

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rosana Balzer

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
ÓXIDOS METÁLICOS PARA OXIDAÇÃO CATALÍTICA
TOTAL DE BTX (BENZENO, TOLUENO E *ORTO*-XILENO) E
TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE MONOTERPENOS**

Florianópolis
2014

Rosana Balzer

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
ÓXIDOS METÁLICOS PARA OXIDAÇÃO CATALÍTICA
TOTAL DE BTX (BENZENO, TOLUENO E *ORTO*-XILENO) E
TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE MONOTERPENOS**

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando
Dias Probst

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Balzer, Rosana

Síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos para oxidação catalítica total de BTX (benzeno, tolueno e orto-xileno) e transformação química de monoterpenos / Rosana Balzer ; orientador, Luiz Fernando Dias Probst - Florianópolis, SC, 2014.

166 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

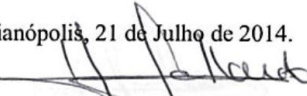
1. Química. 2. Oxidação Catalítica Total. 3. BTX. 4. Epoxidação. 5. Monoterpenos. I. Probst, Luiz Fernando Dias. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Rosana Balzer

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
ÓXIDOS METÁLICOS PARA OXIDAÇÃO CATALÍTICA
TOTAL DE BTX (BENZENO, TOLUENO E ORTO-XILENO) E
TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE MONOTERPENOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de **Doutor em Química**, e aprovada em sua forma final pelo **Programa de Pós Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

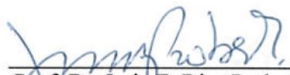
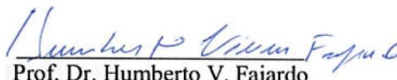


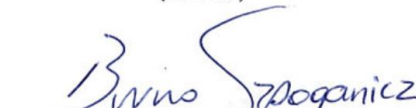
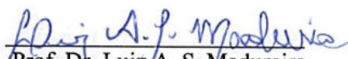
Florianópolis, 21 de Julho de 2014.



Prof. Dr. Hugo Gallardo

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Luiz F. Dias Probst
Orientador - DQ/UFSC
Prof. Dr. Humberto V. Fajardo
Relator (UFOP)
Prof. Dr. Neftalí L.V. Carreño
(UFPEL)
Prof. Dr. Antonio P. N. Oliveira
(PGMAT – UFSC)
Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
(DQ – UFSC)
Prof. Dr. Luiz A. S. Madureira
(DQ – UFSC)

*Dedico este trabalho aos meus amados pais, **Waldemar** e **Maria**, com todo o meu amor, minha admiração e infinita gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a **Deus** e ao meu **anjo da guarda** por me guiarem por toda a vida.

A minha **família** pelo amor, carinho e incentivos oferecidos durante toda a vida.

A **Universidade Federal de Santa Catarina** e ao **Programa de Pós-Graduação em Química**, pela oportunidade de realização do doutorado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. **Luiz Fernando Dias Probst**, pela confiança e dedicação a mim atribuída para a realização deste trabalho no LABOCATH.

Ao Prof. Dr. **Humberto Vieira Fajardo** (UFOP), a quem contribuiu imensamente com o desenvolvimento do meu trabalho, fica aqui minha admiração.

Aos membros da **banca examinadora**, pela disposição em avaliar e contribuir para este trabalho.

Ao Prof. Dr. **Wido H. Schreiner** (DF/UFPR), pelas análises de SPX realizadas.

Ao Prof. Dr. **Vaderez Drago** (DF/UFSC), pelo auxílio nas análises de difração de raios x e infinitas discussões sobre DRX.

Ao Prof. Dr. **Luiz Augusto Madureira** e ao doutorando **Martinho Rau** (DQ/UFSC), pelo auxílio nas análises de cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

Ao Prof. Dr. **Faruk Nome** (DQ/UFSC), por disponibilizar a utilização dos equipamentos Nova e ChemBet.

A **Gizelle I. Almerindo** e **Lizandra M. Zimmermann**, pelo auxílio com os equipamentos Nova/ChemBet, discussões sobre catálise, pela amizade e carinho.

Aos secretários **Grace H.** e **Jadir C.**, da Pós-Graduação em Química, pelo atendimento realizado sempre com carinho e atenção.

Aos colegas do **LABOCATH**, pela amizade e companhia no laboratório, em especial a Luiza Rosa de Araújo e Ida E. F. Pozzobom.

A todos os **colegas, técnicos e professores** que viabilizaram direta ou indiretamente a realização deste trabalho.

Ao **LCME-UFSC** pelas análises de microscopia eletrônica.

A **Central de Análises** (DQ/UFSC), pelas análises realizadas.

Ao **CNPQ, CAPES** e **INCT** pelo apoio financeiro concedido.

RESUMO

BALZER, Rosana. **Síntese e Caracterização de Catalisadores Óxidos Metálicos para Oxidação Catalítica Total de BTX (Benzeno, Tolueno e *orto*-xileno) e Transformação Química de Monoterpenos.** Florianópolis, 2014. 165p. Tese de Doutorado em Química – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

A pesquisa sobre o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a substituição das fontes energéticas poluentes por fontes limpas e renováveis vem incentivando o aumento de pesquisas na área de catálise heterogênea. Nesse contexto, a emissão de poluentes altamente tóxicos, tais como, BTX através de atividades industriais, causam inúmeros problemas ambientais. Dessa forma, existe uma necessidade para o desenvolvimento de técnicas que sejam economicamente viáveis e capazes de remover de forma eficaz estes poluentes (BTX). A oxidação catalítica tem sido reconhecida como um dos métodos mais eficazes para reduzir as concentrações atmosféricas de BTX. Nesse contexto, pode-se também destacar a importância de reações de epoxidação de substratos naturais renováveis e de baixo custo, destacando-se os terpenos de grande abundância natural no Brasil. Portanto, apresentam-se como matéria-prima de baixo custo a serem explorados. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi o de arquitetar e aperfeiçoar uma unidade catalítica para reações de oxidação e epoxidação, assim como, preparar, caracterizar e investigar o comportamento de diferentes catalisadores heterogêneos nas reações de oxidação catalítica total de BTX e epoxidação de monoterpenos (limoneno e alfa-pineno). Foram preparados pelo método de impregnação úmida, catalisadores de cobre, cobalto e cério suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ para serem aplicados em reações de oxidação total de BTX e foram preparados catalisadores de paládio suportados em Al_2O_3 , zeólitas HY e NaY. Os materiais foram caracterizados usando isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , DRX, SPX, MEV, MET, HRTEM, TPD- NH_3 , TPD- CO_2 . As reações de oxidação total de BTX foram realizadas em fase gasosa. Utilizou-se uma faixa de temperatura reacional de 50-400°C. As reações foram conduzidas por 60 minutos, com fluxo de reagente (BTX) de 20 mL/min, tempo de retenção de 0,3 segundos, GHSV de 12.000h^{-1} e a massa de catalisador depositada no leito catalítico foi de 0,1g. Os

produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que todos os catalisadores estudados apresentaram atividade catalítica. Os dois catalisadores mais eficientes foram $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Cu}_{0,1}/\text{SiO}_2$, os quais ultrapassaram 90% de conversão de benzeno a 400°C . O desempenho catalítico superior de alguns catalisadores como os catalisadores suportados $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Cu}_{0,1}/\text{SiO}_2$ pode ser atribuído à sua maior quantidade de vacâncias de oxigênio e contato mais forte entre as partículas metálicas e o suporte catalítico. A incorporação de CeO_2 nos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, proporcionou um significativo aumento no potencial redox destes catalisadores, resultando em atividades catalíticas superiores. O mecanismo de oxidação total de BTX segue por meio do mecanismo de Mars-Van-Krevelen. As reações de oxidação de monoterpenos foram conduzidas em meio aquoso termostaticado a 85°C sob agitação magnética, durante um período total de 3 e 5 horas. Obteve-se para os catalisadores suportados em zeólitas conversões na faixa de 85-98% e seletividades para epóxidos de 43-69% em relação ao monoterpeno. Com o catalisador suportado em Al_2O_3 , obtiveram-se conversões na faixa de 79-91% e seletividade para epóxidos de 13-31% em relação ao monoterpeno.

Palavras-chave: Oxidação catalítica total. Epoxidação. BTX. Monoterpenos. Catálise heterogênea.

ABSTRACT

BALZER, Rosana. **Synthesis and Characterization of Metal Oxide Catalysts for Catalytic Oxidation of Total BTX (Benzene, Toluene and *Ortho*-Xylene) and Chemical Transformation of Monoterpenes.** Florianópolis, 2014. 165p. Thesis for doctorate in Chemistry – Postgraduate Program of the Chemistry Department, Federal University of Santa Catarina.

Research on the development of new technologies that enable the replacement of polluting energy sources with clean renewable sources has stimulated an increase in research studies on heterogeneous catalysis. In this context, the emission of BTX compounds, which are highly toxic pollutants associated with industrial activity, causes numerous environmental problems. Thus, there is a need to develop economically viable techniques to effectively remove these pollutants. Catalytic oxidation is recognized as one of the most effective methods to reduce atmospheric concentrations of BTX. The epoxidation of renewable natural substrates is also an important reaction, particularly in Brazil where there are abundant sources of natural terpenes, which represent a low cost raw material for this use. The aim of this study was to identify and refine catalysts for oxidation and epoxidation reactions and then to prepare, characterize and investigate the behavior of different heterogeneous catalysts for the complete oxidation of BTX and the catalytic epoxidation of monoterpenes (limonene and alpha-pinene). Employing the wet impregnation method, we prepared copper, cobalt and cerium catalysts supported on Al_2O_3 , SiO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ for application in the total oxidation reactions and for the BTX compounds palladium catalysts supported on Al_2O_3 , zeolite HY and NaY were prepared. The materials were characterized based on N_2 adsorption-desorption isotherms, XRD, XPS, SEM, TEM, HRTEM, TPD- NH_3 and TPD- CO_2 . The total oxidation of BTX was carried out in the gas phase. The reactions were conducted at 50-400°C, for 60 min with a reagent (BTX) flow of 20 ml/min, retention time of 0.3 s and GHSV of 12000 h^{-1} and the mass of catalyst deposited on the catalyst bed was 0.1 g. The reaction products were characterized by gas chromatography. The results showed that all catalysts studied were active in the total removal of atmospheric BTX. The two most effective catalysts were $\text{Co}_{0.2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ and $\text{Cu}_{0.1}/\text{SiO}_2$, with >90% conversion of benzene at 400°C. The superior catalytic performance of these supported catalysts and also

$\text{Co}_{0.1}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ can be attributed to a higher amount of oxygen vacancies and stronger contact between the metal particles and the catalyst support. The addition of CeO_2 to $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ provided a significant increase in the redox potential of these catalysts, resulting in higher catalytic activity. The mechanism associated with the total oxidation of BTX is the Mars-van Krevelen mechanism. The epoxidation of monoterpenes was carried out in an aqueous medium maintained at 85 °C under magnetic stirring for periods of 3 h and 5 h. For the catalysts supported on zeolites, conversion in the range of 85-98% and selectivity for epoxides of 43-69% compared to monoterpenes were obtained. With the catalyst supported on Al_2O_3 the maximum conversion was in the range of 79-91% with 13-31% selectivity for epoxides in relation to monoterpenes.

Keywords: Total catalytic oxidation. Epoxidation. BTX. Monoterpenes. Heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva de Vulcano (Adaptado de (Bond, 1987).	31
Figura 2. Unidades estruturais das zeólitas: (A) Tetraedro com um átomo de Si no centro e átomos de oxigênio nos vértices; (B) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre Si e Al; (C) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e Si em uma cadeia múltipla de tetraedro (Clifton, 1987).	33
Figura 3. Oxidação de olefinas catalisada por metais (Peterson e Larock, 1998).	38
Figura 4. Representação estrutural dos compostos aromáticos BTEX.	40
Figura 5. Formas isoméricas (orto, meta e para) do o-xileno.	42
Figura 6. Representação estrutural de formação do limoneno (Adaptado de (Rocha, 2008)).	45
Figura 7. Formas enantioméricas do limoneno.	47
Figura 8. Representação estrutural do mentol.	47
Figura 9. Principais rotas envolvidas na transformação do limoneno (Van Der Werf, Swarts et al., 1999).	48
Figura 10. Estruturas enantioméricas do α -pineno.	49
Figura 11. Estrutura dos compostos majoritários da biotransformação do (1R)- α -pineno por cultura celular de <i>P. abies</i> (Lindmark-Henriksson, Isaksson et al., 2004; Junior, M. R. M., 2006).	50
Figura 12. Modelos de isotermas de adsorção de N_2 . (Adaptado de (Gregg e Sing, 1982)).	55
Figura 13. Tipos de histerese em isotermas de adsorção-dessorção. (Adaptado de (Gregg e Sing, 1982)).	57
Figura 14. Representação esquemática e fotos da unidade catalítica de bancada.	72
Figura 15. Representação esquemática da unidade de bancada empregada nas reações com monoterpenos.	74
Figura 16. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A e C) dos catalisadores de cobre e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B e D).	78
Figura 17. Difrátogramas de raios x dos catalisadores Cu/SiO ₂	79
Figura 18. Difrátogramas de raios x dos catalisadores Cu/Al ₂ O ₃	79
Figura 19. Espectros de SPX dos catalisadores de Cu/SiO ₂ (A); região Cu2p _{3/2} (B); região Si2p _{1/2} 2p (C) e região O1s (D).	81
Figura 20. Espectros de SPX dos catalisadores de Cu/Al ₂ O ₃	82

Figura 21. Imagens de MEV: (A) $Cu_{0,03}/SiO_2$; (B) $Cu_{0,05}/SiO_2$; (C) $Cu_{0,10}/SiO_2$ e (D) $Cu_{0,20}/SiO_2$.	83
Figura 22. Imagens de TEM-HRTEM dos catalisadores Cu/SiO_2 : (A) $Cu_{0,05}/SiO_2$; (B) $Cu_{0,20}/SiO_2$ e (D) $Cu_{0,10}/SiO_2$ e distribuição do tamanho de partículas de cobre para o catalisador $Cu_{0,10}/SiO_2$.	84
Figura 23. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de Co/SiO_2 e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).	86
Figura 24. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de Co/Al_2O_3 e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).	87
Figura 25. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de $Co/Al_2O_3-CeO_2$ e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).	87
Figura 26. Difractogramas de raios x dos catalisadores Co/SiO_2 .	88
Figura 27. Difractogramas de raios x dos catalisadores Co/Al_2O_3 .	89
Figura 28. Difractogramas de raios x dos catalisadores $Co/Al_2O_3-CeO_2$.	90
Figura 29. Espectros de SPX dos catalisadores de $Co/Al_2O_3-CeO_2$.	91
Figura 30. Imagens de MEV: (A) $Co_{0,10}/SiO_2$; (B) $Co_{0,20}/SiO_2$; (C) $Co_{0,10}/Al_2O_3$; (D) $Co_{0,20}/Al_2O_3$; (E) $Co_{0,10}/Al_2O_3-CeO_2$ e (F) $Co_{0,20}/Al_2O_3-CeO_2$.	92
Figura 31. Imagens de TEM-HRTEM e distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores cobalto: (A) e (B) $Co_{0,10}/SiO_2$; (C) e (D) $Co_{0,10}/Al_2O_3$; (D) e (F) $Co_{0,10}/Al_2O_3-CeO_2$.	93
Figura 32. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de Ce/SiO_2 e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).	95
Figura 33. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de Ce/Al_2O_3 e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).	95
Figura 34. Difractogramas de raios x dos catalisadores Ce/SiO_2 .	96
Figura 35. Difractogramas de raios x dos catalisadores Ce/Al_2O_3 .	97
Figura 36. Espectros de SPX dos catalisadores de $Ce_{0,2}/Al_2O_3$.	98
Figura 37. Espectros de SPX dos catalisadores de $Ce_{0,1}/SiO_2$.	98
Figura 38. Imagens de MEV: (A) $Ce_{0,10}/SiO_2$; (B) $Ce_{0,20}/SiO_2$; (C) $Ce_{0,10}/Al_2O_3$; (D) $Ce_{0,20}/Al_2O_3$.	100
Figura 39. Imagens de TEM-HRTEM e distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores cobalto: (A) e (B) $Ce_{0,10}/SiO_2$; (C) e (D) $Ce_{0,10}/Al_2O_3$.	100
Figura 40. Perfil do cromatograma obtido para análise do benzeno.	103
Figura 41. Perfil do cromatograma obtido para análise do tolueno.	104

