Z. Acylation of Epoxidized Soybean Biodiesel Catalyzed by SnO/Al₂O₃ and Evaluation of Physical Chemical and Biologic Activity of the Product. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *104* (June 2016), 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.049>.
- (122) Azeh, Y.; Olatunji, G. A.; Mohammed, C.; Mamza, P. A. Acetylation of Wood Flour from Four Wood Species Grown in Nigeria Using Vinegar and Acetic Anhydride. *Int. J. Carbohydr. Chem.* **2013**, *2013*, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2013/141034>.

Anexos

ANEXO 1: ANÁLISES TÉRMICAS

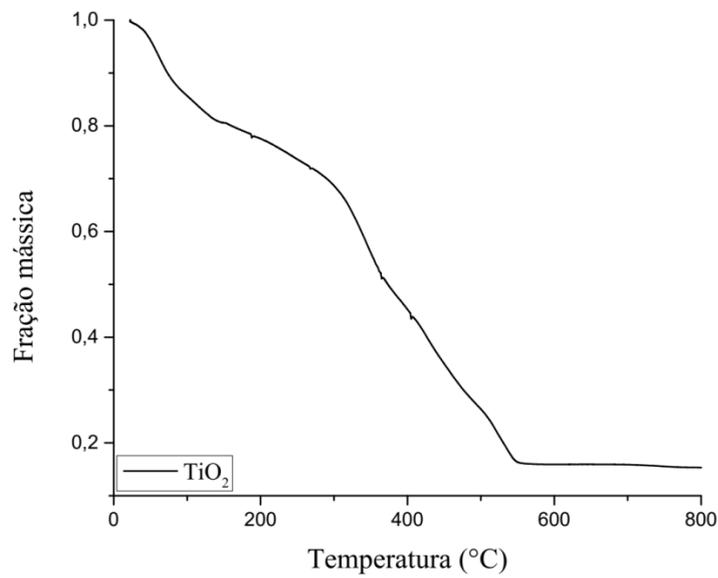


Figura 43. Análise térmica (TG) do TiO_2 sem dopagem.

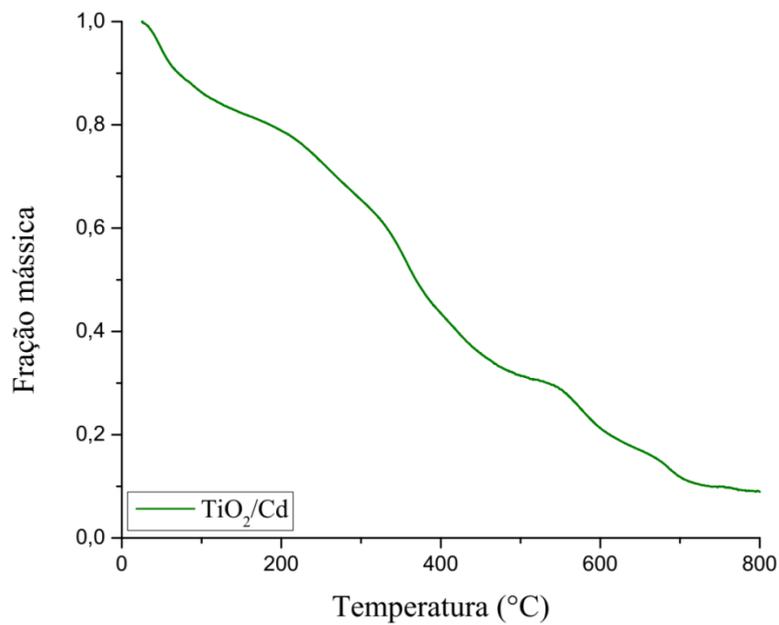


Figura 44. Análise térmica (TG) do $0,12\text{Cd}/\text{TiO}_2$.

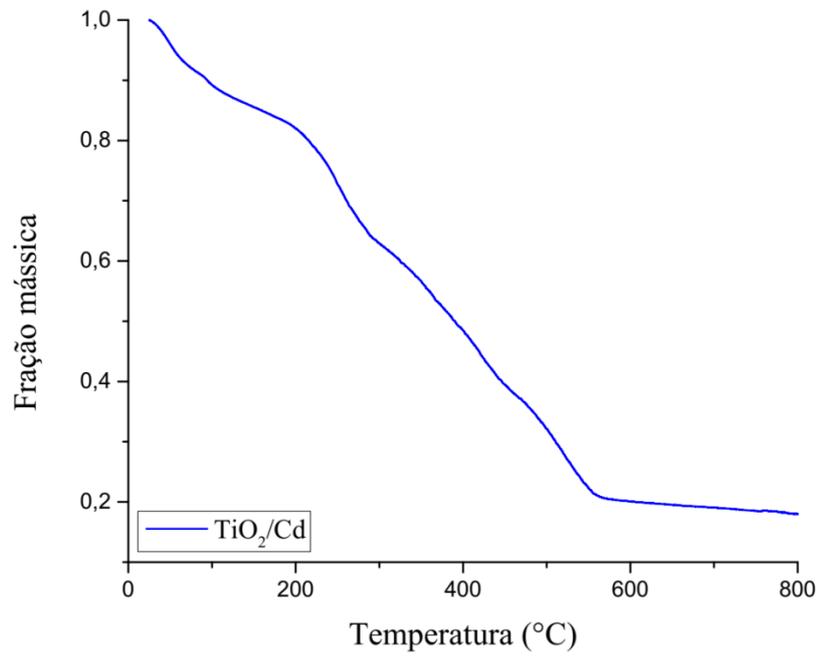


Figura 45. Análise térmica (TG) do $0,13\text{Cu}/\text{TiO}_2$.

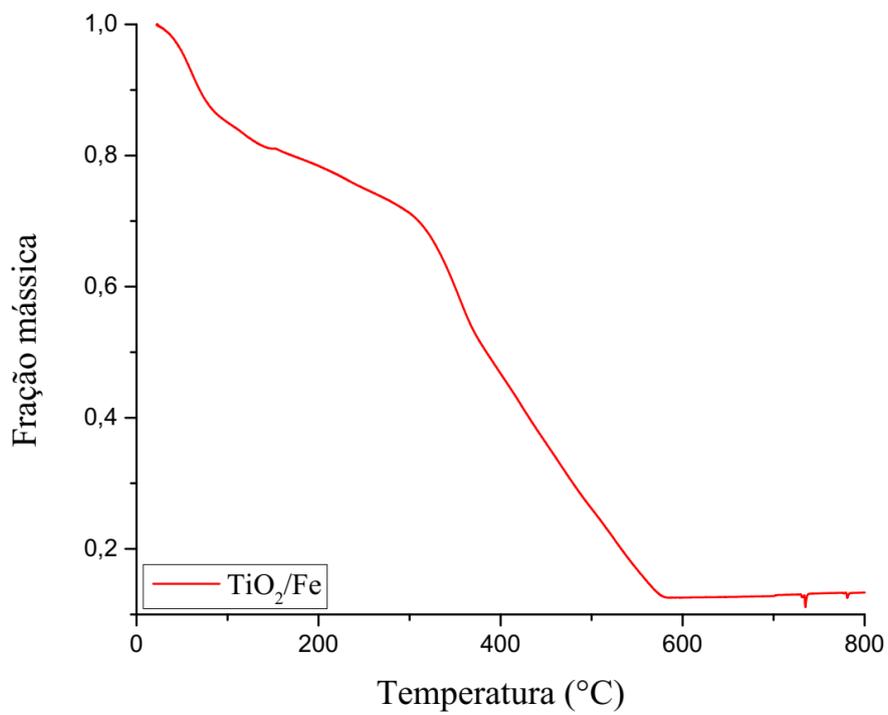


Figura 46. Análise térmica (TG) do $0,15\text{Fe}/\text{TiO}_2$.