Figura 42. Perfil do cromatograma obtido para análise do o-xileno.	104
Figura 43. Perfil do cromatograma obtido para análise do dióxido de carbono.....	105
Figura 44. Conversão de BTX em função da temperatura de reação para os catalisadores de Cu/SiO ₂	106
Figura 45. Conversão de BTX em função da temperatura de reação para os catalisadores de Cu/Al ₂ O ₃	109
Figura 46. Conversão de BTX em função da temperatura de reação para os catalisadores de cobalto.	110
Figura 47. Conversão de BTX em função da temperatura de reação para os catalisadores de cério.	111
Figura 48. Representação esquemática da ocorrência das reações de oxidação.	115
Figura 49. Estabilidade dos catalisadores durante a oxidação catalítica do benzeno a 400°C.	117
Figura 50. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (A) dos catalisadores de paládio e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).	120
Figura 51. Difratoogramas de raios x dos catalisadores Pd _{0,05} /NaY.....	121
Figura 52. Difratoogramas de raios x dos catalisadores Pd _{0,05} /HY.....	121
Figura 53. Difratoogramas de raios x dos catalisadores Pd _{0,05} /Al ₂ O ₃	122
Figura 54. Espectros de SPX dos catalisadores de paládio.	123
Figura 55. Imagens de MEV: (A) Al ₂ O ₃ ; (B) Pd _{0,05} /Al ₂ O ₃ ; (C) HY; (D) Pd _{0,05} /HY; (E) NaY; (F) Pd _{0,05} /NaY.....	124
Figura 56. Imagens de TEM e distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores paládio: (A) Al ₂ O ₃ ; (B) e (C) Pd _{0,05} /Al ₂ O ₃ ; (D) HY; (E) e (F) Pd _{0,05} /HY; (G) NaY; (H) e (I) Pd _{0,05} /NaY.....	125
Figura 57. Representação esquemática dos produtos obtidos nas reações com limoneno.	129
Figura 58. Conversão e seletividades dos produtos formados nas reações com limoneno. 1 =Al ₂ O ₃ ; 2 =HY; 3 =NaY; 4 =Pd _{0,05} /Al ₂ O ₃ ; 5 =Pd _{0,05} /HY; 6 =Pd _{0,05} /NaY; 7 =Cu _{0,1} /SiO ₂ ; 8 =Co _{0,2} /Al ₂ O ₃ -CeO ₂	132
Figura 59. Representação esquemática dos produtos obtidos nas reações com α-pineno.....	133
Figura 60. Conversão e seletividade dos produtos formados nas reações com α-pineno. 1 =Al ₂ O ₃ ; 2 =HY; 3 =NaY; 4 =Pd _{0,05} /Al ₂ O ₃ ; 5 =Pd _{0,05} /HY; 6 =Pd _{0,05} /NaY; 7 =Cu _{0,1} /SiO ₂ ; 8 =Co _{0,2} /Al ₂ O ₃ -CeO ₂	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos terpenos de acordo com as unidades de isopreno.....	46
Tabela 2. Classificação de poros, segundo seu diâmetro.	56
Tabela 3. Catalisadores preparados para oxidação catalítica de BTX.	67
Tabela 4. Catalisadores preparados para as reações com terpenos.....	69
Tabela 5. Propriedades texturais dos catalisadores de cobre.	77
Tabela 6. Valores de energia de ligação e composição da superfície dos catalisadores de cobre determinados através das análises de SPX.	82
Tabela 7. Propriedades texturais dos catalisadores de cobalto	85
Tabela 8. Valores de energia de ligação e composição da superfície dos catalisadores de cobalto determinados através das análises de SPX.	91
Tabela 9. Propriedades texturais dos catalisadores de cério.....	94
Tabela 10. Valores de energia de ligação e composição da superfície dos catalisadores de cério determinados através das análises de SPX.....	99
Tabela 11. Tempos de retenção para os compostos BTX.	105
Tabela 12. Temperaturas para conversão de 50% (Benzeno e Tolueno) e 30% (o-xileno) e uma comparação dos resultados obtidos com dados obtidos pela literatura.....	108
Tabela 13. Temperaturas para conversão de 50% (Benzeno e Tolueno) e 30% (o-xileno) e uma comparação dos resultados obtidos com dados obtidos pela literatura para os catalisadores de cobalto e cério.	114
Tabela 14. Propriedades texturais dos catalisadores de paládio.....	119
Tabela 15. TPD-CO ₂ e TPD-NH ₃ para os catalisadores de paládio, cobre e cobalto.....	127
Tabela 16. Porcentagens de conversão e seletividade das reações com limoneno.....	130
Tabela 17. Porcentagem dos produtos formados nas reações de 3 horas com limoneno e os respectivos índices de Kovats.	131
Tabela 18. Porcentagens de conversão e seletividade das reações com α -pineno.....	134
Tabela 19. Porcentagem dos produtos formados nas reações de 3 horas com α -pineno e os respectivos índices de Kovats.	135

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

α	- Alfa
β	- Beta
γ	- Gama
<i>o</i>	- Orto
<i>m</i>	- Meta
<i>p</i>	- Para
ϕ	- Diâmetro
ϕ_p	- Diâmetro de Poros
σ	- Área de cobertura de uma molécula de N ₂ adsorvido
BTX	- Benzeno, Tolueno e <i>o</i> -xileno
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
BJH	- Barret, Joyer e Halenda
HRTEM	- Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	- Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MET	- Microscopia Eletrônica De Transmissão
S_{BET}	- Área Superficial Específica
MEV	- Microscopia Eletrônica De Varredura
TCD	- Thermal Conductivity Detector
TPD-NH₃	- Dessorção Programada De Amônia
TPD-CO₂	- Dessorção Programada De Dióxido De Carbono
TWC	- Catalisadores De Três Vias
TBHP	- Tert-Butil Hidroperóxido
V_{BJH}	- Volume de Poros
V_p	- Volume Total De Poros
DRX	- Difractometria De Raios X
SPX	- Espectroscopia De Fotoelétrons Induzidos Por Raios X

LISTA DE EQUAÇÕES

<i>Equação 1</i>	36
<i>Equação 2</i>	36
<i>Equação 3</i>	36
<i>Equação 4</i>	36
<i>Equação 5</i>	36
<i>Equação 6</i>	36
<i>Equação 7</i>	36
<i>Equação 8</i>	37
<i>Equação 9</i>	37
<i>Equação 10</i>	53
<i>Equação 11</i>	53
<i>Equação 12</i>	54
<i>Equação 13</i>	54
<i>Equação 14</i>	54
<i>Equação 15</i>	57
<i>Equação 16</i>	58
<i>Equação 17</i>	58
<i>Equação 18</i>	58
<i>Equação 19</i>	66
<i>Equação 20</i>	73
<i>Equação 21</i>	75
<i>Equação 22</i>	76

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	25
1.1	JUSTIFICATIVA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	27
1.2	OBJETIVOS.....	27
1.2.1	OBJETIVO GERAL	27
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	ASPECTOS HISTÓRICOS DA CATÁLISE	28
2.2	ASPECTOS GERAIS DA CATÁLISE E CATALISADORES.....	30
2.2.1	<i>FUNÇÃO DO METAL NO CATALISADOR.....</i>	30
2.2.2	<i>DEFINIÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO.....</i>	32
2.2.3	<i>ADIÇÃO DE PROMOTORES NO CATALISADOR</i>	34
2.2.4	<i>PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES.....</i>	34
2.3	REAÇÕES CATALÍTICAS	35
2.4	OXIDAÇÃO CATALÍTICA	36
2.5	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV's)	39
2.5.1	39
2.5.2	<i>BENZENO, TOLUENO E O-XILENOS (BTX)</i>	40
2.6	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE COV'S.....	42
2.7	QUÍMICA FINA – TERPENOS.....	44
2.7.1	<i>LIMONENO (C₁₀H₁₆).....</i>	46
2.7.2	<i>α-PINENO (C₁₀H₁₆).....</i>	49
2.8	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS	50
2.9	FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	52
2.9.1	ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂	52
2.9.1.1	<i>ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)</i>	53
2.9.1.2	<i>VOLUME TOTAL DE POROS (V_p)</i>	54
2.9.1.3	<i>MODELOS DE ISOTERMAS, HISTERESSES E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS.....</i>	54
2.9.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	58
2.9.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (SPX) 59	
2.9.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	60
2.9.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO EM ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)61	

2.9.6	DESSORÇÃO PROGRAMADA DE AMÔNIA (TPD-NH ₃) E DESSORÇÃO PROGRAMADA DE DIÓXIDO DE CARBONO (TPD-CO ₂)	62
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	63
3.1	REAGENTES UTILIZADOS	63
3.2	PREPARO DOS CATALISADORES	64
3.3	CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO DE BTX	64
3.3.1	DEFINIÇÃO E PREPARO DOS SUPORTES	64
3.3.2	DEFINIÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS	65
3.3.3	IMPREGNÇÃO DA ESPÉCIE METÁLICA AO SUPORTE	66
3.4	CATALISADORES PARA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE TERPENOS	67
3.4.1	DEFINIÇÃO E PREPARO DOS SUPORTES	67
3.4.2	DEFINIÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS	68
3.4.3	IMPREGNÇÃO DA ESPÉCIE METÁLICA AO SUPORTE	68
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	69
3.5.1	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA: BET E BJH	69
3.5.2	ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA: DRX	69
3.5.3	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE: SPX	70
3.5.4	ANÁLISE DE MORFOLOGIA: MEV	70
3.5.5	ANÁLISE DE MORFOLOGIA E QUÍMICA SEMI-QUANTITATIVA: MET E HRTEM	70
3.5.6	ANÁLISE QUÍMICA DE SUPERFÍCIE: TPD-NH ₃ E TPD-CO ₂	71
3.6	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA	72
3.6.1	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE BTX	72
3.6.2	TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE MONOTERPENOS (LIMONENO E α -PINENO)	73
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE BTX	75
4.1.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	76
4.1.1.1	CATALISADORES DE COBRE (Cu)	76
4.1.1.2	CATALISADORES DE COBALTO (Co)	84
4.1.1.3	CATALISADORES DE CÉRIO (Ce)	94
4.1.2	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA	101
4.1.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	118
4.2	TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE MONOTERPENOS	119
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	119
4.2.1.1	CATALISADORES DE PALÁDIO (Pd), COBALTO (Co) e COBRE (Cu)	119

4.2.2	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA	127
4.2.3	LIMONENO	128
4.2.4	ALFA-PINENO	132
4.2.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	137
5.	CONCLUSÃO FINAL.....	139
•	OXIDAÇÃO CATALÍTICA TOTAL DE BTX.....	139
	REFERÊNCIAS	141
	APÊNDICE	157
	APÊNDICE 1. CURVAS DE TPD DE CO ₂ E TPD DE NH ₃	157
	APÊNDICE 2. CROMATOGRAMAS OBTIDOS NAS REAÇÕES COM MONOTERPENOS E COM OS CATALISADORES DE PALÁDIO.	160

1. INTRODUÇÃO

A necessidade em obter processos quimicamente limpos e com baixo custo de produção vem incentivando o aumento de pesquisas na área de catálise heterogênea. As pesquisas em catálise em sua maioria buscam o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a substituição das fontes energéticas poluentes por fontes limpas e renováveis.

Os catalisadores são usados em mais de 90% dos processos industriais e apresentam um papel significativo no controle de emissão de poluentes atmosféricos. O desafio proposto pela necessidade de produtos e processos favoráveis ao meio ambiente oferece uma oportunidade interessante para a descoberta e desenvolvimento de novos catalisadores e novas tecnologias.

A emissão de compostos orgânicos voláteis, benzeno, tolueno e *o*-xilenos (BTX) é uma fonte perigosa de poluentes altamente tóxicos que causam inúmeros problemas ambientais e de saúde. Esses gases são liberados durante uma ampla gama de atividades industriais, comerciais e de transporte. Sua emissão pode atingir níveis elevados na atmosfera. Existe, portanto, uma necessidade para o desenvolvimento de técnicas que sejam economicamente viáveis e capazes de remover de forma eficaz estes poluentes (Wu, Lin *et al.*, 2000; Zagal, Griveau *et al.*, 2010).

Várias técnicas de remoção de BTX são descritas na literatura, incluindo os métodos físicos, químicos, biológicos e a oxidação catalítica. A oxidação catalítica, têm sido reconhecida como o método mais eficaz, principalmente devido à sua alta eficiência de degradação, baixo custo de energia e elevado potencial para a remoção de baixas e elevadas concentrações de compostos orgânicos voláteis e de NOx térmicos envolvidos (Sinha e Shankar, 1993; Lebedeva, Rosca *et al.*, 2010; Zagal, Griveau *et al.*, 2010; Zhan e Zhao, 2010).

Os catalisadores comumente utilizados para a oxidação catalítica são à base de metais nobres, que frequentemente apresentam melhor desempenho quando comparados com catalisadores à base de metais não nobres. Como exemplo, catalisadores a base de platina (Pt) e paládio (Pd) que são tipicamente aplicados para promover essas reações. Entretanto, devido ao elevado custo desses metais, que podem representar um obstáculo econômico ao ser empregado nesse processo, estes metais estão sendo substituídos por catalisadores que utilizam metais não nobres. Portanto, busca-se cada vez mais catalisadores economicamente viáveis e constituídos de metais de transição, como

cobalto (Co), cério (Ce), cobre (Cu), manganês (Mn) e cromo (Cr) suportados em matrizes com área superficial elevada como alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), os quais vêm apresentando um elevado potencial de oxidação (Liotta, Di Carlo *et al.*, 2005; Arevalo, Rodriguez *et al.*, 2006; Delacourt e Newman, 2010; Lebedeva, Rosca *et al.*, 2010; Zhan e Zhao, 2010).

As diferenças observadas na atividade catalítica em reações de oxidação apresentada pelos catalisadores têm sido atribuídas a uma combinação de fatores, incluindo as suas propriedades físicas e químicas, as quais estão relacionadas com o método utilizado para a sua preparação. Portanto, o desenvolvimento de novos catalisadores que satisfaçam essas condições e que apresentem um comportamento superior diante do processo supracitado se torna um desafio aos pesquisadores da área (Wu, Lin *et al.*, 2000; Arevalo, Rodriguez *et al.*, 2006; Agüero, Barbero *et al.*, 2009; Delacourt e Newman, 2010).

A oxidação catalítica tem sido reconhecida como um dos métodos mais eficazes para reduzir a poluição do ar, em particular concentrações atmosféricas de compostos orgânicos voláteis. As vantagens da oxidação catalítica incluem o fato de que possa operar em temperaturas relativamente baixas e não são formados subprodutos indesejados da reação (Wu, Wang *et al.*, 2011).

Nesse contexto, pode-se também destacar a importância de reações de oxidação de substratos naturais, principalmente nas quais os substratos são compostos naturais renováveis e de baixo custo. Nesse campo, podem ser destacados os terpenos que são substratos renováveis e de grande abundância natural no Brasil, portanto apresentam-se como matéria-prima de baixo custo a serem explorados.

Os derivados oxigenados dos terpenos apresentam grande valor agregado, principalmente para a indústria farmacêutica, de fragrâncias, flavorizantes e para química fina.

O desenvolvimento de sistemas catalíticos que utilizam peróxido de hidrogênio como oxidante para reações de oxidação de terpenos é um grande desafio para diversos grupos de pesquisa. Estes sistemas utilizam catalisadores metálicos, que permitem a substituição de oxidantes estequiométricos tóxicos, como cromo, ósmio e manganês por oxidantes de menor impacto ambiental.

A principal vantagem desses sistemas catalíticos é a conversão de matérias primas abundantes e renováveis, utilizando-se um oxidante de baixo custo e não poluente como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que produz somente água como sub-produto.

1.1 JUSTIFICATIVA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho baseia-se na necessidade em obter processos quimicamente mais limpos e com baixo custo de produção, minimizando problemas como a emissão de compostos orgânicos voláteis e a utilização de oxidantes de elevada toxicidade em reações de transformação química de monoterpênicos. Várias técnicas de remoção de compostos orgânicos são descritas na literatura, incluindo métodos físicos, químicos, biológicos e a oxidação catalítica.

A oxidação catalítica tem sido reconhecida como a metodologia mais eficaz, principalmente devido a sua maior eficiência de degradação, baixo custo de energia e elevado potencial para a remoção de baixas e elevadas concentrações de compostos orgânicos voláteis.

Para isto, fez-se necessário à arquitetura, montagem e otimização de uma unidade catalítica específica para as reações de interesse e a síntese catalisadores óxidos metálicos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos e avaliar sua atividade catalítica em reações de oxidação total de BTX e reações de transformação química de substratos terpênicos para obtenção de produtos de interesse para química fina.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Arquitetar e montar a unidade catalítica de bancada para a realização dos testes catalíticos.
- Realizar a síntese de catalisadores óxidos metálicos.
- Caracterizar fisicoquimicamente os catalisadores obtidos utilizando as seguintes técnicas:
 - Adsorção-Dessorção de N_2 : (BET) e (BJH);
 - Difractometria de raios X (DRX);

- Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (SPX);
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET);
 - Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM);
 - Dessorção programada de amônia (TPD-NH₃);
 - Dessorção programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂).
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores em reações de oxidação total de BTX (benzeno, tolueno e *o*-xileno) e na transformação química de monoterpenos (limoneno e α -pineno).
 - Analisar os produtos obtidos por cromatografia gasosa.
 - Estudar o efeito do suporte e as interações metal/suporte sobre a atividade catalítica e seletividade em produtos reacionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS DA CATÁLISE

A catálise é estudada desde as primeiras décadas do século XIX. Em 1814, o químico russo Constantin Kirchhoff Gottlieb Sigismund havia estudado a hidrólise catalítica do amido por ácidos. Kirchhoff descobriu que quando a água de suspensão de amido é fervida, nenhuma mudança ocorre. No entanto, quando algumas gotas de ácido sulfúrico são adicionadas à suspensão o amido divide-se em açúcar simples, chamado glicose. Ele concluiu que o ácido sulfúrico ajudou na degradação do amido, sem ser submetido a qualquer mudança, sendo um exemplo clássico de catálise homogênea (Thomas e Thomas, 1996).

O termo catálise foi proposto pela primeira vez em 1836 pelo químico sueco Jons Jacob Berzelius que classificou o catalisador como uma substância que possuía qualidades peculiares. A partir de então, começou a ser compreendido que a velocidade de reações químicas pode ser alterada pela presença de pequenas quantidades de substâncias que não fazem parte da estequiometria da reação (Bond, 1987; Thomas e Thomas, 1996; Armor, 2011).

Em 1824, Henry demonstrou o primeiro caso de envenenamento de um catalisador, mostrou que a presença de etileno inibia a reação entre hidrogênio e oxigênio sobre a platina. Ele também observou a oxidação na reação entre o oxigênio e uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e metano (Bond, 1987; Thomas e Thomas, 1996; Lindstrom e Pettersson, 2003; Armor, 2011).

Em 1871, foi desenvolvido um processo industrial (Deacon) para a oxidação do ácido clorídrico para cloro. O catalisador utilizado foi um “tijolo” de barro impregnado com sais de cobre (Bond, 1987; Thomas e Thomas, 1996).

Em 1879, Bertholet trabalhando com a esterificação de ácidos orgânicos e hidrólise de ésteres catalisados por ácidos, descobriu que o catalisador não influencia a posição de equilíbrio. Essa foi uma observação muito importante, para a compreensão da natureza da catálise (Bond, 1987; Armor, 2011).

Em 1901, Normann converteu o ácido oléico um líquido em ácido esteárico que é cristalino. Reações desse tipo carregam um eco da realização de Hippolyte Megè-Mouries que inventou a margarina (Bond, 1987) (Thomas e Thomas, 1996).

Em 1909, Fritz Haber conseguiu preparar grandes quantidades de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio na presença de um catalisador a base de magnetita (Fe_3O_4) reduzida, utilizando um equipamento que operava a altas pressões (Jahnig, 1982; Thomas e Thomas, 1996).

A primeira planta industrial usando reatores e alta pressão foi desenvolvida em 1923 para produzir metanol. O processo operava cerca de 400°C e 200 bar, usando-se um catalisador a base de óxido de zinco e óxido de cromo. Algum tempo depois, o processo Fischer-Tropsch que converte gás de síntese em hidrocarbonetos e alcoóis, tornou-se operacional com a utilização de catalisadores de cobalto e ferro (Thomas e Thomas, 1996).

Em 1937, iniciou-se a comercialização do processo de oxidação catalítica do etileno a óxido de etileno usando catalisador de prata (Thomas e Thomas, 1996).

Em 1960, a quebra e polimerização de alquenos assumiram grande significado, um exemplo é a conversão do propileno em etileno e buteno por uma reação de metátese usando catalisadores de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e $\text{W}(\text{CO})_6$ suportados em alumina. Um dos exemplos de polimerização é a conversão Ziegler-Natta que permite a produção de polietileno e polipropileno cristalino. Isso se consegue utilizando-se uma mistura de triaquil-alumínio e o componente “chave” destes catalisadores é o

cloreto de titânio (TiCl_3) (Jahnig, 1982; Thomas e Thomas, 1996; Lindstrom e Pettersson, 2003).

No final dos anos 60, a indústria automobilística começou a se preocupar em reduzir a poluição proveniente dos automóveis. Em 1970, a lei do ar limpo dos EUA, estimulou a utilização de catalisadores automotivos, para reduzir a emissão de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não queimados (C_xH_y) (Jahnig, 1982; Lindstrom e Pettersson, 2003).

Os catalisadores automotivos, receberam o nome de catalisadores de três vias (TWC) pelo fato de poderem oxidar simultaneamente monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (C_xH_y) e reduzir o NO_x , desde que a razão ar/combustível seja mantida próxima da estequiométrica. Esses catalisadores passaram a ser utilizados a partir de 1979 (Lindstrom e Pettersson, 2003; Armor, 2011).

2.2 ASPECTOS GERAIS DA CATÁLISE E CATALISADORES

Segundo a IUPAC (1979) a catálise pode ser descrita como um fenômeno em que uma quantidade de um material “estranho” (catalisador) à estequiometria, proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente em uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade reacional. Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise é conhecida como homogênea. Quando o catalisador encontra-se em uma fase separada, a catálise é denominada heterogênea (Ciola, 1981; Figueiredo e Ribeiro, 1989; Schmal, 2011).

Em catálise heterogênea é possível encontrar diversas combinações de fases, mas geralmente o catalisador é um sólido, enquanto os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases, que pode ser líquida ou gasosa. O catalisador intervém no mecanismo reacional, podendo ser regenerado ao final de cada ciclo. A reação ocorre na superfície do catalisador e o processo catalítico ocorre em várias etapas durante o contato dos reagentes com o catalisador (Ciola, 1981; Figueiredo e Ribeiro, 1989).

2.2.1 FUNÇÃO DO METAL NO CATALISADOR

A primeira etapa para a obtenção de um catalisador corresponde à escolha da fase ativa que será utilizada. Os catalisadores metálicos são

normalmente utilizados para reações de hidrocarbonetos, onde o metal é o principal componente do catalisador (Somorjai, 1981b; Bond, 1987).

Uma abordagem quantitativa para escolher o catalisador mais eficiente para uma reação pode ser dada pelo princípio de Vulcano. Esse princípio é relativo à força de quimissorção dos reagentes ao metal, sendo que em uma reação unimolecular a atividade catalítica é inversamente proporcional à força de quimissorção dos reagentes, desde que a adsorção seja suficientemente forte para que o adsorvido recubra parte da superfície do catalisador (Somorjai, 1981a; Bond, 1987).

A curva de Vulcano (**Figura 1**) mostra a dependência da atividade catalítica com a força de adsorção do reagente (parte inferior) e a correspondente variação na superfície recoberta do catalisador (parte superior) (Somorjai, 1981b; Bond, 1987; Liberatori, Ribeiro *et al.*, 2007).

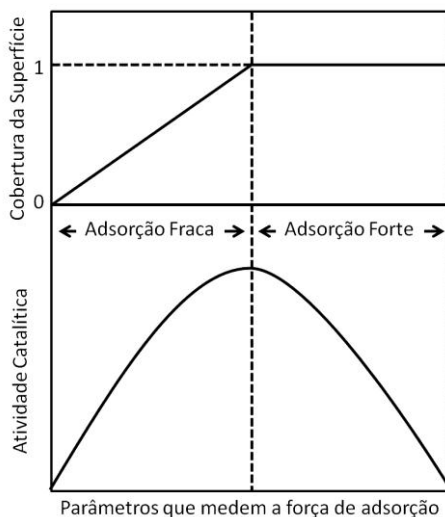


Figura 1. Curva de Vulcano (*Adaptado de (Bond, 1987).*)

A atividade catalítica, denominada como sendo a “ideal” é obtida quando os catalisadores não se ligam tão fortemente com os intermediários, o que pode inibir a adsorção na superfície e também não interagem tão fracamente, de modo que não seja capaz de proporcionar o início da reação desejada (Trimm, 1980; Bond, 1987).

Óxidos de metais de transição, tais como, cobre (Cu), cobalto (Co), cério (Ce), paládio (Pd), vanádio (V) e titânio (Ti) são conhecidos para reações de oxidação de compostos orgânicos voláteis e olefinas. Os

metais de transição são os mais utilizados para essas reações, por apresentarem mais de um estado de oxidação (Aguero, Barbero *et al.*, 2009; Todorova, Kadinov *et al.*, 2009; Wu, Wang *et al.*, 2011).

2.2.2 DEFINIÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO

Os suportes catalíticos utilizados para o preparo de catalisadores apresentam diversas funções. A função mais importante é manter a área superficial específica do componente ativo, além de promover maior estabilidade térmica mantendo o material disperso na superfície, evitando processos de sinterização. Para escolher o suporte é necessário levar em consideração alguns fatores, como: atividade catalítica, área superficial, porosidade, estrutura e interação com o metal.

- **Óxido de alumínio (Al_2O_3):** Também conhecido como alumina, trata-se de um material com diferentes propriedades morfológicas e texturais, na catálise geralmente é utilizado sob a forma α e γ - Al_2O_3 . É empregado em diversas reações catalíticas, como suporte e em alguns casos como catalisador. A alumina apresenta elevada área superficial específica, proporciona a dispersão do metal a ser utilizado como fase ativa e também é estável em temperaturas elevadas (Gleiter, 2000; Auroux e Gervasini, 2003; Lodziana, Norskov *et al.*, 2003).

- **Dióxido de silício (SiO_2):** Também conhecido como sílica, é amplamente aplicada em processos catalíticos, devido a sua elevada área superficial específica. Também é um material termicamente, mecanicamente e quimicamente estável, o que mantém a sua estrutura mesmo quando submetido a altas temperaturas e pressões. Na superfície da sílica, estão ligados quimicamente os grupos hidroxilas (OH) que quando ligados ao silício ($\equiv Si-OH$) atuam como centros de adsorção ou centros de reação, formando ligações Si-O-X (X, pode ser um átomo metálico) (Prado, Faria *et al.*, 2005; Della, Hotza *et al.*, 2006; Junkes, Della *et al.*, 2006).

- **Dióxido de cério (CeO_2):** Também conhecido simplesmente como óxido de cério, é um material que tem sido muito estudado por apresentar ampla utilização em catálise. Tem sido relatado na literatura que o óxido de cério, tem o potencial de aumentar o grau de oxidação em reações, devido à criação de oxigênio ativo, além da sua capacidade

de armazenamento de oxigênio. Por conseguinte, o óxido de cério, eleva a atividade e atua como um estabilizador de oxigênio sobre a superfície do catalisador (Kirchnerova e Klvana, 2000; Kirchnerova, Alifanti *et al.*, 2002; Setiabudi, Chen *et al.*, 2004).

- **Zeólitas:** São materiais porosos, também conhecidos como peneiras moleculares, que são constituídos basicamente por átomos de silício e alumínio. A estrutura espacial das zeólitas é formada basicamente por tetraedros de oxigênio, com átomos de silício e alumínio. A **Figura 2** mostra as unidades estruturais básicas desse material. A sua estrutura microporosa confere uma superfície interna muito grande, quando comparada a superfície externa. Essa estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro de poros. As reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades das zeólitas, as mais eficientes em reações catalíticas, são as que apresentam poros de tamanho grande (Clarke, 1980; Clifton, 1987; Gianneto, 1989).

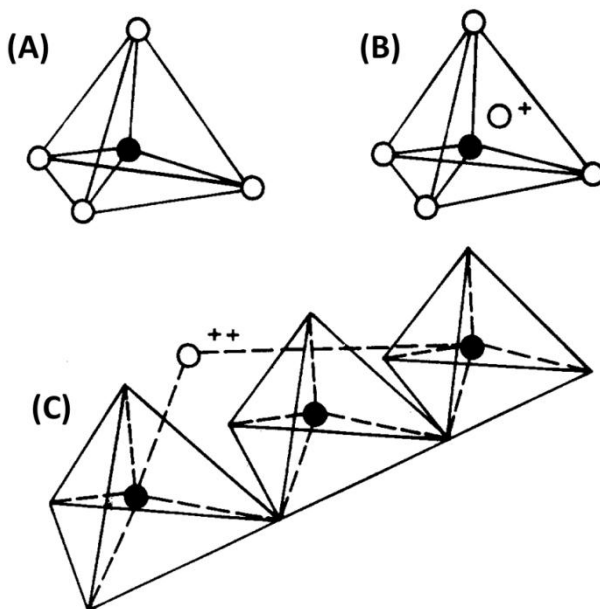


Figura 2. Unidades estruturais das zeólitas: (A) Tetraedro com um átomo de Si no centro e átomos de oxigênio nos vértices; (B) Tetraedro com átomo de Al

substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre Si e Al; (C) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e Si em uma cadeia múltipla de tetraedro (Clifton, 1987).

2.2.3 ADIÇÃO DE PROMOTORES NO CATALISADOR

Um promotor é um composto que ao ser adicionado no catalisador pode aumentar a atividade catalítica, estabilidade e seletividade da reação. Segundo Borowiecki *et al.*, os promotores podem ser classificados como, texturais e estruturais (Borowiecki, Golebiowski *et al.*, 1997).

Os promotores texturais agem por um meio físico, estabilizando ou provocando melhor dispersão do agente ativo. Os promotores estruturais agem por um efeito químico, alterando a composição química do catalisador (Borowiecki, Golebiowski *et al.*, 1997).

Catalisadores de metais nobres que têm como suporte ou promotor o óxido de cério (CeO_2) são catalisadores promissores. Devido às propriedades ácido-base e redox do CeO_2 , além de minimizar a formação de produtos indesejados na reação catalítica e inibir efeitos de sinterização, devido à formação de ligações entre o metal suportado e o óxido de modificação (Holmgren e Andersson, 1998; Centeno, Paulis *et al.*, 2002).

O óxido de cério, também é conhecido por realçar a redutibilidade e a dispersão da espécie metálica suportada e promover a oxidação de espécies carbonadas adsorvidas na sua superfície (Damyanova e Bueno, 2003; Laosiripojana e Assabumrungrat, 2006).

2.2.4 PROCESSOS DE DESATIVÇÃO DE CATALISADORES

Durante as reações catalíticas, os catalisadores podem passar por modificações em sua estrutura, podendo levar a sua desativação. Essa desativação pode ser ocasionada por diferentes fatores, como envenenamento por depósito de coque, sinterização de partículas e perda de fases ativas (Fogler, 1999).

A sinterização é um processo em que um conjunto de partículas em contato mútuo e sob a ação da temperatura transforma-se em um

corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo tornar-se denso e reduzir a área superficial específica do catalisador (Fogler, 1999).

A área superficial específica pode ser reduzida tanto por sinterização, aglomeração ou crescimento de partículas de metal que são depositadas sobre o suporte, como também pela redução do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula de um catalisador (Tomishige, Chen *et al.*, 1999; Perez-Ramirez, Kapteijn *et al.*, 2001; Perez-Ramirez, Ribera *et al.*, 2001)

2.3 REAÇÕES CATALÍTICAS

As reações catalíticas ocorrem através da adesão (conhecida como adsorção) dos reagentes na superfície de um catalisador e pode ocorrer através de adsorção física e adsorção química (Fogler, 1999; Figueiredo e Ribeiro, 2007).

A adsorção física inicia-se com a adsorção de moléculas de gases na superfície do catalisador, é relativamente fraca, denominada de força de van der Waals. A adsorção química influencia na velocidade da reação química. As moléculas adsorvidas são aderidas na superfície do catalisador por forças de valência do mesmo tipo das forças que ocorrem entre os átomos (presentes no catalisador) ligados nas moléculas (gases adsorvidos na superfície do catalisador). Dessa forma, a estrutura eletrônica das moléculas quimissorvidas é perturbada, tornando-a reativa (Fogler, 1999; Figueiredo e Ribeiro, 2007).

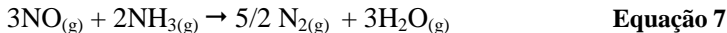
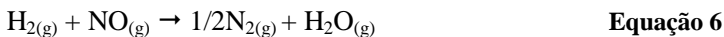
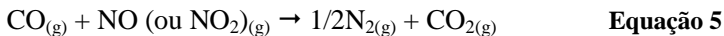
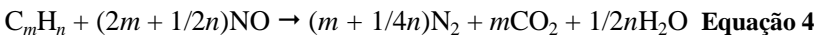
A reação química não é catalisada sobre toda a superfície sólida do catalisador, mas em certos sítios ou centros ativos. Os sítios ativos são átomos na superfície do catalisador que podem formar uma ligação química com um átomo adsorvido ou molécula (Fogler, 1999; Figueiredo e Ribeiro, 2007).

As reações catalíticas mais importantes que ocorrem em processos de tratamento e controle de emissão de gases tóxicos são: oxidação do monóxido de carbono (CO); oxidação de hidrocarbonetos (HC); redução seletiva e decomposição de óxidos de nitrogênio (Botas, Gutierrez-Ortiz *et al.*, 2001; Consul, Thiele *et al.*, 2004; Armor, 2011).

Alguns exemplos são: A oxidação de CO e hidrocarbonetos com O₂, formando dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). A redução seletiva entre óxido nítrico (NO ou NO₂), CO e O₂, formando nitrogênio (N₂), CO₂ e H₂O, também pode ocorrer entre NO, amônia (NH₃) e O₂, formando N₂ e H₂O. A decomposição de NO em N₂ e O₂ (Armor,

1995b; a; Botas, Gutierrez-Ortiz *et al.*, 2001; Ciambelli, Sannino *et al.*, 2003; Armor, 2011).

Os produtos de reação desejados, como, CO₂, H₂O e N₂ são termodinamicamente favorecidos nas temperaturas típicas de exaustão de 770K ou 497°C. A seguir, são mostradas as principais reações catalíticas que ocorrem em sistemas de exaustão de gases (Armor, 1995b; a; Centeno, Paulis *et al.*, 2002; Ciambelli, Sannino *et al.*, 2003).



A conversão total desses compostos é determinada pela atividade dos catalisadores para promover essas reações e também pela disponibilidade dos agentes redutores e oxidantes. A remoção de hidrocarbonetos requer catalisadores que possam oxidar a temperaturas relativamente baixas (Ivanova, Petit *et al.*, 2006; Sharma, Hegde *et al.*, 2008).

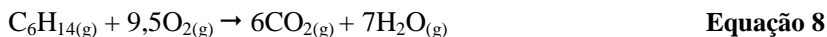
2.4 OXIDAÇÃO CATALÍTICA

A oxidação de um composto orgânico pode ser definida como a adição de oxigênio, a remoção de hidrogênio ou a remoção de elétrons deste composto (Donohoe, 2000).

Embora as reações de oxidação de compostos orgânicos por oxigênio sejam espontâneas, as reações de oxidação catalítica, geralmente são promovidas por espécies metálicas, ou seja, requerem o uso de catalisadores. A necessidade em utilizar um catalisador metálico,

ocorre devido à alta energia de ativação que é requerida para essas reações.

Portanto uma reação de oxidação pelo ar, embora difícil de iniciar, usualmente ocorre até a formação de dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) (Kanemoto, Oshima *et al.*, 1983). Por exemplo, a oxidação total do n-hexano é mostrada na equação abaixo (**Equação 8**).

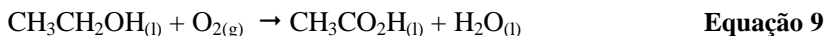


As reações de oxidação catalisadas por metais são classificadas em dois tipos: homolítica e heterolítica (Kanemoto, Oshima *et al.*, 1983).

A catálise homolítica emprega sais solúveis de metais de transição (reação homogênea), tais como acetatos ou óxidos de metal (reação heterogênea). Na catálise heterolítica, os substratos orgânicos se coordenam ao metal de transição (Kanemoto, Oshima *et al.*, 1983).

Outro fator importante para as reações de oxidação é a necessidade de utilizar espécies metálicas que apresentem mais de um estado de oxidação (Kanemoto, Oshima *et al.*, 1983).

A primeira reação de oxidação catalisada por metal de transição é atribuída a oxidação do etanol em ácido acético, na presença de platina em 1820 (**Equação 9**) (Sheldon e Kochi, 1981; Peterson e Larock, 1998).



A partir de então, a oxidação seletiva catalisada por metais passou a ter mais importância, sendo desenvolvida com uma variedade de metais e agentes oxidantes empregados. No exemplo (**Figura 3**), mostra-se a oxidação de olefinas e acetilenos por t-butilhidroperóxido catalisada por metais (Sharpless, 1979; Peterson e Larock, 1998).