ANEXO 2: IMAGENS DAS FIBRAS

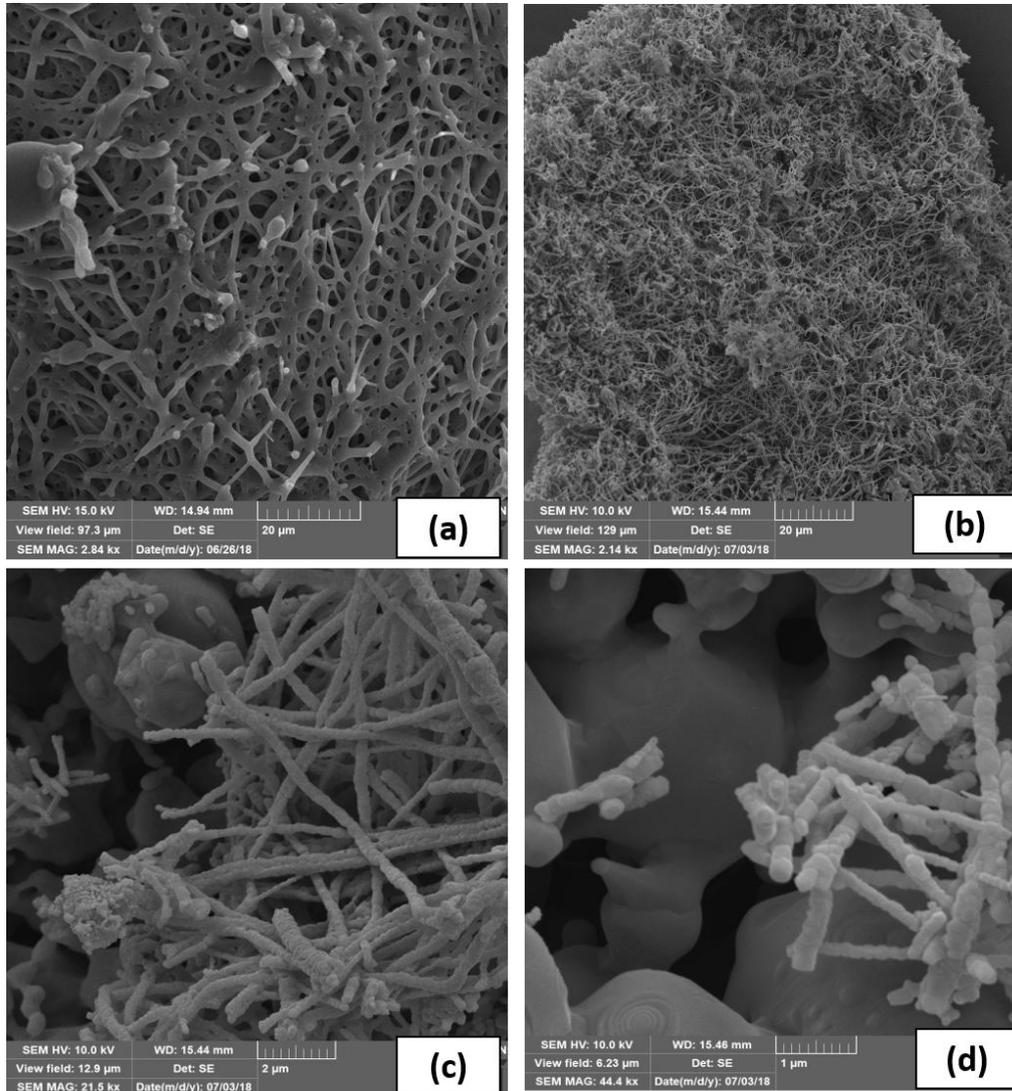


Figura 47. Imagens de MEV das fibras de $0,12\text{Cd}/\text{TiO}_2$. (a) Sem passar pelo tratamento térmico, com aproximação de 2840 vezes. (b) Após o tratamento térmico, com aproximação de 2400 vezes. (c) Após o tratamento térmico, com aproximação de 21500 vezes. (d) Após o tratamento térmico, com aproximação de 44400 vezes.

ANEXO 4: RESULTADOS DE EDS

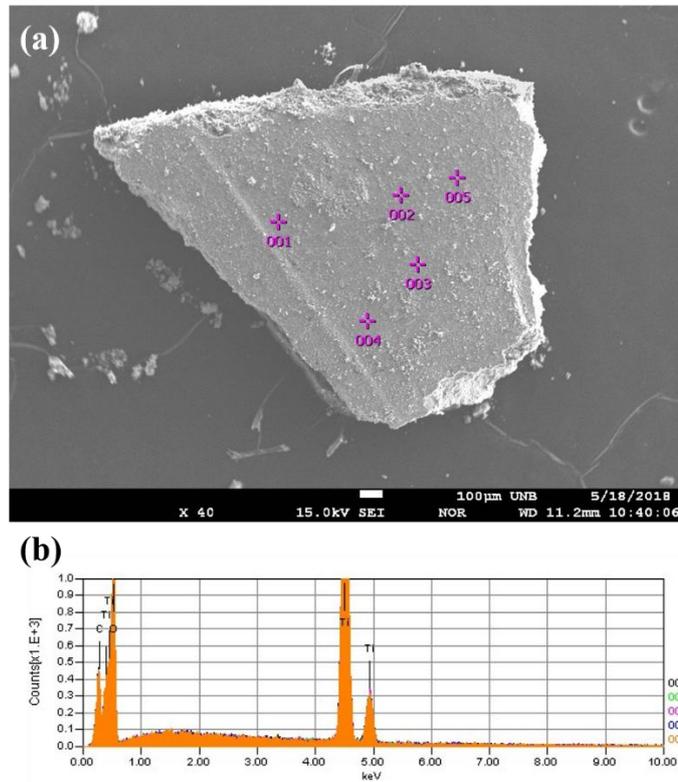


Figura 48. (a) Imagem dos 5 pontos de amostragem e (b) espectros de EDS das NFs de TiO_2 .

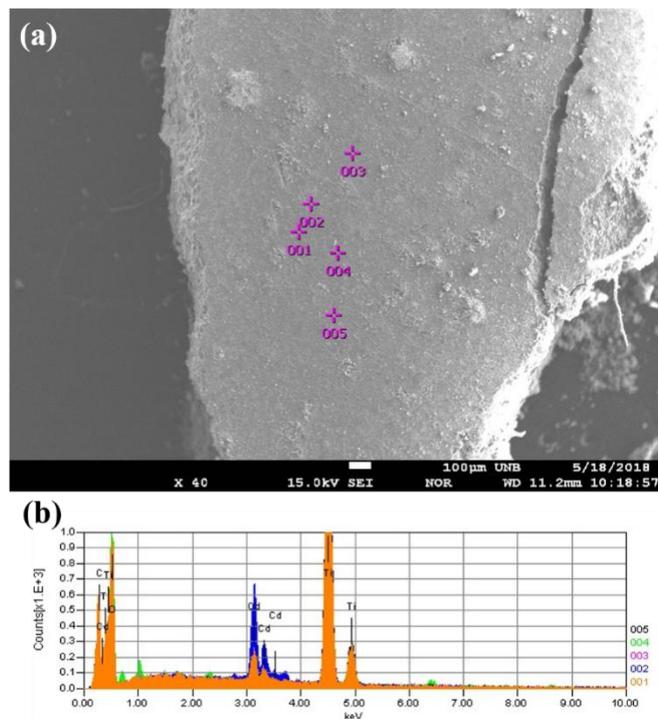


Figura 49. (a) Imagem dos 5 pontos de amostragem e (b) espectros de EDS das NFs de 0,12Cd/ TiO_2 .

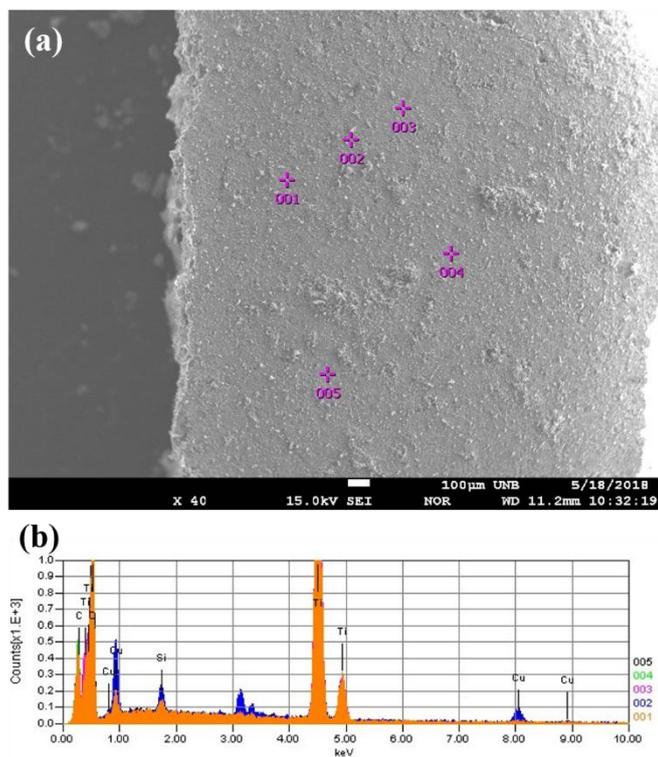


Figura 50. (a) Imagem dos 5 pontos de amostragem e (b) espectros de EDS das NFs de 0,13Cu/TiO₂.