O interesse atual na obtenção de processos mais limpos tem desviado a atenção para a utilização de oxigênio (O₂) como agente oxidante em combinação com catalisadores de metais de transição. Em reações em meio aquoso também têm se dado grande importância na utilização de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como oxidante (Kanemoto,

Oshima *et al.*, 1983; Iwahama, Sakaguchi *et al.*, 2000; Lorber, Smidt *et al.*, 2000).

Com o objetivo de seguir as restrições ambientais, a oxidação catalítica vem desempenhando um papel importante em projetos de uma química mais sustentável (Arends e Sheldon, 2001; Dijkstra, Marino-Gonzalez *et al.*, 2001; Cavani, 2010b).

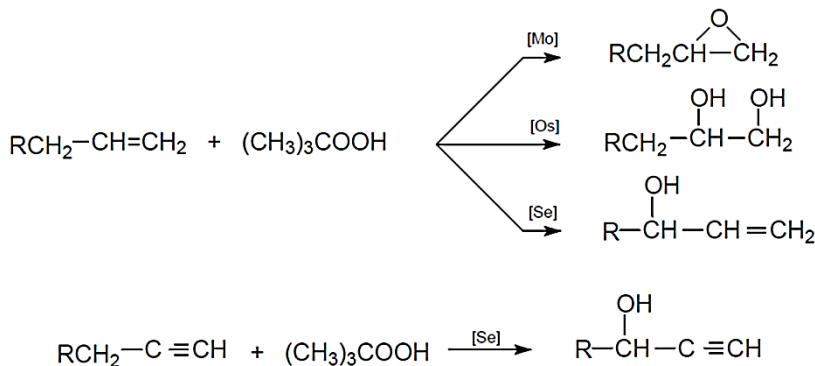


Figura 3. Oxidação de olefinas catalisada por metais (Peterson e Larock, 1998).

A oxidação catalítica visa substituir métodos tradicionais de oxidações que envolvem quantidades estequiométricas de reagentes tóxicos. Estas reações acabam gerando grandes quantidades de resíduos contendo sais inorgânicos junto com o produto principal das reações (Menini, Pereira *et al.*, 2008; Caldarelli, Cavani *et al.*, 2010; Cavani, 2010a).

Atualmente busca-se a substituição de métodos tradicionais por rotas catalíticas mais limpas. Uma tecnologia limpa deve ocorrer com economia, baixo impacto ambiental, pouca ou nenhuma geração de resíduos tóxicos (Cavani, 2010b).

O sistema ideal para oxidações “verdes” é o qual utiliza oxigênio molecular como oxidante primário, catalisadores preferencialmente recicláveis e solventes não tóxicos. Portanto, o atual e principal objetivo da pesquisa nesta área é o desenvolvimento de catalisadores metálicos efetivos que possam ativar o oxigênio molecular em condições brandas e transferir oxigênio para o substrato com alta seletividade (Cavani, Raabova *et al.*, 2010; Cavani, Ferroni *et al.*, 2011; Luciani, Cavani *et al.*, 2011; Barakat, Rooke *et al.*, 2013).

A oxidação catalítica é a “chave” para a remoção de compostos orgânicos voláteis emitidos na atmosfera e para a conversão de produtos derivados do petróleo e substratos naturais em produtos químicos com alto grau de oxidação, como alcoóis, compostos carbonílicos e epóxidos. Os compostos obtidos da conversão dessas reações encontram aplicações nas mais diversas áreas da indústria química, desde a indústria farmacêutica até a produção de bens de consumo em larga escala (Centeno, Paulis *et al.*, 2002; Punniyamurthy, Velusamy *et al.*, 2005; Guru, Ali *et al.*, 2011; Hua, Ma *et al.*, 2013).

2.5 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV's)

Os compostos orgânicos voláteis pertencem a uma ampla faixa de poluentes atmosféricos tóxicos, que incluem hidrocarbonetos, compostos aromáticos e moléculas que contém oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênio.

A maior parte desses compostos orgânicos apresenta uma estrutura com menos que 12 átomos de carbono. A pressão de vapor na temperatura ambiente é maior que 0,01kPa e ponto de ebulição abaixo de 150°C. São compostos orgânicos cujos vapores podem reagir fotoquimicamente na atmosfera formando uma névoa (oxidantes fotoquímicos), popularmente chamado de "smog" fotoquímico (Derwent, Middleton *et al.*, 1995; Franco, Chairez *et al.*, 2012; Saeed e Ilyas, 2013).

O efeito dessas substâncias para a saúde humana pode ser desde simples náuseas até efeitos carcinogênicos, e por isso a preocupação em reduzir sua emissão. Além dos problemas com a saúde humana, a preocupação se tornou mais evidente nos últimos anos devido a uma série de problemas ambientais, como: destruição do ozônio estratosférico, formação de ozônio troposférico, contribuição com o efeito estufa global e acumulação no ambiente (Chu, Hao *et al.*, 2013; Nordin, Eriksson *et al.*, 2013).

Os COV's são emitidos para atmosfera principalmente em decorrência de descargas de gases em processos industriais, respiro de tanques, operações de refino de petróleo, armazenagem e distribuição de petróleo e emissões veiculares (Visvamithiran, Sundaravel *et al.*, 2013; Wang, Shen *et al.*, 2013; Wang, Yin *et al.*, 2013).

2.5.1

2.5.2 BENZENO, TOLUENO E *O*-XILENOS (BTX)

Os BTX compreendem uma classe de compostos aromáticos benzênicos (benzeno, tolueno e *o*-xilenos) que apresentam elevados índices de octanagem, correspondendo a uma importante fração da gasolina (Tiburtius, Peralta-Zamora *et al.*, 2004; Tiburtius, Peralta-Zamora e Emmel, 2005; Tiburtius, Peralta-Zamora, Emmel *et al.*, 2005).

De acordo com Tiburtius *et al.*, o maior problema da contaminação por gasolina, está relacionada com a presença de hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais se destacam benzeno, tolueno e *o*-xileno. Os compostos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e *o*-xilenos (BTEX) (**Figura 4**) e outros alquilbenzenos perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina (massa/massa) enquanto os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62%.

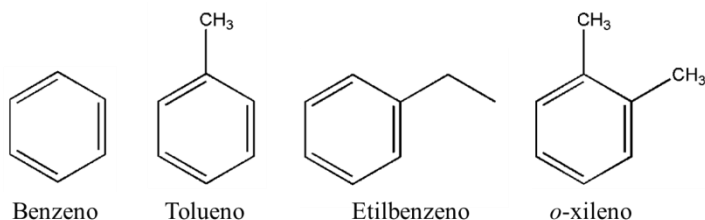


Figura 4. Representação estrutural dos compostos aromáticos BTEX.

Os hidrocarbonetos aromáticos geralmente são mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de átomos de carbono e também possuem maior mobilidade em água, o que pode ser representada pelo menor coeficiente de partição octanol-água. Isso implica em lenta absorção no solo e um transporte preferencial via água (Tiburtius, Peralta-Zamora *et al.*, 2004; Tiburtius, Peralta-Zamora e Emmel, 2005; Tiburtius, Peralta-Zamora, Emmel *et al.*, 2005).

Benzeno (C_6H_6): é um líquido incolor nas condições normais de temperatura e pressão. Possui ponto de ebulição relativamente baixo ($80,1\text{ }^\circ\text{C}$) e uma alta pressão de vapor, o que provoca a sua rápida evaporação à temperatura ambiente. É de ocorrência natural do petróleo

cru, em níveis superiores a 4,0 g/L (Programme, Organization *et al.*, 1993).

O benzeno é utilizado como solvente em diversos processos industriais, fabricação de tintas, adesivos, removedores de tinta, agentes desengraxantes, beneficiamento de borracha e couro artificial, indústrias de calçados, dentre outros. Emissões de benzeno ocorrem durante o processamento de derivados de petróleo e durante a produção de outros compostos aromáticos, como fenol, estireno, ácido maléico, nitrobenzeno e clorados (De Nardi, 2002).

Predomina no ar na forma de vapor, com tempo de residência variando de poucas horas até alguns dias, dependendo das condições ambientais como o clima e da concentração de radicais hidroxil e de dióxidos de nitrogênio e enxofre. Pode ser removido do ar pelas chuvas, contaminando as águas superficiais e subterrâneas, onde é solúvel até cerca de 1000 mg/L (Programme, Organization *et al.*, 1993).

Tolueno (C_7H_8): é o nome usual do metil-benzeno, derivado de frações do petróleo e possui pressão de vapor de 3,82 kPa (Programme, Organization *et al.*, 1985).

É produzido tanto na forma pura como componente de misturas. O tolueno é utilizado como aditivo da gasolina e na sua forma pura é usado na produção de outras substâncias químicas, como solventes, tintas, removedores de tintas, adesivos e produtos farmacêuticos. Na sua forma purificada possui menos de 0,01% de benzeno, mas o produto industrial pode conter mais de 25% (De Nardi, 2002).

As principais fontes de liberação de tolueno para o meio ambiente são as emissões pelos veículos automotores e sistemas de exaustão de aeronaves, manipulação e derramamentos de gasolina.

A proporção entre essas fontes varia de local a local, contaminando a biosfera, mais especificamente a troposfera. A vida média do tolueno varia desde alguns dias até diversos meses. É tipicamente um problema de poluição atmosférica (Programme, Organization *et al.*, 1985).

***o*-xileno (C_8H_{10}):** ou dimetil-benzeno, possui três formas isoméricas: *orto*, *meta* e *para* (**Figura 5**). A pressão de vapor fica entre 0,66 e 0,86 kPa para os três isômeros (Programme, Organization *et al.*, 1997).

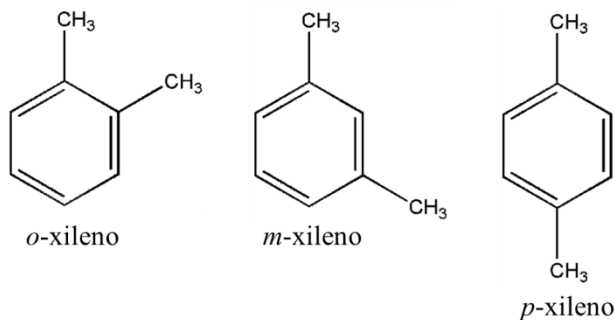


Figura 5. Formas isoméricas (*orto*, *meta* e *para*) do *o*-xileno.

Aproximadamente 92% do *o*-xileno produzido são utilizados como aditivo à gasolina. Também é empregado como solvente, particularmente na indústria de fabricação de tintas (Programme, Organization *et al.*, 1997).

A maior parte de *o*-xileno liberado ao meio ambiente atinge diretamente a atmosfera. Os três isômeros volatilizam-se rapidamente da água para a atmosfera. Na água e no solo, os isômeros, *meta* e *para* degradam-se facilmente, em uma ampla variedade de condições aeróbias e anaeróbias, porém, o isômero *orto* é mais persistente (De Nardi, 2002).

2.6 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE COV'S

Até a década de sessenta, os estudos de mecanismos da oxidação de hidrocarbonetos estavam orientados para a oxidação parcial. Como consequência da importância desses processos na indústria química e em virtude do crescente interesse pelas questões ambientais, ocorreu um aumento de estudos abordando a oxidação total (Rangel e Carvalho, 2003).

Alguns trabalhos que foram desenvolvidos e tiveram grande importância, servindo como base para o desenvolvimento de trabalhos atuais será descrito brevemente na sequência.

A oxidação catalítica de alcanos, tais como etano, propano, isobutano e butano foram estudados por Hiam e colaboradores. Nesse estudo, eles utilizaram um filamento de platina como catalisador e determinaram que a facilidade de oxidação ocorreu na ordem etano < propano \cong isobutano \leq butano (Dmuchovs.B, Freerks, Pierron *et al.*, 1965; Dmuchovs.B, Freerks e Zienty, 1965; Hiam, Wise *et al.*, 1968).

Hidrocarbonetos, como etileno e propileno, também foram estudados. Nesse estudo, foram observados que os óxidos de cobalto e de cromo eram os catalisadores mais ativos. No caso do propileno, foi conduzida uma ampla investigação por Morooka e Osaki, usando diversos componentes catalíticos (platina, paládio, prata, cobalto e cobre) suportados em carbetto de silício. A partir de estudos cinéticos, correlacionaram a velocidade e a ordem da reação com o calor de formação do óxido produzido, em concordância com outros trabalhos (Morooka e Ozaki, 1966; Agarwal e Spivey, 1992; Agarwal, Spivey *et al.*, 1992).

Em um trabalho posterior, foi estudada a oxidação do propileno e etileno sobre platina, paládio, irídio, rutênio e ródio, suportados em sílica. Neste caso, foram realizadas correlações entre a atividade catalítica e o caráter *d* dos catalisadores, como também, entre a atividade catalítica e o raio atômico (Gardner, Kugler *et al.*, 2011; Kumar, Jothimurugesan *et al.*, 2011).

Uma análise elaborada da oxidação completa de hidrocarbonetos foi realizada por Barnard e Mitchell, a partir de dados cinéticos obtidos da oxidação de benzeno e n-heptano sobre platina suportada em sílica-gel e da oxidação de benzeno e ciclohexano sobre platina. Os autores propuseram que a etapa limitante é a reação entre o hidrocarboneto e o oxigênio adsorvido (Barnard e Mitchell, 1968a; b).

Demais trabalhos foram realizados com o uso de catalisadores à base de platina, paládio, ródio, prata e óxidos de cobre, cromo, manganês, vanádio, níquel e ferro suportados em alumina e zircônia. Esses trabalhos, mostraram que na oxidação total a atividade decrescia na ordem $Pt > Pd > Ag > Rh$, enquanto na oxidação parcial a atividade crescia na ordem $Pt < Pd < Rh < Ag$ (Rangel e Carvalho, 2003).

Dessa forma, os catalisadores à base de óxidos metálicos foram menos ativos que catalisadores contendo platina ou paládio na forma metálica. Os catalisadores suportados em alumina foram mais ativos que os suportados em zircônia, o que foi atribuído à maior dispersão metálica (Rangel e Carvalho, 2003).

Outros trabalhos realizados com catalisadores à base de cromo, cobre, platina e manganês suportados em alumina, formam como produto principal o dióxido de carbono (Rangel e Carvalho, 2003; Kumar, Payzant *et al.*, 2011).

A partir desses trabalhos, podem-se dividir os catalisadores usados na oxidação de VOC's em três classes principais: óxidos metálicos simples ou mistos, metais nobres suportados e combinações

de metais nobres/óxido metálico (Bozo, Guillaume *et al.*, 2000; Rangel e Carvalho, 2003).

Os mais utilizados são metais nobres (platina, paládio e ródio) e óxidos de metais de transição (cobre, titânio, vanádio, cobalto, níquel e manganês) (Bozo, Guillaume *et al.*, 2000; Rangel e Carvalho, 2003; Kumar, Payzant *et al.*, 2011).

Geralmente, a alta atividade exigida nos processos de oxidação requerem metais que possam assumir mais de um estado de valência. Dessa forma, os óxidos de metais de transição são os mais ativos, sendo esta propriedade determinada pela configuração eletrônica do nível *d* do metal (Bozo, Guillaume *et al.*, 2000; Kumar, Payzant *et al.*, 2011).

A atividade máxima é encontrada em íons com três, seis e oito elétrons no orbital *d*. Misturas de óxidos, em geral, exibem maior atividade e estabilidade que os óxidos simples (Rangel e Carvalho, 2003).

Em reações de oxidação, geralmente são utilizados óxidos de metais do grupo 6 ao 11 da tabela periódica. Quando comparados aos metais nobres suportados, esses catalisadores apresentam menor custo e maior resistência ao envenenamento por impurezas (Dwyer, 1972; Dwyer e Morgan, 1972; Rangel e Carvalho, 2003).

2.7 QUÍMICA FINA – TERPENOS

A química fina é considerada o segundo principal setor na indústria química brasileira, considerando-se que a produção de fragrâncias e aromas, representam 3% da indústria de química fina (Oliveira, 2005; Rocha, 2008).

Dentro dessa classe de produtos da química fina, encontram-se os defensivos agrícolas, medicamentos, fragrâncias, flavorizantes, corantes e cosméticos (Oliveira, 2005).

A utilização da catálise e seus processos na química fina permite reduzir a formação de produtos indesejados, o que favorece a seletividade de produtos de interesse e reduz custos de produção (Oliveira, 2005; Rocha, 2008).

Dessa forma, uma das áreas que tem se desenvolvido na química fina é a oxidação catalítica de compostos terpênicos, onde seus derivados apresentam elevado valor industrial (Oliveira, 2005; Rocha, 2008).

Os terpenos pertencem a um dos grupos mais importantes de matéria-prima para segmentos da indústria química, sendo o Brasil um dos maiores exportadores de terpenos (Craveiro e Queiroz, 1993).

Os terpenos são os principais compostos constituintes de óleos essenciais, como por exemplo, o óleo de terebintina, principal fonte de pinenos e canfeno e os óleos cítricos extraídos de frutas, como limão e laranja que são as principais fontes de limoneno (Oliveira, 2005; Rocha, 2008).

Os compostos terpênicos são formados por unidades básicas de isopreno (**Figura 6**). A união de duas moléculas de isopreno pode ocorrer de quatro formas diferentes: cabeça-cabeça, cabeça-cauda, cauda-cabeça e cauda-cauda (Craveiro e Queiroz, 1993; Rocha, 2008).

Na classe dos monoterpenos, a união normalmente encontrada é cabeça-cauda. Um exemplo é a formação do monoterpeno limoneno (**Figura 6**) (Rocha, 2008).

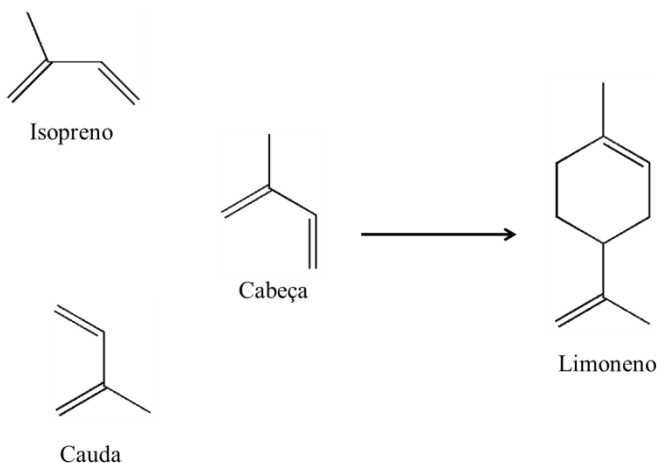


Figura 6. Representação estrutural de formação do limoneno (Adaptado de (Rocha, 2008)).

Os terpenos são classificados de acordo com o número de unidades de isopreno em sua estrutura (**Tabela 1**) (Craveiro e Queiroz, 1993; Rocha, 2008).

Tabela 1. Classificação dos terpenos de acordo com as unidades de isopreno.

Unidades de isopreno	Átomos de carbono	Classificação
1	5	hemiterpeno
2	10	monoterpeno
3	15	sesquiterpenos
4	20	diterpeno
5	25	sesteterpeno
6	30	triterpeno
8	40	tetraterpeno
> 8	> 40	politerpeno

Hidrocarbonetos terpênicos e seus derivados (terpenóides) constituem uma classe de substâncias bastante diversa na natureza. A transformação de monoterpenos pode resultar em compostos de alto valor na indústria de aromas e fragrâncias (Bell, Sowden *et al.*, 2001).

Alguns terpenóides têm sido reconhecidos por suas propriedades funcionais. Estudos revelam que compostos como limoneno, álcool perílico e carvona, possuem ação na prevenção de doenças degenerativas e alguns desses compostos estão sendo estudados como quimioterápicos (Bell, Sowden *et al.*, 2001).

2.7.1 LIMONENO (C₁₀H₁₆)

O limoneno (4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno) é um monoterpeno monocíclico e faz parte da estrutura de mais de 300 espécies vegetais (Berger, Ayappa *et al.*, 2002).

Apresenta dois enantiômeros: *S*-(-)-limoneno (**Figura 7**) encontrado em diversas plantas e algumas ervas como a menta e o *R*-(+)-limoneno (**Figura 7**), componente majoritário dos óleos de limoneno, presente nas cascas de limão e laranja. São os monoterpenos mais abundantes na natureza (Berger, Ayappa *et al.*, 2002).

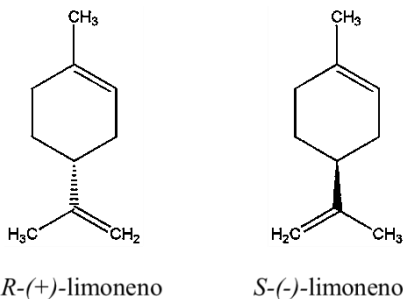


Figura 7. Formas enantioméricas do limoneno.

Em óleos essenciais de cítricos em geral, o R -(+)-limoneno é o seu mais expressivo componente, atingindo concentrações de 90 a 96% (Duetz, Bouwmeester *et al.*, 2003).

O limoneno, geralmente é separado do óleo essencial obtido no suco de laranja pela sua baixa solubilidade em água, alta tendência a autoxidação e polimerização, tornando-se um subproduto industrial adequado para conversões de compostos de elevado valor comercial (Duetz, Bouwmeester *et al.*, 2003).

Existem diversas aplicações para o limoneno, como solvente para resinas, síntese de compostos químicos, aplicações em borracha, tintas e agente dispersante para óleo, além da utilização na síntese química do mentol (**Figura 8**) (Berger, Ayappa *et al.*, 2002; Duetz, Bouwmeester *et al.*, 2003).

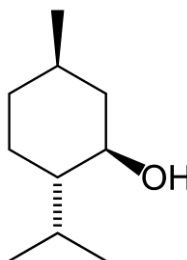


Figura 8. Representação estrutural do mentol.

Alguns dos derivados mais notáveis do limoneno são os compostos oxigenados α -terpineol (**Figura 9 (d)**), álcool perfílico

(Figura 9 (a)), carveol (Figura 9 (c)), carvona (Figura 9 (c)) e mentol (Figura 8) (Van Der Werf, Swarts *et al.*, 1999; Junior, M. R. M., 2006).

A Figura 9 apresenta algumas das principais rotas envolvidas na transformação do limoneno (Van Der Werf, Swarts *et al.*, 1999).

As cinco principais rotas de conversão do limoneno podem ser distintas (Van Der Werf, Swarts *et al.*, 1999):

- Oxidação do substituinte metila em compostos perílicos;
- Conversão da dupla ligação do anel ao diol correspondente;
- Oxidação alílica a *cis*, *trans* carveóis e carvona;
- Epoxidação da ligação dupla na unidade isoprenil a α -terpineol;
- Oxidação alílica a isopiperitenol.

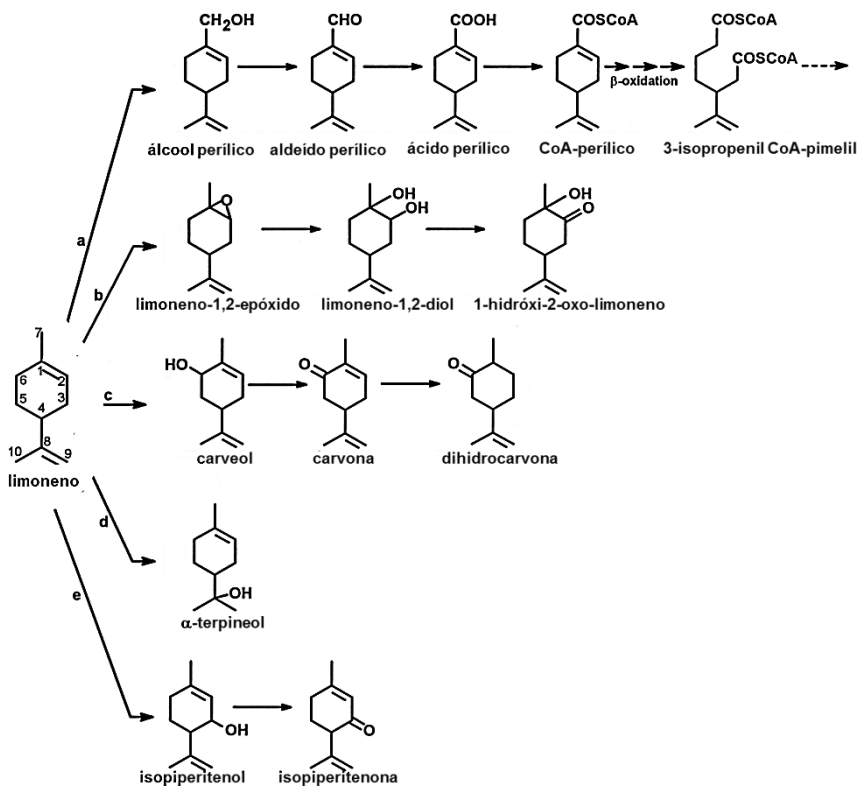


Figura 9. Principais rotas envolvidas na transformação do limoneno (Van Der Werf, Swarts *et al.*, 1999).

2.7.2 α -PINENO ($C_{10}H_{16}$)

O α -pineno é um monoterpeneo bicíclico (**Figura 10**), largamente encontrado na natureza, além de ser proveniente de resíduos industriais. Apresentam-se em duas formas enantioméricas: (-)- α -pineno é mais comum em pinheiros europeus, enquanto o (+)- α -isômero é mais comum na América do Norte (Ayappa, Berger *et al.*, 2002; Rahner, Holzmann *et al.*, 2002; Sprague, Phillips *et al.*, 2002).

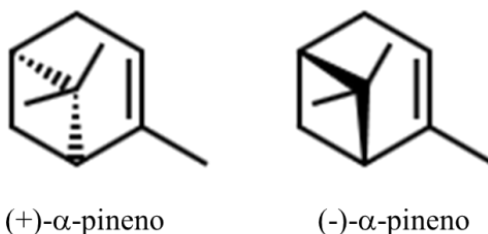


Figura 10. Estruturas enantioméricas do α -pineno.

Os maiores constituintes do óleo essencial de coníferas são α e β -pinenos, atingindo concentrações de 75 a 90% do óleo (Ayappa, Berger *et al.*, 2002; Berger, Gessl *et al.*, 2002; Oliveira, 2005).

O α -pineno está presente na terebintina (mistura de terpenóides voláteis) que é um rejeito da indústria química, originado durante o processo de fabricação de polpa para a indústria de papel. Entretanto, o α -pineno é seu componente majoritário, atingindo concentrações na faixa de 50 a 70% (Berger, Gessl *et al.*, 2002; Oliveira, 2005; Junior, M. R. M., 2006).

Os pinenos representam um substrato ideal para processos biotecnológicos e podem ser utilizados como precursores em síntese química de outros produtos. Aproximadamente 25% da produção mundial de α -pineno é utilizada para síntese de fragrâncias e compostos de aroma (Sprague, Phillips *et al.*, 2002; Lindmark-Henriksson, Isaksson *et al.*, 2004; Oliveira, 2005).

A transformação química de α -pineno, pode gerar uma ampla variedade de compostos. Em um estudo de biotransformação realizado com cultura de células de *P. abies*, os produtos principais foram *trans*-verbenol e verbenona. Os produtos *trans*-pinocarveol, *cis*-verbenol, mirtenol e α -terpineol foram produtos minoritários (**Figura 11**). Esse

estudo foi caracterizado, principalmente pela oxidação na posição alílica.

Outras reações observadas foram clivagem oxidativa do anel ciclobutano e oxidação de carbonos terminais produzindo álcoois monoterpênicos monocíclicos (Ayappa, Berger *et al.*, 2002; Sprague, Phillips *et al.*, 2002; Duetz, Bouwmeester *et al.*, 2003; Lindmark-Henriksson, Isaksson *et al.*, 2004; Junior, M. R. M., 2006).

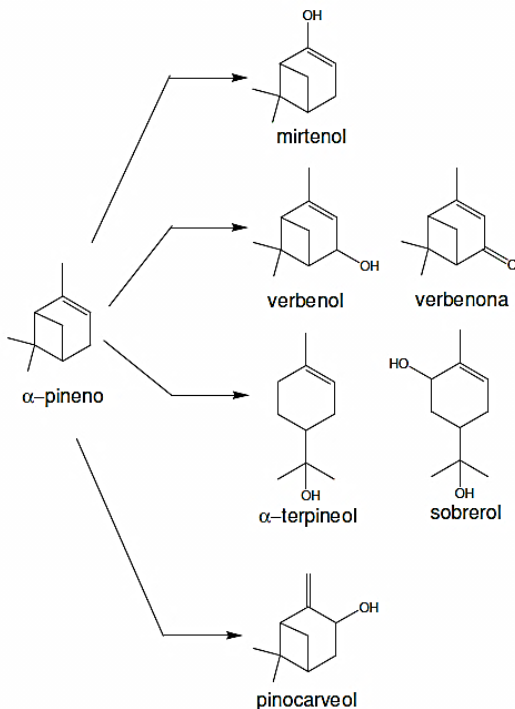


Figura 11. Estrutura dos compostos majoritários da biotransformação do (*1R*)- α -pineno por cultura celular de *P. abies* (Lindmark-Henriksson, Isaksson *et al.*, 2004; Junior, M. R. M., 2006).

2.8 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS

Aproximadamente 25% de produtos obtidos na química fina são obtidos por processos oxidativos seletivos, onde são utilizados catalisadores sólidos e oxidantes alternativos (Centi e Misono, 1998; Sheldon, Arends *et al.*, 2002).

A utilização de oxidantes alternativos, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em processos catalíticos tem sido uma alternativa muito atrativa tanto do ponto de vista ambiental como econômico. Devido à baixa eletrofilicidade do H_2O_2 , é necessária sua ativação pela ação de um catalisador metálico. Esta ativação ocorre através da conjugação do íon hidroperóxido com múltiplas ligações duplas, onde o grupo acila aumenta a eletrofilicidade da ligação O-O. Complexos de metais de transição com elevado estado de oxidação facilitam a heterólise de peróxido de hidrogênio e peróxidos de alquila, formando complexos de metal de transição-hidroperóxido de alquila. Do ponto de vista sintético, são mais úteis do que os análogos com peróxido de hidrogênio, devido à sua maior solubilidade em solventes não-polares (Holleben e Schuch, 1996; Sheldon, Arends *et al.*, 2002).

Um grande número de sistemas com catalisadores metálicos/ H_2O_2 foi estudado quanto a sua capacidade de gerar produtos de valor industrial a partir de substratos naturais (Ten Brink, Arends *et al.*, 2002; Centi, Iaquaniello *et al.*, 2011).

Os metais que apresentam grande importância catalítica para esses processos são: Ti(IV), V(V), Mo(VI), W(VI) e Re(VII). Esses metais são ácidos de Lewis em seu mais alto estado de oxidação (d^0) e, por isso apresentam baixo potencial redox e são lábeis à substituição de ligantes (Gonsalvi, Arends *et al.*, 2002; Ten Brink, Arends *et al.*, 2002; Centi, Iaquaniello *et al.*, 2011).

Em um estudo realizado por Buffon *et al.*, foi utilizado catalisadores de Mo(VI) suportados em polímeros, zeólitas, alumina e sílica. Esse sistema apresentou elevada conversão e seletividade para epóxidos. Em outro trabalho, o estudo da epoxidação do ciclohexeno, utilizando a alumina como catalisador e H_2O_2 como oxidante em 5 horas de reação a $90^\circ C$, proporcionou 35% de conversão e 97% de seletividade para produtos de valor agregado.

O sistema Al_2O_3/H_2O_2 também se demonstrou ativo na epoxidação de α -olefinas (Gonsalvi, Arends *et al.*, 2002; Ten Brink, Vis *et al.*, 2002; Buffon e Schuchardt, 2003; Sepulveda, Teixeira *et al.*, 2007; Garcia-Marin, Van Der Toorn *et al.*, 2011).

Sepúlveda *et al.*, descreveu a comparação do uso de alumina como catalisador na epoxidação do oleato de etila e ésteres metílicos do óleo de soja com H_2O_2 .

A alumina apresentou atividade catalítica e excelente seletividade para epóxidos, com conversões de 95% e seletividades a epóxidos superiores a 97% (Gil, Gonzalez *et al.*, 1999; Sepulveda, Teixeira *et al.*, 2007; Garcia-Marin, Van Der Toorn *et al.*, 2011).

Em estudo posterior, utilizando um catalisador de Ti(IV)-sílica, o catalisador se mostrou altamente ativo. Foi proposto que a função dos ligantes silicatos é aumentar a acidez de Lewis do titânio (IV), sendo possível estabilizar o grupo titanila ($Ti = O$) e retardar a polimerização, a qual é característica dos complexos titanila. Esse catalisador foi utilizado na epoxidação do óleo de soja e ésteres metílicos com H_2O_2 , proporcionando elevados rendimentos de reação e seletividade para epóxido. Foram obtidos 89,22% de conversão e 87,75% de seletividade, em reações a 90°C.

Baseado em resultados reportados na literatura, este sistema poderia ser de grande potencial para uso industrial na epoxidação de óleos vegetais (Mandelli, Van Vliet *et al.*, 2001; Guidotti, Ravasio *et al.*, 2006; Guidotti, Psaro *et al.*, 2008; Kuznetsov, Kozlov *et al.*, 2011).

Guidotti *et al.*, estudou a atividade catalítica dos catalisadores de Ti-sílica com TBHP na epoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos de fontes vegetais, a 90°C e com acetato de etila como solvente. Para a epoxidação de uma mistura de ésteres metílicos do óleo de girassol rico em ácido oléico, foram obtidos 95% de conversão e 96% de seletividade para produtos monoepoxidados, após 24 horas de reação. Na epoxidação de ésteres metílicos obtidos do óleo de soja foram obtidos 66% de conversão e 36% em seletividade para produtos diepoxidados.

Para a epoxidação do linoleato de metila foram obtidos 61,5% de conversão e 61% de seletividade para monoepoxioleato e 39% de seletividade para diepóxido (Mandelli, Van Vliet *et al.*, 2001; Guidotti, Ravasio *et al.*, 2006; Guidotti, Gavrilova *et al.*, 2011; Guidotti, Psaro *et al.*, 2011; Kuznetsov, Kozlov *et al.*, 2011).

2.9 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

2.9.1 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N_2

A técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio é empregada para determinar características texturais, como área superficial específica, diâmetro e volume de poros. É realizada através da adsorção física de um gás inerte como o nitrogênio (N_2) (Ciola, 1981; Gregg e Sing, 1982).

2.9.1.1 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

Uma forma de determinar a área superficial específica é através da dedução da isoterma de adsorção utilizando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (**Equação 10**) (Brunauer, Emmett *et al.*, 1938; Ciola, 1981).

Equação 10

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} x \frac{P}{P_0}$$

Sendo:

V = volume de N₂ adsorvido a pressão relativa P/P₀;

V_m = volume de N₂ para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P = pressão parcial do gás;

P₀ = pressão de saturação do N₂ líquido;

C = constante do sistema gás-sólido.

A partir da quantidade de N₂ adsorvido, a qual é determinada experimentalmente através de adsorções e dessorções a diferentes pressões relativas (P/P₀), constrói-se a isoterma de adsorção. Obtém-se uma representação linear que permite determinar os valores de V_m e C, a partir do seu coeficiente linear e angular, construindo-se um gráfico de P/V(P₀-P) em função de P/P₀ (Brunauer, Emmett *et al.*, 1938; Ciola, 1981).