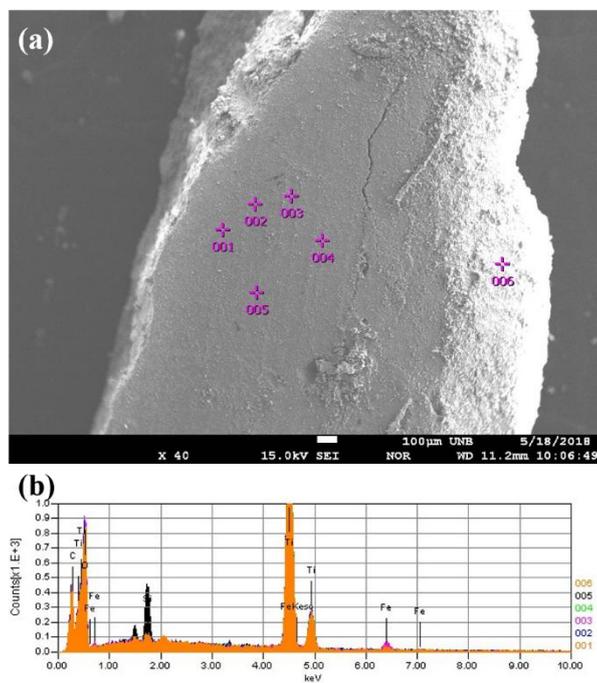


Figura 51. (a) Imagem dos 5 pontos de amostragem e (b) espectros de EDS das NFs de 0,15Fe/TiO₂.

Produção científica

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Graphene Oxide and GO/ZnO Nanocomposite as Catalysts for Epoxy Ring-opening of Epoxidized Soybean Fatty Acids Methyl Esters

Kaline A. Wanderley^a, Amanda M. Leite^b, Gabriel Cardoso^b, Anderson M. Medeiros^a,
Caroline L. Matos^a, Romulo C. Dutra^a, Paulo A. Z. Suarez^{a*}.

^aLaboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus
Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília-DF, Brazil.

^bLaboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA), Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus
Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília-DF, Brazil.

*Corresponding author.

Tel.: (+) 55 61 31073850. E-mail address: psuarez@unb.br

Abstract

In this work, the GO and GO/ZnO nanocomposite were successfully obtained from the oxidation of graphite and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and thermogravimetric analysis (TGA). In the GO/ZnO nanocomposite, the GO sheets were coated with ZnO nanoneedles aggregated with *ca.* 20 nm of diameter. The obtained materials were used as heterogeneous catalysts for acetylation of Soybean Fatty Acids Methyl Esters (FAME), promoting the epoxy ring-opening using acetic anhydride. The

1
2
3 epoxy ring was almost completely opened in the presence of GO or GO/ZnO
4
5 nanocomposite, with conversion rates up to 99% and selectivity of *ca.* 90%, and partially
6
7 opened using only ZnO. The GO/Zn and GO catalysts were reused three times with
8
9 conversion rate of *ca.* 85 and 74%, respectively.
10
11
12
13

14 *Keywords:* Graphene oxide, ZnO, nanocomposite, epoxide ring-opening, acetylation.
15
16
17

18 19 **1. Introduction**

20
21 Graphene oxide (GO) and related materials such as graphene/metal oxide
22
23 composites have received great attention due to their low cost, easy obtainability and
24
25 compatibility with various substrates (Nie et al., 2016; Sakthivel et al., 2017). Also,
26
27 synergistic effects provided by the combination of metal oxides and graphene can
28
29 improve their catalytic performance compared to the individual metal oxides (Nie et al.,
30
31 2016; Sakthivel et al., 2017). Among which, particularly ZnO (Guo et al., 2016;
32
33 Nasrollahzadeh et al., 2014) has excelled because of its strong oxidizing power, non-toxic
34
35 nature, low cost and its catalytic ability in both acidic and basic medium (Huang et al.,
36
37 2012; Joonwichien et al., 2012).
38
39
40
41

42 One of the ways most widely used to obtain GO is through the Hummers method
43
44 (Hummers and Offeman, 1958), which is based on the exhaustive oxidation of graphite
45
46 under strong acid conditions, using concentrated sulfuric acid, permanganate and
47
48 hydrogen peroxide. In the synthesis of GO by Hummers method, a series of functional
49
50 groups containing oxygen, such as alcohols, epoxides and carboxylates, as well as a small
51
52 quantity of sulfate groups are introduced to the graphene plane, acting, thus, as Brønsted
53
54 acids (Wang, et al., 2013), making these materials very active as catalyst in a myriad of
55
56 organic molecules transformation (Navalón et al., 2018). Moreover, GO/metal oxide
57
58
59
60

1
2
3 composites have advantage of having both strong Brønsted as well as Lewis acid
4 properties (Marso et al., 2017). Thus, the introduction of different functional groups
5 makes GO and its composites excellent catalysts for many synthetic transformations, such
6 as sulfides, thiols (Dreyer et al., 2010), C-H bond (Jia et al., 2011), alcohols and alkenes
7 oxidation (Dreyer et al., 2010), hydrogenation of nitrobenzene (Gao et al., 2011) and
8 epoxide ring opening (Acocella et al., 2016; Dhakshinamoorthy et al., 2012). These solid
9 materials can act as heterogeneous acid catalysts, which prevent the dispersion in water,
10 enhance its mechanical properties and interact easily with nucleophilic centers (Cheng et
11 al., 2016; Garg et al., 2014).

22
23 Epoxidation followed by ring opening reaction, particularly of vegetable oils or
24 Fatty Acids Methyl Esters (FAME), has been studied with the intent of utilizing the
25 epoxidized products as an intermediate for polymer preparations (Diciccio and Coates,
26 2011; Nicolau et al., 2012), such as polyesters, polyurethanes, biolubricants (Sharma et
27 al., 2015; Sharma and Dalai, 2013), and epoxy resins (Samper et al., 2012), or as stabilizer
28 for plastics. FAME, produced from many different sources (Ruschel et al., 2016), has
29 been used as biofuel (biodiesel) to partially or completely substitute of diesel fuel.
30 Because of the poor low temperature performance, and low oxidative and thermal stability
31 of some vegetable oils and their derived FAME, epoxidation was also suggested to
32 improve these undesired properties are ascertained (Biresaw and Bantchev, 2013; A.
33 Wang et al., 2013).

34
35 After the vegetable oil or FAME is epoxidized, the first modification step
36 performed is the oxirane ring-opening, followed by an acylation step. Recent studies have
37 shown that ring-opening, esterification and/or acetylation result in: *i*) improved viscosity
38 index; *ii*) better low temperature flow properties; *iii*) increased thermal and oxidative
39 stability; *iv*) lower coefficients of friction, and *v*) enhance lubricity characteristics
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 (McNutt and He, 2016). Nevertheless, epoxy ring-opening, using acetic anhydride, is
4
5 performed with strong acid or basic catalysts, excess of reagents, high temperatures, and
6
7 long times as well as high mass fractions of heterogeneous catalysts. In this context, the
8
9 relatively acid catalysts GO and GO/ZnO were used in the ring-opening reaction of
10
11 epoxidized soybean FAME.
12
13

14 15 16 17 **2. Experimental Section**

18 19 *2.1. Chemicals and Materials*

20
21 Synthetic graphite powder (< 20 micron), zinc oxide (ZnO), anhydrous MgSO₄
22
23 and basic alumina (Al₂O₃) were purchased from Aldrich; potassium permanganate
24
25 (KMnO₄) from Merck; 98% sulfuric acid (H₂SO₄), 30% hydrogen peroxide (H₂O₂), zinc
26
27 chloride (ZnCl₂), sodium hydroxide (NaOH), acetic anhydride, and absolute ethanol were
28
29 purchased from Vetec. Commercial refined soybean oil was purchased from a local store.
30
31 99% methanol (MeOH) was purchased from Cromaline. Potassium hydroxide (KOH) and
32
33 sodium bicarbonate (NaHCO₃) were purchased from Synth. 85% Formic acid (HCOOH)
34
35 was purchased from Dinâmica and the Nitrogen Gas (N₂) was purchased from White
36
37 Martins. All chemicals were analytical grade and were used as received without further
38
39 purification.
40
41
42
43
44
45
46

47 *2.2. Synthesis of Graphene Oxide (GO) and GO/ZnO Nanocomposite*

48
49 The graphene oxide (GO) was prepared from graphite powder using a modified
50
51 (Huang et al., 2012; Min and Lu, 2011) Hummers method (Hummers and Offeman,
52
53 1958). H₂SO₄ (46 mL) and graphite (2 g) were stirred vigorously in an ice bath, KMnO₄
54
55 (6 g) was slowly added and stirred for about 30 min. Water (50 mL) was added and stirred.
56
57 Finally, more water (300 mL) was added, followed by the slow addition H₂O₂ (10 mL).
58
59
60

1
2
3 The dispersion obtained was centrifuged at 6000 rpm for 15 min and rinsed repeatedly
4
5 with water to remove the remaining salt until pH 7, washed with ethanol and dried at
6
7 room temperature (Zhang et al., 2011).
8
9