A área específica do sólido é calculada pela **Equação 11**:

Equação 11

$$S_{BET} = N \cdot \sigma \cdot \frac{V_m}{V_M}$$

Sendo,

N = número de Avogadro = 6,023 10²³ mol⁻¹;

V_M = volume molar do gás = 22,414 cm³mol⁻¹ nas CNTP;

σ = área de cobertura de uma molécula de N₂ adsorvido = 16,2 Å²

2.9.1.2 VOLUME TOTAL DE POROS (V_p)

O volume total de poros (V_p) é obtido a partir da isoterma de adsorção, convertendo o valor do volume adsorvido a $P/P_0 = 0,95$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) em volume de líquido, através da **Equação 12** (Ciola, 1981; Gregg e Sing, 1982; Mitropoulos, 2008).

Equação 12

$$V_p = V_l = \frac{m_{\text{adsorbato}}}{\text{densidade do líquido}} = \frac{\rho_{\text{gas}}}{\rho_{\text{liq}}} \times V_{\text{ads}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{ads}}$$

Sendo,

ρ = densidade do nitrogênio;

V_{ads} = volume de nitrogênio em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$;

V_{liq} = volume de nitrogênio líquido em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Em que:

Equação 13

$$\rho_{\text{gas}} = \frac{M}{V_M}$$

Sendo, M = massa molar do nitrogênio ($28,0134 \text{ g mol}^{-1}$).

Ao substituir a **Equação 12** na **Equação 13**, considerando-se o valor de $\rho_{\text{liq}} = 0,8084 \text{ g.cm}^3$, obtemos a **Equação 14** (Ciola, 1981; Gregg e Sing, 1982; Mitropoulos, 2008):

Equação 14

$$V_{\text{liq}} = 1,5468 \times 10^{-3} \cdot V_{\text{ads}}$$

2.9.1.3 MODELOS DE ISOTERMAS, HISTERESES E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS

As isotermas de adsorção são curvas que indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto. O volume de gás adsorvido por um sólido no equilíbrio depende da temperatura, da pressão do gás e

da área da superfície específica desse sólido (Mukhlyonov, Dobkina *et al.*, 1976).

As isotermas podem ser agrupadas em seis classes (**Figura 12**). Os tipos de I até V da **Figura 12** foram propostas por Brunauer, Emmett e Teller e o tipo VI por Pierce (Mukhlyonov, Dobkina *et al.*, 1976; Gregg e Sing, 1982).

Cada tipo de isoterma está interligado a um determinado mecanismo (Gregg e Sing, 1982).

Isotermas do tipo I: caracterizam-se pela existência de um patamar, que é definido a partir de pressões baixas. Essas correspondem a um mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos microporosos e com áreas desprezíveis. O volume de microporos pode ser relacionado com a altura do patamar, pois esse está interligado com o preenchimento completo dos microporos (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).

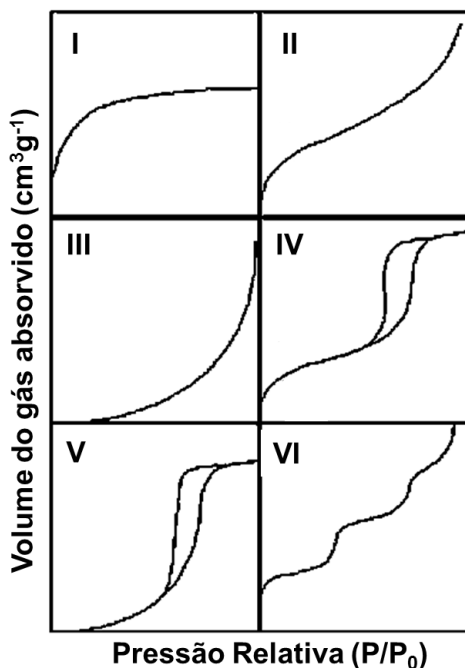


Figura 12. Modelos de isotermas de adsorção de N₂. (Adaptado de (Gregg e Sing, 1982)).

Isotermas do tipo II e III: são características da adsorção em multicamadas, essa observação pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).

Isotermas do tipo IV e V: apresentam patamares bem definidos e indicam a condensação capilar. Esse patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).

Isotermas do tipo VI: ocorre em superfícies uniformes não porosas, indicando uma adsorção camada a camada. E a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).

O tipo de isoterma é característica do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção (Gregg e Sing, 1982).

De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (**Tabela 2**), uma vez que este é seu principal parâmetro dimensional (Gregg e Sing, 1982).

Tabela 2. Classificação de poros, segundo seu diâmetro.

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

As isotermas do tipo IV e V são características de histerese (as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem). Isso ocorre devido a pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).

O fenômeno da histerese pode ser identificado em quatro tipos, como ilustrado na **Figura 13** (Gregg e Sing, 1982).

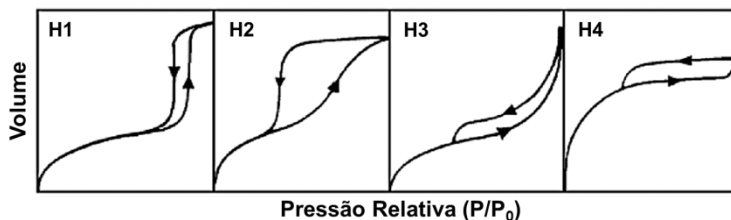


Figura 13. Tipos de histerese em isotermas de adsorção-dessorção. (Adaptado de (Gregg e Sing, 1982)).

- **Histerese tipo H1:** É caracterizada por dois ramos da isoterma, quase paralelos. Geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas e tamanho uniforme (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).
- **Histerese tipo H2:** Ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical. Associa-se com poros em forma de gargalo estreito e corpo largo (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).
- **Histerese tipo H3:** Caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente verticais $P/P_0 = 1$. É associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).
- **Histerese tipo H4:** É representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos (Gregg e Sing, 1982; Figueiredo e Órfão, 2001).

Este fenômeno é descrito pela equação de Kelvin (**Equação 15**).

Equação 15

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta)}{r \cdot R \cdot T}$$

Sendo:

V_L = volume molar do líquido;

γ = tensão superficial;

f = fator dependente da forma do menisco formado pelo líquido;

θ = ângulo sólido;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta.

A condensação capilar ocorre após a adsorção de uma camada de gás de espessura t^n , que pode ser determinada pela equação de Boer (**Equação 16**), onde os coeficientes D, E, F e n são empíricos (Gregg e Sing, 1982; Gonzalez, Lopez *et al.*, 1997; Centeno, Paulis *et al.*, 2002).

Equação 16

$$\log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{D}{t^n} + Ee^{-Ft}$$

Assim sendo, é possível escrever a equação de Kelvin de outra forma (**Equação 17**), sendo possível calcular o raio de curvatura do poro (Gonzalez, Lopez *et al.*, 1997; Centeno, Paulis *et al.*, 2002).

Equação 17

$$r = \frac{t + (2f \cdot V_L \cdot \gamma \cdot \cos \theta)}{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)}$$

A partir dos valores de V_L e P/P_0 , os quais são obtidos experimentalmente e do diâmetro de poros, que é calculado pela (**Equação 17**), é possível construir as curvas de distribuição de tamanho de poros. O método descrito por Barret, Joyer e Halenda (BJH) é o mais comum, pois pode ser aplicado às isotermas de adsorção como à de dessorção (Gregg e Sing, 1982; Gonzalez, Lopez *et al.*, 1997; Centeno, Paulis *et al.*, 2002).

2.9.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X é um método utilizado para identificar as fases cristalinas presentes no catalisador e detalhes sobre a sua estrutura e o tamanho de partículas. Realizando um estudo comparativo entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros com o difratograma obtido, pode-se afirmar qual composto está presente no catalisador em análise (Bond, 1987; Holler, Skoog *et al.*, 2009).

Para amostras em pó, a mesma é submetida a um feixe de raios X monocromático e as partículas de pó formam um conjunto de cristais

pequenos orientados randomicamente em relação a esse feixe. As condições para que ocorra interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal são regidos pela Lei de Bragg (**Equação 18**) (Bond, 1987; Holler, Skoog *et al.*, 2009).

$$\text{Equação 18} \quad \eta \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen} \theta$$

Onde:

n = valor inteiro de máximos de interferência de onda (ordem de reflexão);

λ = comprimento de onda dos raios X;

d = distância entre dois planos;

θ = ângulo entre os raios X incidentes e o plano de rede.

2.9.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (SPX)

A técnica de SPX é baseada no efeito fotoelétrico explicado por Albert Einstein em 1905. Este efeito corresponde à emissão de fotoelétrons de uma superfície após a absorção de fótons, ou seja, fotoemissão (Watts e Wolstenholme, 2003; Hofmann, 2005).

Essa técnica consiste na incidência de fótons de raios X com energia bem definida ($h\nu$) sobre a superfície, os quais interagem com os elétrons da amostra, transferindo energia (Vickerman e Gilmore, 2009).

A energia $h\nu$ deve ser maior do que a energia de ligação do elétron ao átomo (E_B^F) fazendo com que ele seja emitido com energia cinética KE , conforme a **Equação 19** (Vickerman e Gilmore, 2009):

Equação

$$E_B^F = h\nu - KE - \varphi_{sp}$$

Sendo:

E_B^F = energia de ligação do elétron ao átomo referente ao nível de Fermi;

$h\nu$ = energia do fóton incidente;

KE = energia cinética do fotoelétron;

φ_{sp} = função trabalho do espectrômetro.

O nível de Fermi está localizado entre a banda de condução e a banda de valência, neste nível a energia de ligação do elétron corresponde à zero. No caso em que a amostra esteja em contato com o espectrômetro, o nível de Fermi da amostra se torna igual ao nível de Fermi do espectrômetro. Ao iniciar o processo de fotoemissão, parte da energia do fóton $h\nu$ é usada para excitar o elétron de seu estado fundamental ao nível de Fermi. Um trabalho adicional (φ_{sp}) é necessário para remover o elétron da amostra. Após isso o fotoelétron está acima do nível de vácuo com uma energia cinética. Ao ser detectado pelo espectrômetro, deve-se considerar a função trabalho do analisador (φ_{sp}), resultando na energia cinética realmente medida (KE) (Vickerman e Gilmore, 2009).

O espectro obtido de SPX é representado por um número de contagens em função da energia cinética (KE) dos fotoelétrons, podendo ser alterada para E_B^F considerando a **Equação 19** (Watts e Wolstenholme, 2003).

Um espectro com varredura longa permite a identificação dos elementos presentes a partir da posição dos picos. Uma varredura na região em torno de um pico de interesse permite descobrir o estado químico de um determinado elemento (Moulder, Stickle *et al.*, 1992; Watts e Wolstenholme, 2003).

Os picos presentes em um espectro de SPX são identificados de acordo com o nível quântico de origem do fotoelétron e associados com a presença de um elemento com uso de um banco de dados (Moulder, Stickle *et al.*, 1992).

2.9.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura é possível obter imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, ou seja, é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (Fierro, Lojacono *et al.*, 1996).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons, os quais são gerados do interior de uma coluna de alto vácuo, por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo),

mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV (Fierro, Lojacono *et al.*, 1996; Jones, Neal *et al.*, 2008).

A mudança de voltagem permite variar a aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, o que resulta em uma aceleração na direção do eletrodo positivo. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra (Fierro, Lojacono *et al.*, 1996; Jones, Neal *et al.*, 2008).

Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário na coluna de elétrons e na câmara da amostra. O feixe de elétrons primário interage com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e frequentemente cátodo luminescência (Fierro, Lojacono *et al.*, 1996).

O MEV-EDS é equipado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDS) que possibilita a determinação da composição química qualitativa e semi-quantitativa dos materiais, sendo o EDX, ferramenta útil na caracterização de elementos químicos a partir da emissão de raios-X característicos (Fierro, Lojacono *et al.*, 1996; Jones, Neal *et al.*, 2008).

2.9.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO EM ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

A grande vantagem de um MET em relação a outros microscópios é a possibilidade de obter informação cristalográfica com resolução espacial até mesmo de nanômetros. Assim, a área possível de ser selecionada é um pouco maior que 100 nm. Estudos cristalográficos em regiões menores devem ser realizados com HRTEM (Williams e Carter, 1996).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mm Hg (Edington, 1976).

Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra (Edington, 1976; Williams e Carter, 1996).

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importante da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para observação (Edington, 1976; Williams e Carter, 1996).

Através das imagens de TEM é possível ver o tamanho de partículas presentes no catalisador e suas correspondentes distribuições de tamanho. Através das imagens de HRTEM é possível identificar as dimensões das partículas e a presença e interface de diferentes materiais (Williams e Carter, 1996).

2.9.6 DESSORÇÃO PROGRAMADA DE AMÔNIA (TPD-NH₃) E DESSORÇÃO PROGRAMADA DE DIÓXIDO DE CARBONO (TPD-CO₂)

Dessorção é um fenômeno que ocorre a liberação de partículas adsorvidas por uma substância para o meio. Quando a adsorção de partículas ocorre, elas permanecem na superfície por tempo indeterminado desde que a temperatura seja baixa, porém, quando ocorre um aquecimento, a probabilidade de ocorrer a dessorção aumenta (Barreto, 2011).

As técnicas de dessorção térmica têm como um dos objetivos encontrar a temperatura na qual esse fenômeno ocorrerá, e para que isso ocorra é necessário um aumento gradual na temperatura. Outro objetivo é quantificar a superfície ácida ou básica de sólidos (Barreto, 2011).

Para a quantificação de superfícies ácidas é utilizada a técnica TPD-NH₃, nessa técnica, a amostra previamente tratada, é submetida a

mudanças de temperatura com taxa constante, sob o fluxo de um gás inerte (Junior, J. B. P., 2006).

A primeira etapa da análise consiste na remoção de compostos indesejáveis previamente adsorvidos no catalisador (Barreto, 2011). A segunda parte é conhecida como adsorção, onde a amostra é submetida a um fluxo do adsorvato. Em seguida, o material não adsorvido é retirado da amostra através da passagem de um gás inerte. A termodessorção é a última fase do método. Nesta, o processo de aquecimento é iniciado e o termograma registrado (Junior, J. B. P., 2006).

A amônia é utilizada como adsorvato devido a sua pequena dimensão, o que favorece o acesso aos microporos. Essa técnica permite a diferenciação dos sítios somente em relação à força ácida, não podendo diferenciar entre os sítios de Lewis e de Brønsted (Moreno e Rajagopal, 2009).

A técnica TPD-CO₂, tem o mesmo princípio de TPD-NH₃, mas é realizado com o objetivo de quantificar superfícies básicas (Moreno e Rajagopal, 2009; Barreto, 2011).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho estão listados na sequência:

Preparo dos catalisadores: óxido de alumínio - Al₂O₃ (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies[®]); óxido de cério - CeO₂ (Riedel-de Haen[®]), dióxido de silício - SiO₂ (70-230 mesh) (Vetec[®]), zeólita HY (SD52026), zeólita NaY (PP0446), nitrato de cério hexahidratado [Ce(NO₃)₃.6H₂O] (Sigma-Aldrich[®]), nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂.6H₂O] (Vetec[®]), nitrato de cobre II trihidratado [Cu(NO₃)₂.3H₂O] (Vetec[®]), cloreto de paládio II - PdCl₂ (Vetec[®]).

Testes catalíticos: benzeno P.A (Vetec[®]); tolueno P.A (Vetec[®]); *o*-xileno P.A (Vetec[®]); n-hexano 99% (Vetec[®]); R-(+)-limoneno (Sigma-Aldrich[®]); (-)- α -pineno (Sigma-Aldrich[®]); peróxido de hidrogênio 50% (Sigma-Aldrich[®]); acetato de etila (Vetec[®]); trifetilfosfina (Sigma-Aldrich[®]).

3.2 PREPARO DOS CATALISADORES

Os catalisadores em estudo foram preparados através de duas partes principais, sendo uma o suporte e outra a fase metálica. O suporte de um catalisador deve apresentar elevada área superficial, sobre a qual a fase ativa é dispersa em forma de partículas.

As propriedades estruturais, texturais e catalíticas de um catalisador são fortemente influenciadas pelo suporte utilizado, natureza do metal, condições de impregnação e calcinação.

Outra etapa importante é a definição da metodologia utilizada para a preparação dos catalisadores, a mesma influencia em fatores importantes como atividade catalítica e seletividade reacional.

A metodologia adotada para a preparação dos catalisadores neste trabalho é o de impregnação úmida. Determinou-se a utilização dessa metodologia, por tratar-se de um método simples e econômico (especialmente, quando é utilizado soluções de componentes ativos dispendiosos). Além de manter a área superficial específica dos suportes utilizados e não utilizar reagentes tóxicos.

A impregnação úmida é capaz de proporcionar reprodutibilidade de carregamento de metal, quando uma concentração maior de metal é requerida. Essa limitação pode ser superada empregando-se impregnações consecutivas.

Existem duas formas de impregnação que são classificadas de acordo com o volume da solução adicionada ao suporte. Quando é utilizado um volume pequeno de solução, igual ao volume dos poros do suporte, a solução entra nos poros por capilaridade e o método é denominado de “impregnação úmida incipiente” ou “impregnação seca”. Quando é utilizado um excesso de solução, a impregnação ocorre por difusão e o método é denominado simplesmente como “impregnação úmida” (De Jong, 2009).

3.3 CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO DE BTX

3.3.1 DEFINIÇÃO E PREPARO DOS SUPORTES

Uma das características buscadas para o preparo dos catalisadores para este trabalho é que apresentem elevadas áreas superficiais específicas. Com isso, optou-se pela utilização dos suportes catalíticos γ - Al_2O_3 comercial com área superficial específica ($S_{\text{BET}} = 208 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),

volume de poros (V_p) = 0,69 cm³.g⁻¹ e diâmetro de poros (D_p) = 66,33 Å e também optou-se pela utilização da SiO₂ comercial (70-230 mesh) com S_{BET} = 376 m².g⁻¹, V_p = 0,74 cm³.g⁻¹ e D_p = 39,17 Å.

O CeO₂ disponível comercialmente com S_{BET} = 4,23 m².g⁻¹, V_p = 0,01 cm³.g⁻¹ e D_p = 63,80 Å foi utilizado como promotor no preparo do suporte (γ -Al₂O₃-CeO₂). O CeO₂ é conhecido por realçar a dispersão da espécie metálica nele suportada, tem se mostrado promissor devido as suas propriedades ácido-base e redox, minimizando a ocorrência de produtos indesejados e pode inibir processos de sinterização.

A γ -Al₂O₃, em formato de pellets, foi triturada manualmente e suas partículas foram selecionadas através de peneiramento em tamanhos menores que 250 µm.

A SiO₂ comercial foi utilizada sem tratamento prévio. O CeO₂ em formato de pequenos grãos foi triturado manualmente e peneirado, até obtenção de um pó fino.

O suporte γ -Al₂O₃-CeO₂, foi preparado considerando-se uma proporção em massa 1:1 (m/m) entre os óxidos Al₂O₃:CeO₂ através de mistura mecânica.

3.3.2 DEFINIÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS

Uma etapa importante para o preparo de um catalisador é a determinação da fase ativa a ser empregada, sendo o metal o componente principal e responsável pela ocorrência da reação química.

Além da espécie metálica ser determinada de acordo com os objetivos reacionais esperados, o teor metálico também apresenta influência significativa na atividade catalítica.

Como já descrito na revisão bibliográfica, mas que vale ressaltar novamente é que a elevada atividade catalítica exigida nos processos de oxidação requer metais que possam assumir mais de um estado de valência. Dessa forma, os óxidos de metais de transição (geralmente do grupo 6 ao 11 da tabela periódica) são os mais ativos.

Neste trabalho, optou-se pela utilização do cobalto (Co) que apresenta caráter anfótero e pode apresentar-se em dois estados de oxidação (Co⁺² e Co⁺³) e também do cobre (Cu) que apresenta caráter básico e pode apresentar-se em dois diferentes estados de oxidação (Cu⁺¹ e Cu⁺²).

Também optou-se pela utilização do cério (Ce) como fase ativa, sua principal função no catalisador é transportar e ativar oxigênio durante o processo de oxidação.

3.3.3 IMPREGNAÇÃO DA ESPÉCIE METÁLICA AO SUPORTE

A metodologia utilizada para o preparo dos catalisadores nessa etapa é o de impregnação úmida. Essa metodologia envolve basicamente três etapas:

1ª Etapa: foi realizado o contato do suporte com uma solução (10 mL) do sal do metal, com uma concentração necessária para obter o percentual metálico desejado (**Equação 19**). A solução foi colocada sob agitação magnética, proporcionando completa homogeneização e o solvente eliminado através de lenta evaporação, por aproximadamente 60 minutos.

2ª Etapa: envolveu a secagem do sistema para a remoção completa do solvente (H₂O). As amostras foram secas em estufa por 12 horas a 100 °C.

3ª Etapa: envolveu a obtenção dos óxidos de interesse e ativação do catalisador através da calcinação em um forno tipo mufla (Jung[®]) sem circulação de ar a 550°C durante 4 horas com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Os valores de massa de nitrato dos metais necessária para a impregnação ao suporte foram obtidos utilizando a **Equação 19**.

Equação 19

$$m_{sal} = \frac{\%_{met} \times m_{sup} \times MM_{sal}}{MM_{met} \times (100 - \%_{met})}$$

Sendo:

$\%_{met}$: porcentagem do metal necessária;

m_{sup} : massa do suporte (g);

MM_{sal} : massa molecular do sal metálico (g.mol⁻¹);

MM_{met} : massa molecular do metal (g.mol⁻¹).

Os catalisadores preparados são apresentados na **Tabela 3**, com seus respectivos teores metálicos. Os cálculos foram realizados para o preparo dos catalisadores com 2g de suporte.

Tabela 3. Catalisadores preparados para oxidação catalítica de BTX.

	Catalisador (Metal/Suporte)	Teor metálico (%)	Massa do respectivo nitrato (g)	Concentração da solução utilizada (mol. L⁻¹)
Cobre (Cu)	Cu _{0,03} /SiO ₂	3	0,16	0,07
	Cu _{0,05} /SiO ₂	5	0,40	0,17
	Cu _{0,1} /SiO ₂	10	1,00	0,42
	Cu _{0,2} /SiO ₂	20	2,26	0,94
	Cu _{0,1} /Al ₂ O ₃	10	1,00	0,42
	Cu _{0,2} /Al ₂ O ₃	20	2,26	0,94
Cobalto (Co)	Co _{0,1} /SiO ₂	10	1,09	0,38
	Co _{0,2} /SiO ₂	20	2,47	0,85
	Co _{0,1} /Al ₂ O ₃	10	1,09	0,38
	Co _{0,2} /Al ₂ O ₃	20	2,47	0,85
	Co _{0,1} /Al ₂ O ₃ -CeO ₂	10	1,09	0,38
	Co _{0,2} /Al ₂ O ₃ -CeO ₂	20	2,47	0,85
Cério (Ce)	Ce _{0,1} /SiO ₂	10	0,69	0,16
	Ce _{0,2} /SiO ₂	20	1,55	0,36
	Ce _{0,1} /Al ₂ O ₃	10	0,69	0,16
	Ce _{0,2} /Al ₂ O ₃	20	1,55	0,36

3.4 CATALISADORES PARA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE TERPENOS

3.4.1 DEFINIÇÃO E PREPARO DOS SUPORTES

Para essa etapa, optou-se em utilizar as zeólitas, uma vez que apresentam estrutura cristalina com diâmetros de poros uniformes que permitem a preparação de catalisadores metálicos altamente dispersos com boa distribuição de tamanho de partículas.

A natureza química das zeólitas pode variar de inerte a ácida, o que permite a obtenção de catalisadores denominados bifuncionais, onde a função metálica pode ser modificada pela adição de um segundo metal.

Dessa forma, definiu-se a utilização de uma zeólita com caráter ácido (HY) e uma zeólita com caráter básico (NaY). Além das zeólitas, optou-se pela utilização da γ -Al₂O₃, que apresenta propriedades ácido-

básicas (Al^{+3} é um ácido de Lewis e O^{2-} é uma base). Essa escolha foi determinada, para estudar se a acidez e basicidade influenciam na atividade catalítica e na seletividade dos produtos reacionais formados, preferencialmente na seletividade de epóxidos.

Para utilização das zeólitas não foi realizado tratamento prévio e no caso da $\gamma-Al_2O_3$ procede-se da mesma forma que foi realizado com os catalisadores para oxidação de BTX.

3.4.2 DEFINIÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS

Em reações de transformação química de terpenos em produtos de valor agregado é requerida elevada seletividade e atividade catalítica, por isso optou-se para essas reações a utilização de fase ativa com metais que apresentem essas características, como o paládio (Pd), seu óxido metálico apresenta caráter ácido e pode apresentar-se em cinco diferentes estados de oxidação (Pd^0 ; Pd^{+1} ; Pd^{+2} ; Pd^{+4} ; Pd^{+6}). Com o objetivo de associar a eficiência de alguns catalisadores em reações de oxidação catalítica de BTX e na transformação química de terpenos, também optou-se por testar catalisadores contendo, cobre, cobalto e cério.

3.4.3 IMPREGNÇÃO DA ESPÉCIE METÁLICA AO SUPORTE

A metodologia utilizada para o preparo dos catalisadores nessa etapa é o de impregnação úmida incipiente. Essa metodologia envolveu basicamente duas etapas:

1ª Etapa: foi realizado o contato do suporte com uma solução de cloreto do respectivo metal, com uma concentração necessária para obter o percentual metálico desejado. O volume de solução preparado foi proporcional ao volume de poros do suporte utilizado, determinado por adsorção-dessorção de N_2 . A solução foi colocada sob agitação magnética, proporcionando homogeneização e evaporação completa do solvente.

2ª Etapa: envolveu a obtenção dos óxidos de interesse e ativação do catalisador através da calcinação em um forno tipo mufla sem circulação de ar a $450^\circ C$ durante 4 horas com taxa de aquecimento de $5^\circ C.min^{-1}$.

Os catalisadores preparados são apresentados na **Tabela 4**, com teor metálico de 5%.

Tabela 4. Catalisadores preparados para as reações com terpenos.

	Catalisador (Metal/Suporte)	Volume da solução utilizada (mL)
Paládio (Pd)	Pd _{0.05} /Al ₂ O ₃	1,38
	Pd _{0.05} /HY	1,01
	Pd _{0.05} /NaY	0,70

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.5.1 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA: BET E BJH

As análises foram realizadas em um equipamento Nova 2200e – Quantachrome Instruments[®] (Disponível no Laboratório de Catálise e Fenômenos de Interfaces do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina).

Foi realizado o pré-tratamento da amostra a 300 °C durante 4 horas, sob vácuo, para retirar toda umidade e espécies adsorvidas na superfície do material.

Após, a amostra foi caracterizada através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂. A quantidade de nitrogênio na superfície do sólido à temperatura constante (-196 °C) é medida em função da diferença de pressão. A pressão crescente obteve-se a isoterma de adsorção e à pressão decrescente, obteve-se uma isoterma de dessorção.

3.5.2 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA: DRX

A estrutura cristalina dos óxidos metálicos foi determinada em um equipamento Bruker-AXS (Siemens), modelo D5005 (Disponível no Laboratório de Difração de raios x do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina).

As amostras foram finamente maceradas e introduzidas em um porta amostra. O pó é comprimido para formar uma superfície plana. Os difratogramas são obtidos com uma variação de ângulo 2θ entre 0° e 90° e 10° e 90° , com passo de $0,02^\circ$ e um tempo de aquisição de 1 segundo por passo.

Utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($V=40\text{kV}$; $I=30\text{mA}$). A identificação das fases cristalinas presentes, foi realizada utilizando o software EVA (Diffrac-plus) em comparação com os cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do software da base de dados PDF2 (Power Diffraction Files) do ICDD (International Center of Diffraction Data).

3.5.3 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE: SPX

As análises de SPX foram realizadas em um equipamento VG Microtech 300 (Disponível no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná) com vácuo de base de 3×10^{-10} mbar. Utilizou-se ânodo de Al, analisador de energia CLAM4 de 250mm e 9 channeltrons.

Os espectros amplos e os espectros de alta resolução foram obtidos, com energias com passe de 50 e 20 eV respectivamente.

A resolução dos espectros foi de 0,8 eV e a quantificação em percentagem atômica foi obtida a partir dos espectros de alta resolução utilizando o software da fabricante do equipamento.

3.5.4 ANÁLISE DE MORFOLOGIA: MEV

As análises de MEV foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura acoplado com espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X, JEOL JSM-6390LV (Disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na Universidade Federal de Santa Catarina).

Os catalisadores foram fixados em stub metálico com fita de carbono e recobertos com uma camada de ouro.

3.5.5 ANÁLISE DE MORFOLOGIA E QUÍMICA SEMI-QUANTITATIVA: MET E HRTEM

As análises de MET foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão, JEM-1011/100 kV e para HRTEM foi

utilizado um equipamento, JEM-2100/200 kV (Disponíveis no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na Universidade Federal de Santa Catarina).

Os catalisadores foram dispersos em etanol e depositados diretamente sobre grades de cobre recobertas com filme de carbono (Carbon Film-300 mesh).

3.5.6 ANÁLISE QUÍMICA DE SUPERFÍCIE: TPD-NH₃ E TPD-CO₂

As análises de TPD foram realizadas em um equipamento ChemBET TPR/TPD Quantachrome Instruments[®] (Disponível no Laboratório de Catálise e Fenômenos de Interfaces do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina).

Para a quantificação das espécies adsorvidas, foi executada uma calibração com três injeções consecutivas dos gases, sem a presença de amostra, para obter uma relação entre a área dos picos com a quantidade de matéria dos dois gases. Essa relação serviu de parâmetro para a quantificação dos sítios ácidos e básicos.

Inicialmente as amostras foram previamente tratadas em um forno por uma hora a 500°C com fluxo contínuo de gás Hélio. Após o resfriamento do forno a 25°C (para TPD-CO₂) e 30°C (para TPD-NH₃) foi executado uma macro com os seguintes passos:

a) fluxo de CO₂ através da amostra por 40 minutos para TPD-CO₂ e fluxo de NH₃ através da amostra por 10 minutos para TPD-NH₃;

b) fluxo de Hélio por 30 minutos;

c) Execução das análises TPD seguindo uma rampa de temperatura de 10°C min⁻¹ até atingir 800°C para TPD-CO₂ e uma rampa de temperatura de 10°C min⁻¹ até atingir 600°C para TPD-NH₃.

Os dados foram tratados com o software do programa TPRWin.

3.6 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

3.6.1 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE BTX

Os testes de oxidação catalítica foram realizados em uma unidade catalítica projetada e montada especificamente para esse trabalho. As reações foram conduzidas em fase gasosa, sob pressão atmosférica, utilizando-se um sistema reacional composto de um forno vertical, que contém um reator de quartzo onde foi introduzido e vaporizado cada um dos BTX (benzeno, tolueno e *o*-xileno). A temperatura do forno foi controlada através de um controlador de temperatura e monitorada pelo uso de dois termopares tipo J e H. A unidade catalítica encontra-se representado na **Figura 14**.

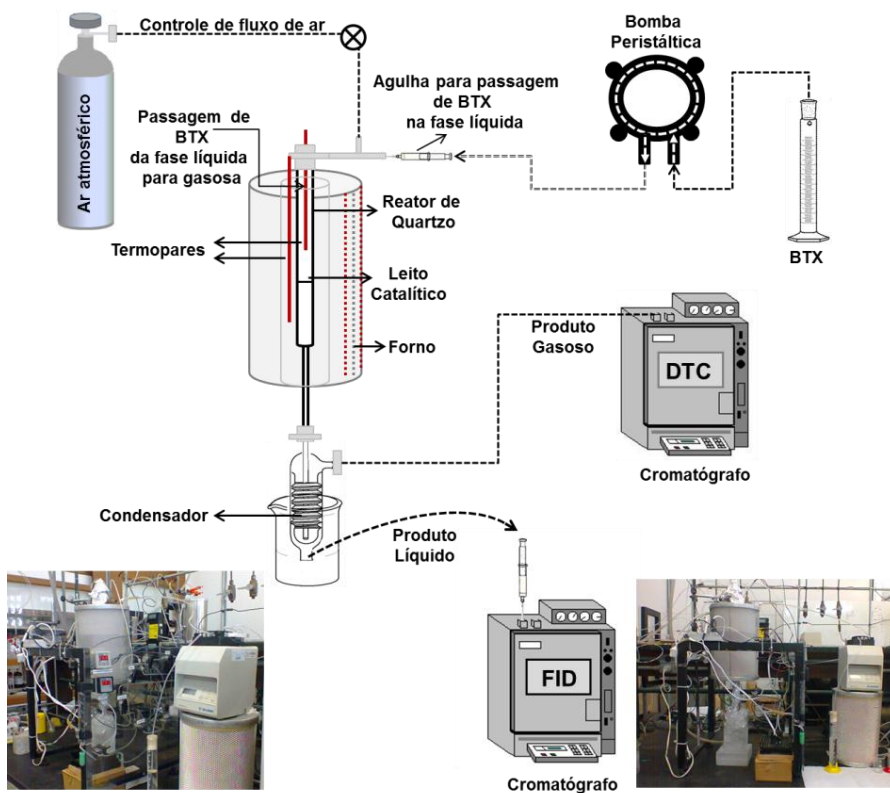


Figura 14. Representação esquemática e fotos da unidade catalítica de bancada.

Os catalisadores foram previamente ativados no próprio leito catalítico, onde foi depositada uma massa de aproximadamente 0,100 g. O forno foi aquecido até a temperatura da reação (50-400°C) sendo mantida durante 60 minutos, para estabilizar o sistema.

A reação foi iniciada através do bombeamento (bomba dosadora Minipuls 3 – Gilson[®]) dos reagentes para o interior do reator. Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa. Foram injetados em um Cromatógrafo Shimadzu[®] GC-8A com coluna Porapak Q.

Os produtos reacionais esperados para este estudo são CO₂ e H₂O. Os cálculos de conversão de BTX para tais produtos foram realizados através da **Equação 20**:

Equação 20:

$$BTX (\%) = \frac{[BTX]_i - [BTX]_f}{[BTX]_i} \times 100$$

Sendo:

BTX(%) = percentagem de reagente convertido;

[BTX]_i = volume de reagente de entrada na reação;

[BTX]_f = volume de reagente que não reagiu.

3.6.2 TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE MONOTERPENOS (LIMONENO E α-PINENO)

O teste catalítico com monoterpenos teve como objetivo promover a transformação química de terpenos, particularmente, o limoneno e α-pineno em produtos de valor agregado, tais como epóxidos, utilizando como oxidante um reagente de baixo impacto ambiental, o peróxido de hidrogênio.

As reações foram conduzidas em um balão de três bocas (uma acoplada ao condensador, uma com um termômetro e a outra para retirada de amostras), conforme a **Figura 15**.

Nesse balão foram adicionados 100 mg de catalisador; 10 mmol de substrato ((S)-limoneno ou (-)-α-pineno), 15 mmol de peróxido de hidrogênio 50% como agente oxidante; 10 mmol de acetato de etila como solvente.

As reações foram conduzidas em um banho (esferas de vidro) termostático na temperatura de 85°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), sob agitação magnética.

Em cada reação realizada, foram coletadas amostras com 3 horas e 5 horas. Também foram realizadas reações sem a presença de catalisador.

Os produtos de reação foram identificados através de um cromatógrafo a gás Trace GC Ultra – Thermo Electron Corporation[®], o qual utiliza nitrogênio como gás de arraste e através de um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas POLARISQ – Thermo Electron Corporation[®], o qual utiliza o gás Hélio como gás de arraste (Ambos encontram-se disponíveis no Laboratório de Análises de Resíduos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina).