10 The synthesis of GO/ZnO nanocomposite was based on B. Li et al. Procedure (Li
11
12 et al., 2012), in which 0.1 g of GO was dispersed in 40 mL of water by ultra-sonication.
13
14 ZnCl₂ (1.0 mmol) and NaOH (10.0 mmol) were successively dissolved in the GO
15
16 suspension. The mixture was stirred for 6h at 90 °C and then cooled to room temperature.
17
18 The composite obtained was filtered, washed with water and ethanol, and dried at room
19
20 temperature.
21
22

23 24 25 26 *2.3. FAME Epoxidation and Ring-Opening Reactions* 27

28 The soybean FAME was obtained by transesterification, as described in the
29
30 literature (Oliveira et al., 2006; Ramalho et al., 2014), with a mass ratio of 6.42:57.5:1
31
32 (soybean oil:MeOH:KOH), in which KOH was completely dissolved in MeOH under
33
34 magnetic stirring and nitrogen atmosphere in a reactor. Then, the dried soybean oil was
35
36 added into the reactor and the mixture was maintained under stirring for 3 h at room
37
38 temperature. The final product was washed repeatedly with distilled water, dried with
39
40 anhydrous MgSO₄ under vacuum, filtered on a basic alumina column under nitrogen
41
42 atmosphere and stored at below 0 °C temperature, to prevent the oxidation of the
43
44 unsaturation.
45
46
47

48 Soybean FAME (*ca.* 30 g) was placed in a reflux system at 60 °C and a mixture of H₂O₂
49
50 and formic acid was slowly added to the reaction, with a mass ratio of 1.42:1.92:1.88
51
52 (Soybean FAME:Formic Acid:Hydrogen Peroxide), then the temperature of the system
53
54 was increased to 80 °C and the reaction refluxed for 5 h. After cooling, the system was
55
56 washed repeatedly with distilled water, dried with anhydrous MgSO₄ under vacuum,
57
58
59
60

1
2
3 filtered on a basic alumina column under nitrogen atmosphere and stored at below 0 °C
4
5 temperature (Campanella et al., 2008).
6

7
8 After the FAME epoxidation, the oxirane ring opening was performed by
9
10 **acetylation reaction** (Oliveira et al., 2017), in which FAME epoxide (1,0 g) was mixed
11
12 with acetic anhydride (1,0 g) and different amounts of GO, ZnO and GO/ZnO catalysts
13
14 were added to mixture under stirring in a schlenk tube at 120 °C for 12 h or 24 h. The
15
16 modified FAME was washed with ethanol and centrifuged at 6000 rpm for 15 min, then,
17
18 dried under vacuum for 24 h. The reusability of GO and GO/ZnO catalysts were
19
20 measured in the oxirane ring-opening of epoxidized soybean FAME, three cycles of the
21
22 catalytic experiment for each catalyst were carried out in optimal conditions. In all
23
24 recycling experiments, the reaction mixture was centrifuged after the reaction in order to
25
26 separate the catalysts. The GO and GO/ZnO catalysts were washed with water and dried
27
28 at 50 °C before being reused in the reaction.
29
30
31
32
33
34

35 2.4. General Characterization

36
37 GO and GO/ZnO nanocomposites were characterized by X-ray powder diffraction
38
39 collected at room temperature using a Bruker D8 with copper rotating anode ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} =$
40
41 $1,5404 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 1} = 0,5$) sealed-tube fine focus x-ray source. Intensity data
42
43 were collected in step scanning mode ranging from 5 to 90° (2 θ), step size of 0.01°, Soller
44
45 slit with 2.5° divergence, scattering slit of 2.5° and receiving slit of 0.3 mm. Scanning
46
47 Electron Microscopy (SEM) images were collected using a scanning electron microscope
48
49 JEOL (JSM-6610) working at 15 kV. Samples were prepared by deposition on aluminum
50
51 sample holders followed by carbon coating and a later gold coating (*ca.* 20 nm) to 5 mA.
52
53 Transmission Electron Microscopy (TEM) images were obtained using a transmission
54
55 electron microscope JEOL 1011. Samples were diluted in ethanol, deposited in a **copper**
56
57 grid, and dried at room temperature. The FAME products were analyzed by infrared
58
59
60

1
2
3 spectroscopy using a FT-IR spectrometer model IR Prestige from Shimadzu, with ATR
4
5 Miracle cell and by nuclear magnetic resonance ^1H NMR spectroscopy (600 MHz,
6
7 CDCl_3), using a Bruker, model Magneto Ascend 600 with Console Avance III HD.
8
9

10 11 12 **3. Results and discussion**

13 14 *3.1. Characterization of GO and GO/ZnO Nanocomposite*

15
16
17 Oxidation of graphite to graphene using a modified Hummers method was
18
19 evaluated by X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns (Figure 1) show that after
20
21 oxidation, the diffraction peaks of graphite in $2\theta = 26.6^\circ$ ($d_{\text{hkl}} = 002$) and $2\theta = 54.4^\circ$ (d_{hkl}
22
23 $= 004$) disappeared, while for graphene appeared a broad and characteristic peak at a
24
25 lower diffraction angle in $2\theta = 13.1^\circ$ ($d_{\text{hkl}} = 001$). The absence of the characteristic
26
27 diffraction peaks of graphite confirmed the obtainment of graphene oxide (Huang et al.,
28
29 2012). Moreover, the introduction of oxygen-containing functional groups on the surfaces
30
31 of the graphite sheet induced a interplanar distance at GO of *ca.* 6.75 Å, using the Bragg's
32
33 law ($2d \sin \theta = n\lambda$) (Sheng et al., 2013), that is much larger than of the graphite (3.35 Å),
34
35
36 as described in the literature (J. Bian et al., 2009; Jun Bian et al., 2009). The diffraction
37
38 peaks of GO/ZnO nanocomposite are like those of hexagonal phase wurtzite ZnO
39
40 (data_82028-ICSD) as well as was observed the characteristic diffraction peak of
41
42 graphene in $2\theta = 13.1^\circ$ ($d_{\text{hkl}} = 001$), demonstrating that the GO/ZnO nanocomposite was
43
44
45 obtained successfully.
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

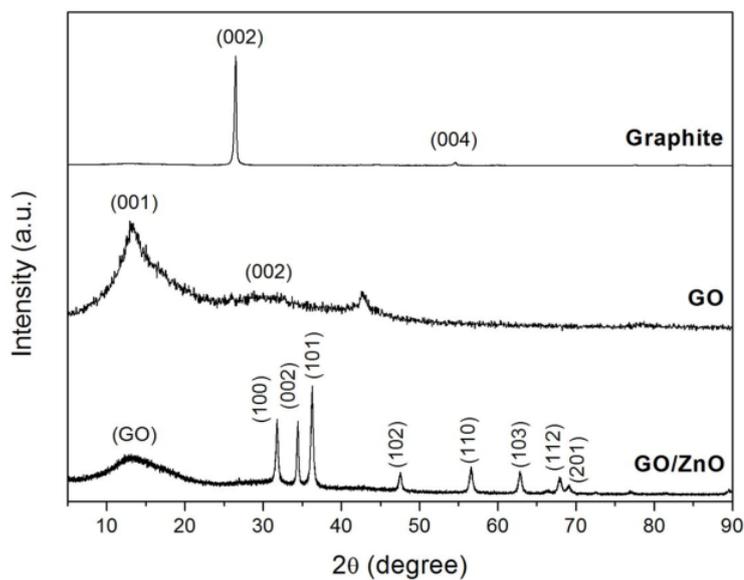


Figure 1. XRD Patterns of graphite, graphene oxide (GO) and GO/ZnO nanocomposite.

Microstructures and morphologies of GO and GO/ZnO nanocomposite were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). In the SEM image of GO (Figure 2), can be seen the stacked structure of graphene sheets with thin layers arranged like waves or wrinkles in the surface, whereas GO/ZnO nanocomposite is observed the presence of small particles of ZnO deposited on and between the GO sheets surfaces, as can be best seen in the TEM images (Figure 3).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

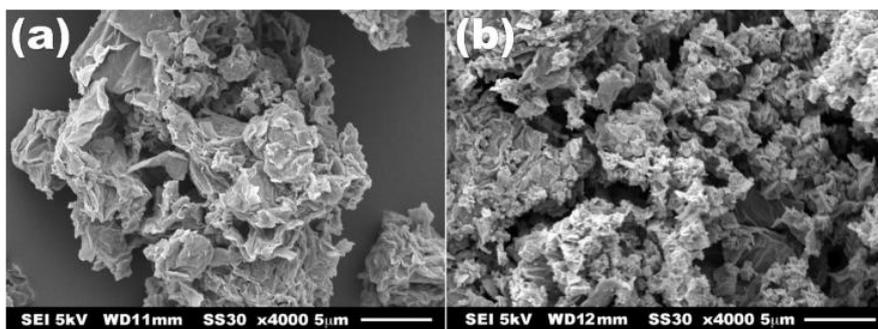


Figure 2. SEM images of (a) GO and (b) GO/ZnO nanocomposite.

In the TEM and HR-TEM images (Figure 3) it is possible to distinguish the light-gray thin films, that are the GO sheets, from the dark regions on the GO background that are due to the presence of ZnO nanoparticles. The GO sheets were decorated with ZnO nanoneedles aggregated with *ca.* 20 nm of diameter, in which the ZnO nanoparticles were mainly located at the edge of the GO sheets. The interplanar distance found in the HR-TEM was *ca.* 0.272 nm, which corroborate with data of interplanar spacing of ZnO obtained by XRD pattern *ca.* 2.47 Å, using the Bragg's law ($2d \sin \theta = \lambda$) in $2\theta = 36.31^\circ$ ($d_{hkl} = 101$), Figure 1.

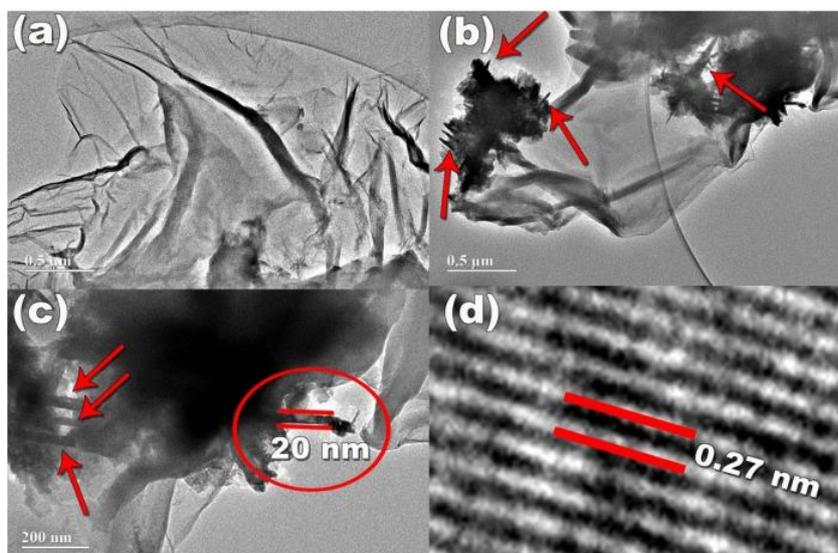
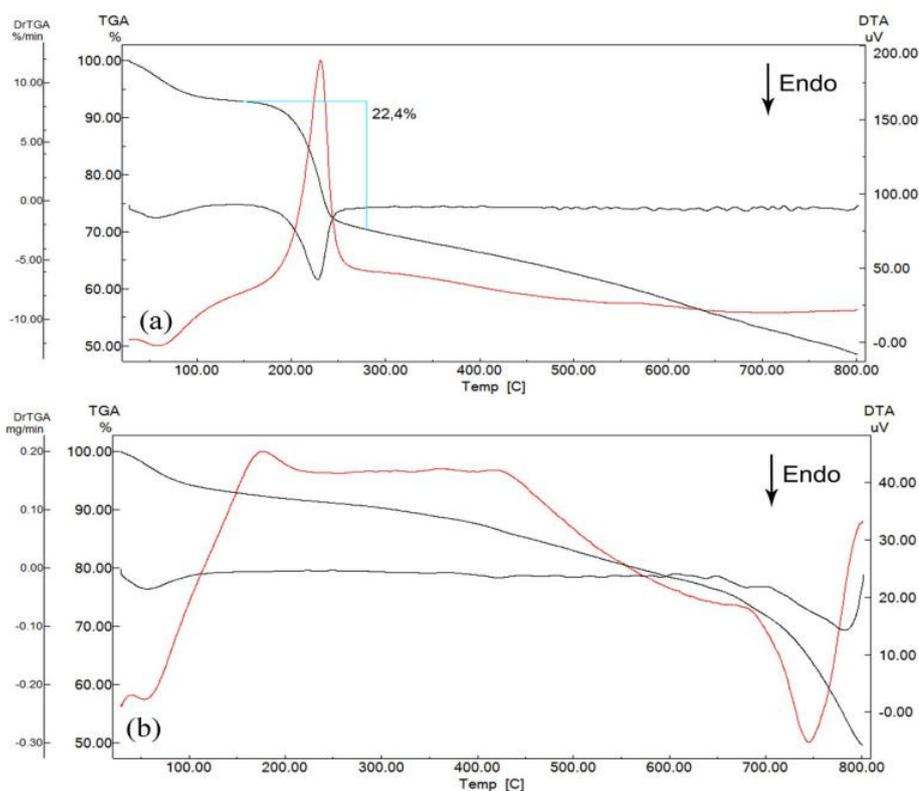


Figure 3. HR-TEM images of (a) GO, (b) GO/ZnO, (c) ZnO nanoneedles are indicated by red arrows and (d) interplanar distance of ZnO nanoparticle.

Thermogravimetric curves show the thermal stability of GO and GO/ZnO (Figure 4). The highest rate of mass loss to the GO has occurred between 100 and 300 °C, indicating the release of CO, CO₂ and vapors from the most labile functional groups during pyrolysis. Differential thermal analysis (DTA) curve of GO/ZnO presents an exothermic loss due to liberation of CO, CO₂ and vapors due to the presence of GO in the nanocomposite. At higher temperatures, weight loss continues up to 500 °C, which could be associated to decomposition of reminiscent Zn(OH)₂ (Moharram et al., 2014). Above 700 °C, the DTA curve of GO/ZnO has a prominent endothermic peak which can be

1
2
3 attributed to the structural reorganization of ZnO, reduction and sublimation of the Zn
4
5 (Anthrop and Searcy, 1964), and the crystallization of some amorphous carbon (Araújo
6
7 et al., 2009). These results agree with XRD patterns data, confirming the obtaining of the
8
9 nanocomposite, moreover, show their thermal stability.
10
11
12
13
14

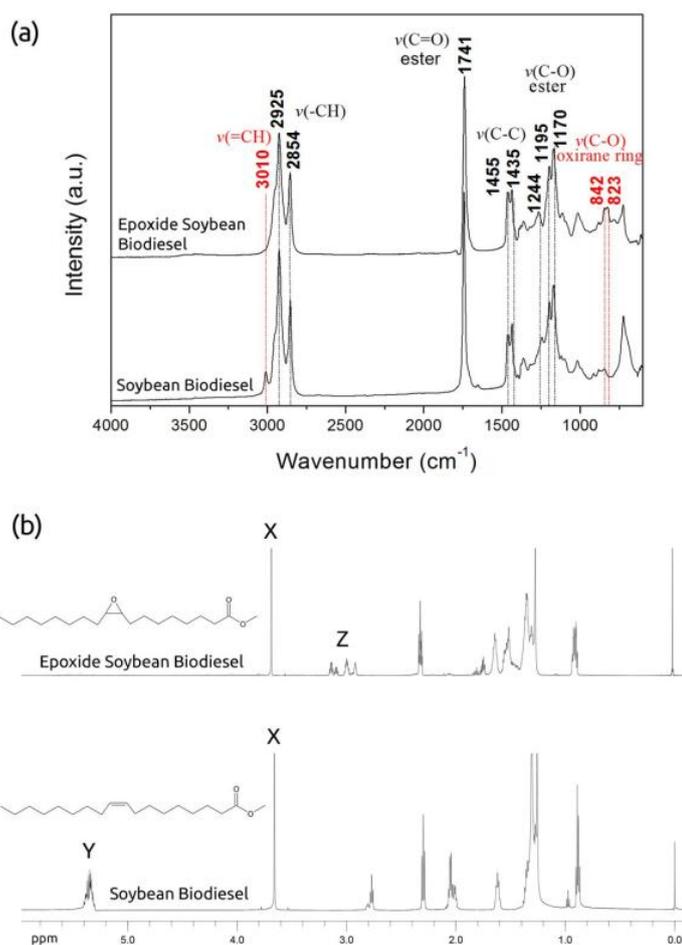


48 **Figure 4.** Thermogravimetric curves of (a) GO and (b) GO/ZnO.

49 3.2. Catalytic Performance of GO and GO/ZnO nanocomposite

50
51
52 Soybean FAME were obtained by transesterification as described in a previous
53
54 work (Ramalho et al., 2014), using KOH, methanol and dried soybean oil. The final
55
56 product was *ca.* 99,3% pureness in FAME, measured by HPLC using a method previously
57
58
59
60

described (Carvalho et al., 2012). Moreover, soybean FAME and epoxide soybean FAME were evaluated by FTIR and ^1H NMR spectroscopies (Figure 5). The main characteristic of the soybean FAME in the FTIR spectrum is the presence of an absorption band attributed to sp^2 carbon of C-H group with stretch at 3010 cm^{-1} . There are characteristic peaks in the ^1H NMR spectrum with displacements in the region at 5.2 - 5.6 ppm (Y in Figure 5b), which are attributed to the hydrogens adjacent to the unsaturation.

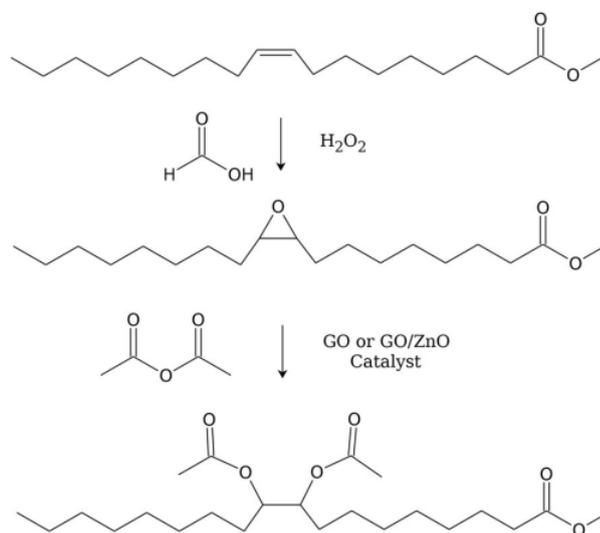


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Figure 5. (a) FTIR and (b) ^1H NMR spectra of the soybean FAME and epoxidized soybean FAME.

When the epoxide soybean FAME is formed, the characteristic band in the FTIR spectrum of C-H sp^2 carbon of the FAME disappears and new one arises at *ca.* 823 and 842 cm^{-1} referring to C-O stretches present in the oxirane ring of epoxy group. The ^1H NMR spectrum shown that the typical signals of the hydrogen nucleus adjacent to the FAME unsaturation bond at 5.2 – 5.6 ppm (Y in Figure 5b) were vanished. Concomitantly, the hydrogen signals of the epoxide ring arose between 2.8 – 3.2 ppm, Z in Figure 5b (Jacintho et al., 2009; Oliveira et al., 2017). The conversion of soybean FAME to epoxide soybean FAME ($(Y_{\text{initial}} - Y_{\text{final}})/Y_{\text{initial}} \times 100$) was *ca.* 98,4% and the selectivity of the epoxidation reaction ($Z/Y \times 100$) was *ca.* 79,8%, because 2H of Y form 2H of Z, in which Y is the amount of hydrogen on the peak area from 5.2 – 5.6 ppm and Z is the amount of unshielded hydrogen on the peak area from 2.8 – 3.2 ppm. According to literature, it is possible to identify the opening of epoxide by the integration of the relative areas in ^1H MNR spectra (Aerts and Jacobs, 2004). The peak at *ca.* 3.6 ppm (X in Figure 5b), corresponding to OCH_3 hydrogens of the terminal ester groups of FAME carbon chain, was used as internal standard for conversion and selectivity calculation, since it does not change in the reaction.

The epoxidation was performed aiming the posterior epoxy ring-opening with acetic anhydride in the presence of GO and GO/ZnO catalysts, resulting in an acetylated FAME, the di-acetyl soybean FAME (Scheme 1). The acetylation products were analyzed by FTIR and ^1H NMR spectroscopies.



Scheme 1. Epoxidation and Ring-opening of epoxidized soybean FAME.

The disappearance of characteristic vibrational modes of epoxy in *ca.* 823 and 842 cm^{-1} in the FTIR spectrum (Figure 6) evidences the oxirane ring-opening, as well as the absorption band in *ca.* 1234 cm^{-1} related to acetic anhydride present in the structure (Azeh et al., 2013; Wang et al., 2016). Another important indication of the addition of acetic anhydride in the modified FAME is the acetic acid formation, characterized by the presence of the vibrational mode in *ca.* 1738 cm^{-1} related to C=O stretches.

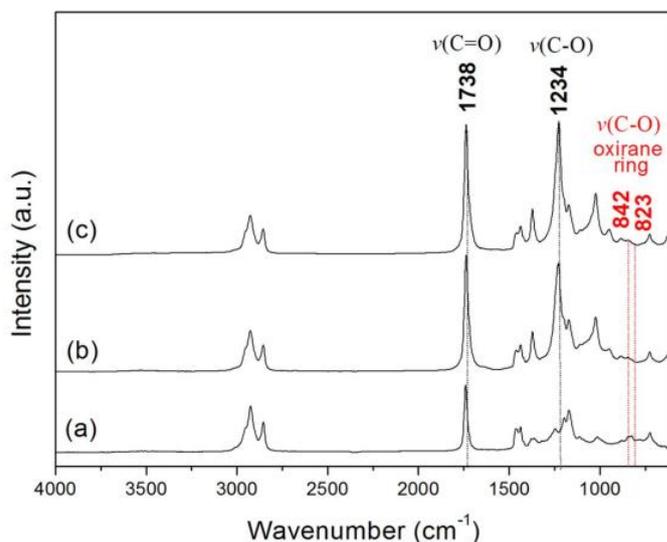


Figure 6. FTIR Spectra of (a) Epoxide Soybean FAME and oxirane ring-opening reaction of the epoxidized soybean FAME performed with acetic anhydride in the presence of (b) GO and (c) GO/ZnO catalysts.

The epoxy ring-opening reaction was evaluated by ^1H NMR spectroscopy by the decreasing of the characteristic peaks of protons adjacent to the oxirane ring in *ca.* 2.8 at 3.2 ppm (Scala and Wool, 2002) (Figure 7). The conversion of epoxy ring-opening reaction was calculated, as well as before, using the relation $(Z_{\text{initial}} - Z_{\text{final}})/Z_{\text{initial}} \times 100$ and the selectivity of the acetylation reaction by $A/3Z \times 100$, since 2H of Z form 6H of A (Figure 7), a unshielded methyl adjacent to a carbonyl of the di-acetyl group, in which A is the amount of hydrogen on the peak area around 2.0 ppm and Z is the amount of unshielded hydrogen on the peak area from 2.8 – 3.2 ppm. Thus, the peak at *ca.* 3.6 ppm (X in Figure 7), corresponding to OCH_3 hydrogens of the terminal ester groups of FAME carbon chain, was also used as internal standard, because to it does not change during the

1
2
3 reaction.
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

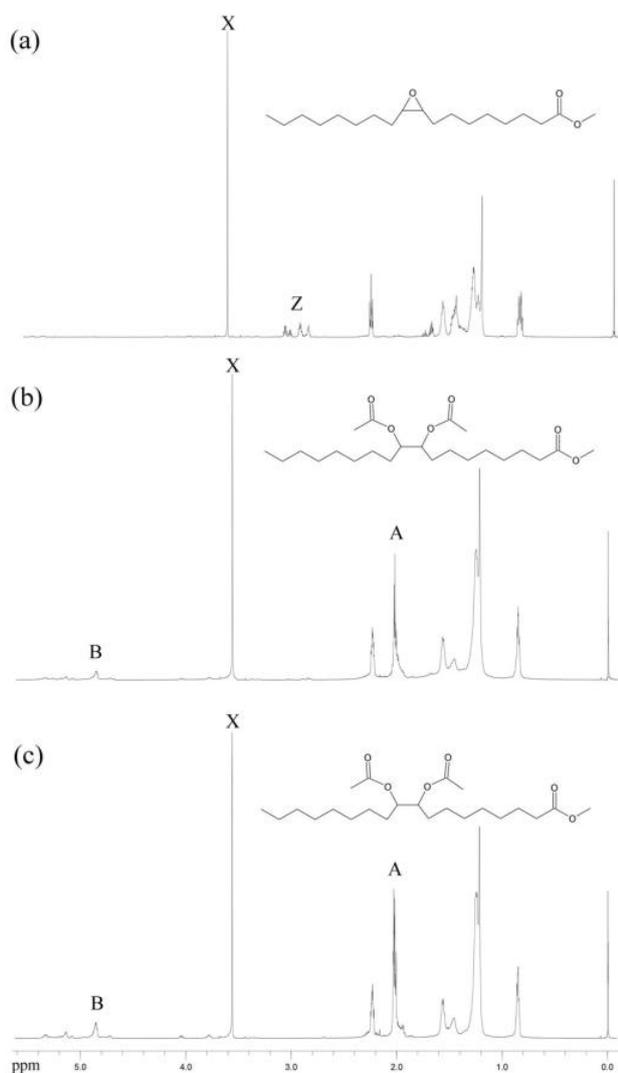


Figure 7. ¹H MNR spectra of (a) Epoxide Soybean FAME and oxirane ring-opening reaction of the epoxidized FAME performed with acetic anhydride in the presence of (b) GO and (c) GO/ZnO catalysts.

The acetic anhydride represents a relatively weak nucleophile, therefore the reaction usually demands high acidity/alkalinity, reagent excess, or long reaction times and high temperatures (Madankar et al., 2013). The GO and GO/ZnO catalysts were thermally stable around 150 °C (Figure 4), thus, the acetylation reaction was performed until 120 °C and 24 h using 1 or 10 % w/w of catalysts (Table 1). Reactions carried out at lowest temperatures (80 at 100 °C) and in a short time (until 12 h) present low conversion rates (*ca.* 30 to 45%). The epoxy ring was almost completely open in the presence of GO/ZnO nanocomposite catalyst (*ca.* 98.6%), partially open using only GO (*ca.* 88.2%), and poorly opened using only ZnO (*ca.* 59.6%) as catalysts, at optimal conditions, at 120 °C for 24 h. The selectivity was increased when the amount of catalyst was enhanced to 10% w/w, being still a low amount of catalyst, mainly ZnO in the GO/ZnO nanocomposite, comparing with works in the literature with similar results using 15% w/w of catalyst for epoxy ring-opening in acetylation reaction (Oliveira et al., 2017). The results are even better when the amount of GO was enhanced to 20% w/w, showing the efficiency of GO as acid catalyst.

Table 1. Conversion and selectivity of epoxy ring-opening in the acetylation reaction, in the presence of GO, ZnO and GO/ZnO catalysts at 120 °C for different times and amounts of catalysts.

| Catalyst | % w/w | Time (h) | Conversion (%) | Selectivity (%) |
|----------|-------|----------|----------------|-----------------|
| - | 0 | 12 | 8.26 | 22.8 |
| - | 0 | 24 | 10.3 | 28.9 |
| GO | 1 | 12 | 75.1 | 54.9 |
| GO | 1 | 24 | 81.4 | 61.4 |

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

| | | | | |
|--------|----|----|------|------|
| GO | 10 | 12 | 83.3 | 68.8 |
| GO | 10 | 24 | 88.2 | 75.4 |
| GO | 20 | 24 | 96.3 | 88.1 |
| ZnO | 1 | 12 | 50.9 | 49.2 |
| ZnO | 1 | 24 | 49.8 | 50.3 |
| ZnO | 10 | 12 | 56.3 | 47.6 |
| ZnO | 10 | 24 | 59.6 | 57.1 |
| GO/ZnO | 1 | 12 | 95.9 | 71.2 |
| GO/ZnO | 1 | 24 | 96.3 | 73.8 |
| GO/ZnO | 10 | 12 | 98.4 | 85.4 |
| GO/ZnO | 10 | 24 | 98.6 | 89.5 |

3.3. Catalytic Recycle

The reusability of GO and GO/ZnO nanocomposite catalysts were performed in the epoxy ring-opening of epoxidized FAME (Figure 8), showing activities up to 85% in all recycle reactions. There was a small mass loss, but after three cycles the catalytic activity was almost completely preserved. XRD analysis (Figure 8b) indicates the leaching of the ZnO nanoparticles from composite, resulting in a reduction of 11% in the reaction yield upon the third recycle. Noteworthy, these results are similar those ones presented by GO (reaction yield of *ca.* 10 %) under the same recycle regime. Thus, the heterogeneous acid catalysts herein presented were not deactivated during the acetylation reaction, presenting excellent activity/cycle, thermal stability around 120 °C and water tolerance, in addition, both heterogeneous catalysts can be easily separated from the reaction medium.

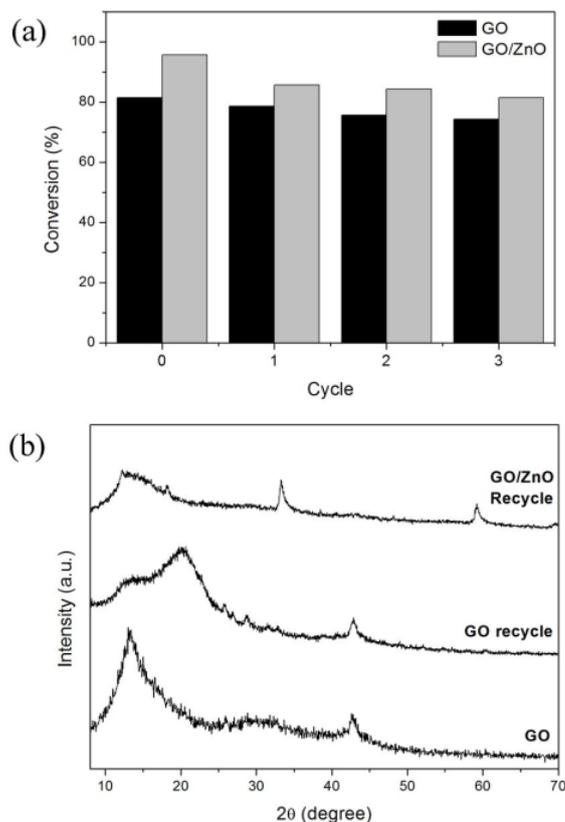


Figure 8. (a) Recycle reactions of ring-opening of epoxidized soybean FAME using GO and GO/ZnO catalysts and (b) XRD patterns of GO and GO/ZnO after recycling reactions comparing of GO before reaction.

4. Conclusion

The GO and GO/ZnO nanocomposite were synthesized, characterized and used as a heterogeneous catalytic system for the acetylation of soybean FAME. Indeed, GO and GO/ZnO were active for epoxy ring-opening with acetic anhydride, achieving great conversion rates and selectivity. The best results were obtained at 120 °C for 24 h. The GO/ZnO nanocomposite has showed better performance than GO catalyst and the

1
2
3 selectivity was enhanced when the amount of catalyst was increased. The epoxy ring was
4 almost completely open in the presence of GO or GO/ZnO nanocomposite and partially
5 open using only ZnO as catalysts, with conversion up to *ca.* 99% and selectivity of *ca.*
6 90%, showing that the proposed reaction could be easily performed using GO or GO/ZnO
7 catalysts. The catalytic activities in all recycle reactions were practically preserved with
8 activities up to 85%. Although the activity of GO/ZnO catalyst decreased probably due
9 to the ZnO nanoparticles leaching, the GO catalyst showed stable catalytic activity and
10 does not undergo deactivation during the acetylation reaction. Therefore, the GO and
11 GO/ZnO heterogeneous catalysts present good conversion and selectivity for epoxy ring-
12 opening in the acetylation reaction of epoxide soybean FAME with ease of separation,
13 excellent activity, thermal stability at 120 °C, being great catalysts for these reactions.
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

30 **Acknowledgments:** Authors acknowledge CAPES, CNPq and FAP-DF for financial
31 support and fellowships.
32
33
34
35
36
37

38 References

- 39
40
41
42 Acocella, M.R., Corcione, C.E., Giuri, A., Maggio, M., Maffezzoli, A., Guerra, G., Graphene oxide
43 as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins. *RSC Adv.* 6,
44 23858–23865 (2016).
45
46
47
48 Aerts, H.A.J., Jacobs, P.A., Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using
49 ¹H NMR. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81, 841–846 (2004).
50
51
52 Anthrop, D.F., Searcy, A.W., Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide. *J. Phys.*
53 *Chem.* 68, 2335–2342 (1964).
54
55
56
57
58 Araújo, J.V.D.S., Ferreira, R. V., Yoshida, M.I., Pasa, V.M.D., Zinc nanowires synthesized on a
59
60

- 1 large scale by a simple carbothermal process. *Solid State Sci.* 11, 1673–1679 (2009).
- 2
3
- 4 Azeh, Y., Olatunji, G.A., Mohammed, C., Mamza, P.A., Acetylation of wood flour from four wood
5 species grown in Nigeria using vinegar and acetic anhydride. *Int. J. Carbohydr. Chem.* 2013,
6
7 1–6 (2013).
- 8
9
- 10 Bian, J., Xiao, M., Wang, S., Wang, X., Lu, Y., Meng, Y., Highly effective synthesis of dimethyl
11 carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper-nickel/graphite bimetallic
12 nanocomposite catalyst. *Chem. Eng. J.* 147, 287–296 (2009).
- 13
14
15
- 16 Bian, J., Xiao, M., Wang, S.J., Lu, Y.X., Meng, Y.Z., Graphite oxide as a novel host material of
17 catalytically active Cu-Ni bimetallic nanoparticles. *Catal. Commun.* 10, 1529–1533 (2009).
- 18
19
20
- 21 Biresaw, G., Bantchev, G.B., Tribological properties of biobased ester phosphonates. *J. Am. Oil*
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
- Chem. Soc. 90, 891–902 (2013).
- Campanella, A., Fontanini, C., Baltanás, M.A., High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. *Chem. Eng. J.* 144, 466–475 (2008).
- Carvalho, M.S., Mendonça, M.A., Pinho, D.M.M., Resck, I.S., Suarez, P.A.Z., Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 763–769 (2012).
- Cheng, J., Qiu, Y., Huang, R., Yang, W., Zhou, J., Cen, K., Biodiesel production from wet microalgae by using graphene oxide as solid acid catalyst. *Bioresour. Technol.* 221, 344–349 (2016).
- Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Concepción, P., Fornés, V., Garcia, H., Graphene oxide as an acid catalyst for the room temperature ring opening of epoxides. *Chem. Commun.* 48, 5443–5445 (2012).
- Diciccio, A.M., Coates, G.W., Ring-opening copolymerization of maleic anhydride with epoxides: A chain-growth approach to unsaturated polyesters. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 10724–10727 (2011).
- Dreyer, D.R., Jia, H.P., Bielawski, C.W., Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for

- 1
2 facilitating oxidation and hydration reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49, 6813–6816
3
4 (2010).
5
6
7 Gao, Y., Ma, D., Wang, C., Guan, J., Bao, X., Reduced Graphene Oxide as Catalyst for
8
9 Hydrogenation of Nitrobenzene. *Chem. Commun.* 47, 2432–2434 (2011).
10
11 Garg, B., Bisht, T., Ling, Y.C., Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: A
12
13 comprehensive perspective. *Molecules* 19, 14582–14614 (2014).
14
15 Guo, Y., Chang, B., Wen, T., Zhao, C., Yin, H., Zhou, Y., Wang, Y., Yang, B., Zhang, S., One-pot
16
17 synthesis of graphene/zinc oxide by microwave irradiation with enhanced supercapacitor
18
19 performance. *RSC Adv.* 6, 19394–19403 (2016).
20
21
22 Huang, Z., Liu, G., Kang, F., Glucose-Promoted Zn-Based Metal – Organic Framework / Graphene
23
24 Oxide Composites for Hydrogen Sul fi de Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 4942–
25
26 4947 (2012).
27
28
29 Hummers, W.S., Offeman, R.E., Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339
30
31 (1958).
32
33
34 Jacintho, G.V.M., Brolo, A.G., Corio, P., Suarez, P. a Z., Rubim, J.C., Structural Investigation of
35
36 MFe_2O_4 (M = Fe, Co) Magnetic Fluids. *J. Phys. Chem. C* 113, 7684–7691 (2009).
37
38
39 Jia, H.P., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., C-H oxidation using graphite oxide. *Tetrahedron* 67,
40
41 4431–4434 (2011).
42
43
44 Joonwichien, S., Yamasue, E., Okumura, H., Ishihara, K.N., Effect of Static Magnetic Field on
45
46 Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over ZnO and TiO₂ Powders. *Appl. Magn.*
47
48 *Reson.* 42, 17–28 (2012).
49
50
51 Li, B., Liu, T., Wang, Y., Wang, Z., ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced
52
53 visible-light-driven photocatalytic performance. *J. Colloid Interface Sci.* 377, 114–121 (2012).
54
55
56 Madankar, C.S., Dalai, A.K., Naik, S.N., Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil.
57
58 *Ind. Crops Prod.* 44, 139–144 (2013).
59
60 Marso, T.M.M., Kalpage, C.S., Udugala-Ganehenege, M.Y., Metal modified graphene oxide

- 1
2 composite catalyst for the production of biodiesel via pre-esterification of Calophyllum
3
4 inophyllum oil. *Fuel* 199, 47–64 (2017).
5
6
7 McNutt, J., He, Q.S., Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification.
8
9 *J. Ind. Eng. Chem.* 36, 1–12 (2016).
10
11 Min, S., Lu, G., Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-
12
13 light-driven water reduction. *J. Phys. Chem. C* 115, 13938–13945 (2011).
14
15
16 Moharram, A.H., Mansour, S.A., Hussein, M.A., Rashad, M., Direct precipitation and
17
18 characterization of ZnO nanoparticles. *J. Nanomater.* 2014, 20–25 (2014).
19
20
21 Nasrollahzadeh, M., Jaleh, B., Jabbari, A., Synthesis, characterization and catalytic activity of
22
23 graphene oxide/ZnO nanocomposites. *RSC Adv.* 4, 36713–36720 (2014).
24
25
26 Navalón, S., Herance, J.R., Álvaro, M., García, H., General aspects in the use of graphenes in
27
28 catalysis. *Mater. Horizons* 5, 363–378 (2018).
29
30
31 Nicolau, A., Samios, D., Piatnick, C.M.S., Reiznautt, Q.B., Martini, D.D., Chagas, A.L., On the
32
33 polymerisation of the epoxidised biodiesel: The importance of the epoxy rings position, the
34
35 process and the products. *Eur. Polym. J.* 48, 1266–1278 (2012).
36
37
38 Nie, Y., Wang, W.N., Jiang, Y., Fortner, J., Biswas, P., Crumpled reduced graphene oxide-amine-
39
40 titanium dioxide nanocomposites for simultaneous carbon dioxide adsorption and
41
42 photoreduction. *Catal. Sci. Technol.* 6, 6187–6196 (2016).
43
44
45 Oliveira, J.S., Montalvão, R., Daher, L., Suarez, P.A.Z., Rubim, J.C., Determination of methyl ester
46
47 contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta* 69, 1278–1284
48
49 (2006).
50
51
52 Oliveira, R.S., Machado, P.M.A., Ramalho, H.F., Rangel, E.T., Suarez, P.A.Z., Acylation of
53
54 epoxidized soybean biodiesel catalyzed by SnO/Al₂O₃ and evaluation of physical chemical and
55
56 biologic activity of the product. *Ind. Crops Prod.* 104, 201–209 (2017).
57
58
59 Ramalho, H.F., Di Ferreira, K.M.C., Machado, P.M.A., Oliveira, R.S., Silva, L.P., Prauchner, M.J.,
60
Suarez, P.A.Z., Biphasic hydroformylation of soybean biodiesel using a rhodium complex

- 1 dissolved in ionic liquid. *Ind. Crops Prod.* 52, 211–218 (2014).
- 2
3
4 Ruschel, C.F.C., Ferrão, M.F., Dos Santos, F.P., Samios, D., Otimização do Processo de
5
6 Transesterificação em Duas Etapas para produção de biodiesel. *Quim. Nova* 39, 267–272
7
8 (2016).
- 9
10
11 Sakthivel, T.S., Das, S., Pratt, C.J., Seal, S., One-pot synthesis of a ceria-graphene oxide composite
12
13 for the efficient removal of arsenic species. *Nanoscale* 9, 3367–3374 (2017).
- 14
15
16 Samper, M.D., Fombuena, V., Boronat, T., García-Sanoguera, D., Balart, R., Thermal and
17
18 mechanical characterization of epoxy resins (ELO and ESO) cured with anhydrides. *JAOCS, J.*
19
20 *Am. Oil Chem. Soc.* 89, 1521–1528 (2012).
- 21
22
23 Scala, J. La, Wool, R.P., The effect of fatty acid composition on the acrylation kinetics of
24
25 epoxidized triacylglycerols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 59–63 (2002).
- 26
27
28 Sharma, R. V., Dalai, A.K., Synthesis of bio-lubricant from epoxy canola oil using sulfated Ti-
29
30 SBA-15 catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 142, 604–614 (2013).
- 31
32
33 Sharma, R. V., Somidi, A.K.R., Dalai, A.K., Preparation and properties evaluation of biolubricants
34
35 derived from canola oil and canola biodiesel. *J. Agric. Food Chem.* 63, 3235–3242 (2015).
- 36
37
38 Sheng, Y., Tang, X., Peng, E., Xue, J., Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for
39
40 cellular imaging. *J. Mater. Chem. B* 1, 512–521 (2013).
- 41
42
43 Wang, A., Chen, L., Jiang, D., Yan, Z., Vegetable oil-based ionic liquid microemulsions and their
44
45 potential as alternative renewable biolubricant basestocks. *Ind. Crops Prod.* 51, 425–429
46
47 (2013).
- 48
49
50 Wang, H., Deng, T., Wang, Y., Cui, X., Qi, Y., Mu, X., Hou, X., Zhu, Y., Graphene oxide as a
51
52 facile acid catalyst for the one-pot conversion of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural.
53
54 *Green Chem.* 15, 2379–2383 (2013).
- 55
56
57 Wang, J., Li, H., Zhang, R., Shi, X., Yi, J., Wang, J., Huang, Q., Yang, W., Highly active
58
59 copolymerization of ethylene and N-acetyl-O-(ω -alkenyl)-L-tyrosine ethyl esters catalyzed by
60
titanium complex. *Polymers (Basel)*. 8, 1–12 (2016).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Zhang, Q., He, Y.Q., Chen, X.G., Hu, D.H., Li, L.J., Yin, T., Ji, L.L., Structure and photocatalytic properties of TiO₂-Graphene Oxide intercalated composite. Chinese Sci. Bull. 56, 331–339 (2011).