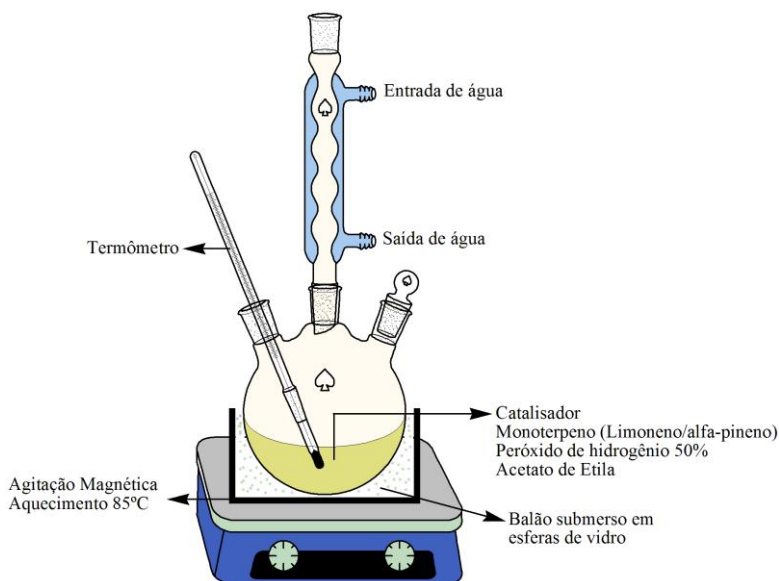


Figura 15. Representação esquemática da unidade de bancada empregada nas reações com monoterpenos.

Os cromatógrafos são equipados com uma coluna capilar de sílica (30 m x 0,32 mm) (CP SIL 8 CB) sendo 5% de fenila e 95% de polidimetilsiloxano e fase estacionária de $0,25\ \mu\text{m}$. O tempo de corrida para cada análise foi de 30 minutos.

Uma mistura padrão foi utilizada para calcular o índice de retenção de cada composto e seus respectivos tempos de retenção foram utilizados como padrão externo de referência para o cálculo do índice de Kovats (IK).

O Índice de Kovats de cada composto foi calculado através da **Equação 21**:

Equação 21:

$$IK = 100 \times \left(\frac{t_c - t_n}{t_{n+1} - t_n} + n \right)$$

Sendo:

t_c = tempo de retenção do composto de interesse;

t_n = tempo de retenção do hidrocarboneto anterior;

t_{n+1} = tempo de retenção do hidrocarboneto posterior;

n = número de carbonos do hidrocarboneto anterior.

A identificação dos produtos obtidos foi realizada através do cálculo do Índice de Kovats. Após a determinação dos índices, os mesmos foram comparados a uma base de dados do cromatógrafo e comparados com valores encontrados na literatura para colunas de mesma polaridade.

Os valores em porcentagem de conversão e seletividade dos produtos foram determinados pelo valor da área dos picos obtidos nos cromatogramas e representados em porcentagem.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE BTX

Os catalisadores preparados para o desenvolvimento desta etapa da tese foram caracterizados físico-quimicamente e sua atividade catalítica foi avaliada frente a reações de oxidação catalítica de BTX em uma unidade catalítica desenvolvida especificamente para essa tese com o objetivo de converter esses hidrocarbonetos em CO_2 e H_2O .

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores preparados para oxidação catalítica de BTX.

4.1.1.1 CATALISADORES DE COBRE (Cu)

- *Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores*

Os dados das propriedades texturais e estruturais dos catalisadores de cobre são apresentados na **Tabela 5**.

A porcentagem de dispersão do óxido metálico para cada catalisador estudado foi obtida através da **Equação 22** (Wu, Wang *et al.*, 2011):

Equação 22:

$$D_{metal} = \frac{6n_s \times M_{\text{óxido metálico}}}{\rho_{\text{óxido metálico}} \times N_A \times d_{\text{óxido metálico}}}$$

Sendo:

D_{metal} = dispersão do óxido metálico em %;

n_s = número de átomos de metal por unidade de área;

M_{metal} = massa molar do metal;

ρ_{metal} = densidade de metal;

N_A = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);

d_{Cu} = tamanho de partículas de óxido metálico (obtido por HRTEM).

As isotermas obtidas para os catalisadores à base de cobre são mostradas na **Figura 16**. A análise foi realizada em comparação com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) apresentada na **Figura 12**.

Podem ser classificadas como isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos com poros regulares cilíndricos e/ou poliédricos ($2\text{nm} < \Phi_{\text{poroso}} \leq 50 \text{ nm}$).

Apresentaram histerese H1, que também é um indicativo de materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas e tamanho uniforme (Aguero, Barbero *et al.*, 2009).

Tabela 5. Propriedades texturais dos catalisadores de cobre.

Catalisador	BET m^2g^{-1}	Vp cm^3g^{-1}	Dp Å	Tamanho médio de CuO nm ^a	Tamanho médio de CuO nm ^b	Dispersão de CuO % ^c
Al ₂ O ₃	208	0,69	0,63	-	-	-
Cu _{0,1} /Al ₂ O ₃	154	0,54	0,69	30	43	2,80
Cu _{0,2} /Al ₂ O ₃	137	0,48	0,69	35	45	2,68
SiO ₂	365	0,74	0,41	-	-	-
Cu _{0,03} /SiO ₂	299	0,60	0,41	46	15,1	7,98
Cu _{0,05} /SiO ₂	298	0,57	0,40	53	18,5	6,52
Cu _{0,1} /SiO ₂	281	0,55	0,40	59	21,6	5,58
Cu _{0,2} /SiO ₂	234	0,48	0,40	65	23,3	5,17

Vp = volume de poros; Dp = diâmetro de poros.

^a Determinado por DRX (Scherrer).

^b Obtido por HRTEM.

^c Calculado usando a Equação 22 e considerando-se os seguintes dados: $n_s = 1,7 \times 10^{19}$ at.m⁻²; $M_{Cu} = 63,546$ g mol⁻¹; $\rho_{Cu} = 8,92$ g cm⁻³.

É possível verificar que o valor de área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores foram reduzidos em relação ao suporte utilizado. Este fato deve-se predominantemente à mistura do suporte com o óxido metálico (CuO).

Esse resultado pode significar um recobrimento do suporte catalítico pelo óxido metálico, sendo que também o óxido é depositado durante o processo de impregnação no interior dos poros, bloqueando-os e consequentemente reduzindo a área específica e volume de poros do catalisador.

Outra característica observada é que a dispersão metálica dos catalisadores também foi reduzida com o aumento do teor metálico (**Tabela 5**).

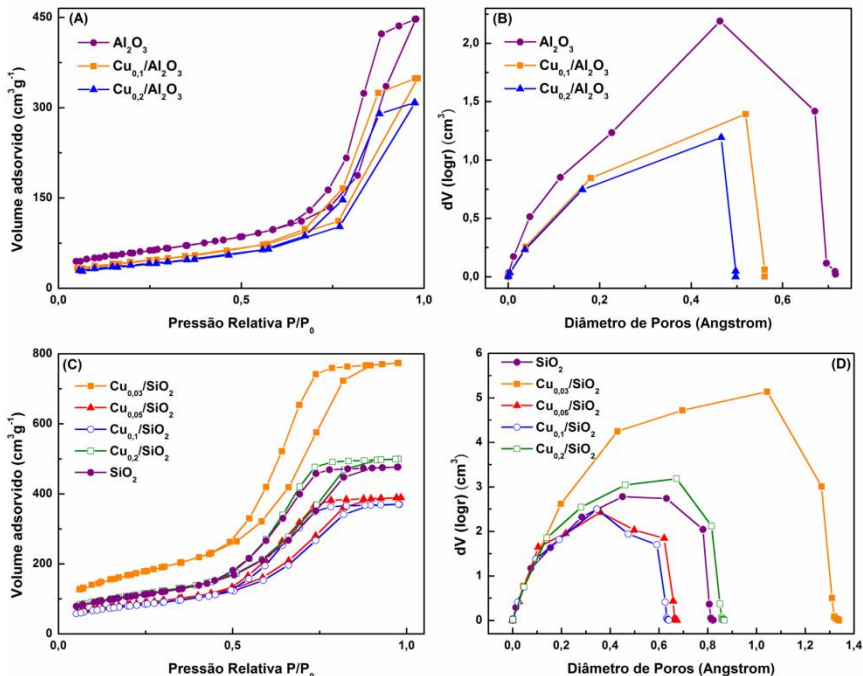


Figura 16. Isothermas de adsorção-desorção de N₂ (A e C) dos catalisadores de cobre e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B e D).

Os difratogramas de raios x para os catalisadores Cu/SiO₂ são apresentados na **Figura 17**.

Os picos de difração ($2\theta = 32, 35, 38, 48, 53, 58, 61, 68, 72$ e 75°) são atribuídos às reflexões para a fase tenorita (CuO), um sistema cristalino monoclinico (arquivo de dados JCPDS 045-0937).

O pico a $2\theta = 22^\circ$ é característico de óxido de silício, um material amorfo.

Os picos são mais intensos para CuO (11-1) ($2\theta = 35^\circ$) e CuO (111) ($2\theta = 38^\circ$).

Portanto, é possível concluir que esses catalisadores apresentam tamanhos de cristalitos grandes (46-65 nm) (**Tabela 5**) (Wang, Busse *et al.*, 2001; Naskar, Naskar *et al.*, 2012).

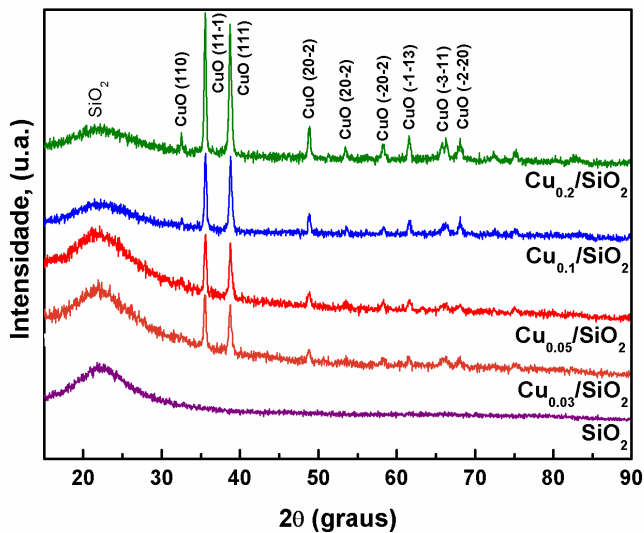


Figura 17. Difratogramas de raios x dos catalisadores Cu/SiO₂.

Os difratogramas para os catalisadores Cu/Al₂O₃ são apresentados na Figura 18.

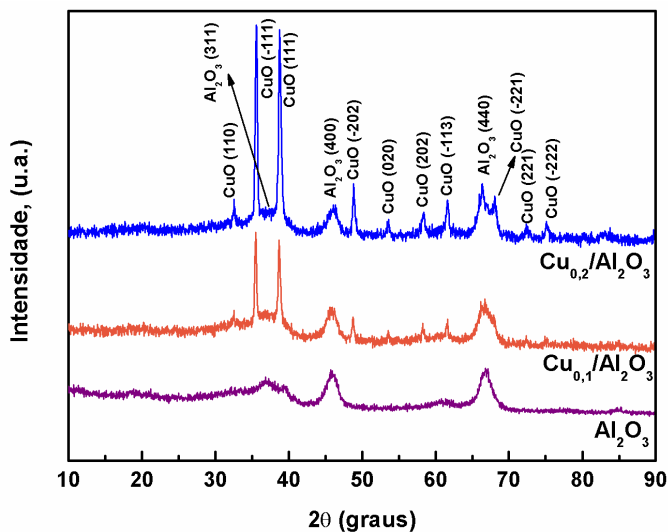


Figura 18. Difratogramas de raios x dos catalisadores Cu/Al₂O₃.

Os picos de difração ($2\theta = 37, 46$ e 66°) são atribuídos às reflexões para o óxido de alumínio (Al_2O_3), com sistema cristalino cúbico (arquivo de dados JCPDS 074-2206). Os picos ($2\theta = 32, 35, 38, 46, 48, 53, 56, 58$ e 61°) são característicos do óxido de cobre (CuO) com sistema cristalino cúbico monoclinico (arquivo de dados JCPDS 080-1916).

Os cristalitos dos catalisadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são de 30-35 nm, isso representa em média o dobro dos cristalitos obtidos para os catalisadores Cu/SiO_2 (**Tabela 5**) com o mesmo teor metálico de cobre.

O tamanho de cristal grande pode permitir contato direto entre o óxido metálico e o suporte catalítico, conferindo boa estabilidade ao catalisador, favorecendo o desempenho catalítico (Naskar, Naskar *et al.*, 2012).

- **Estado de oxidação e energias de ligação dos catalisadores**

A **Figura 19**, apresenta os espectros de SPX para os catalisadores Cu/SiO_2 e as regiões dos elétrons Cu, Si e O.

A **Tabela 6** mostra os valores de energia de ligação dos elétrons O_{1s} , Si $2p_{1/2}$ 2p, $\text{Cu}2p_{3/2}$ obtidos por SPX para os catalisadores em estudo.

Observou-se que o valor de energia de ligação do elétron Si $2p_{1/2}$ reportado pela literatura é próximo aos valores de Si $2p_{1/2}$ dos catalisadores em estudo, o que sugere que nesses catalisadores todo o silício presente está sob a forma Si (IV).

O valor de energia de ligação do $\text{Cu}2p_{3/2}$ nos catalisadores em estudo está próximos 938.3 eV comparando-se com resultados reportados na literatura, isso sugere que nos catalisadores estudados é atribuída a presença de cobre (I) e cobre (II) (Bond e Tahir, 1991; Sinquin, Petit *et al.*, 2001; Wang e Madix, 2001).

A energia de ligação do O_{1s} pode ser relacionada a espécies de oxigênio da rede. A fração de oxigênio absorvido-adsorvido pode ser representada pelas espécies O^- e OH^- .

Na literatura, os valores de energia correspondentes a essas espécies de oxigênio aparecem próximos a 528.3 e 531.9 eV, indicando a maior probabilidade do existência da espécie OH^- , devido a proximidade dos resultados obtidos (Roberts, 1989; Biesinger, Hart *et al.*, 2007; Biesinger, Lau *et al.*, 2010).

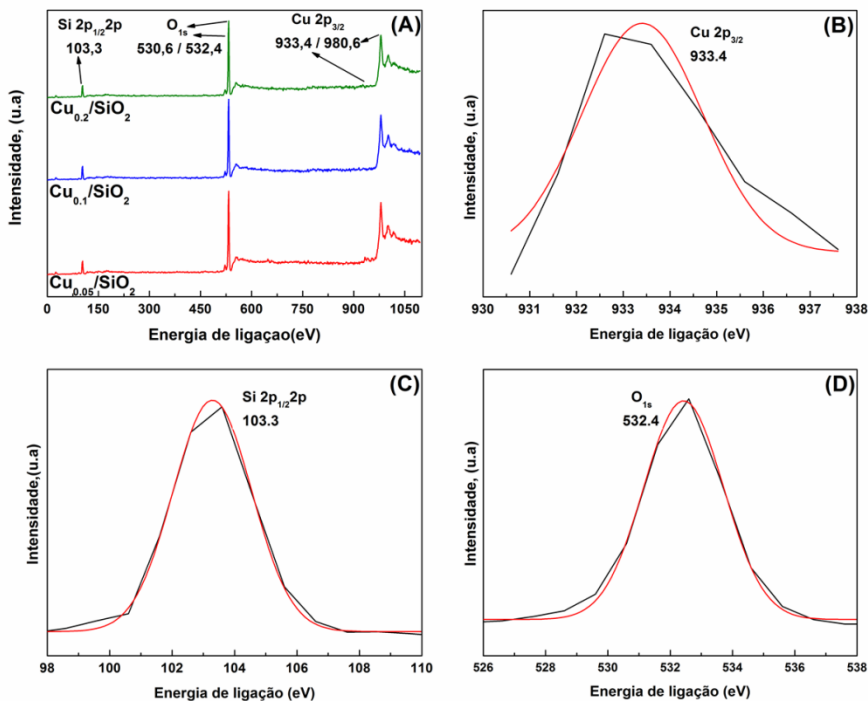


Figura 19. Espectros de SPX dos catalisadores de Cu/SiO₂ (A); região Cu2p_{3/2} (B); região Si2p_{1/2,2p} (C) e região O_{1s} (D).

A **Figura 20** apresenta os espectros de SPX para os catalisadores Cu/Al₂O₃ antes e após os testes catalíticos. Não foram observadas diferenças antes e após os testes catalíticos, com isso pode-se dizer que o catalisador permanece estável durante a catálise e a espécie metálica não sofre alteração em seu estado de oxidação.

A **Tabela 6** mostra os valores de energia de ligação dos elétrons O_{1s}, Al2p_{1/2,2p}, Cu2p_{3/2}. Observou-se que o valor de energia de ligação do elétron Al 2p_{1/2,2p} reportado pela literatura é próximo aos valores dos catalisadores em estudo. Assim como para os catalisadores Cu/SiO₂ o valor de energia de ligação do Cu2p_{3/2} sugere que a presença de cobre (I) e cobre (II) (Bond e Tahir, 1991; Sinquin, Petit *et al.*, 2001; Wang e Madix, 2001; Zhou, Sui *et al.*, 2007; Biesinger, Lau *et al.*, 2010).

Tabela 6. Valores de energia de ligação e composição da superfície dos catalisadores de cobre determinados através das análises de SPX.

Catalisador	Energia de ligação (eV)			
	Elétrons			
	Al2p _{1/2} 2p	Si2p _{1/2} 2p	O _{1s}	Cu2p _{3/2}
Cu/SiO ₂ (todos)	-	103,3	530,6/532,4	933,4/980,6
Cu _{0,20} /Al ₂ O ₃	80,3	-	530,6/532,4	933,5/984
Literatura*	74,5/75,8	103,3	528,3/ 531,9	932,43/934,5

	Composição na superfície do catalisador (%)			
	Cu	O	Si	Al
Cu _{0,03} /SiO ₂	2,66	57,74	39,6	-
Cu _{0,05} /SiO ₂	4,83	60,53	34,64	-
Cu _{0,10} /SiO ₂	7,77	60,68	31,55	-
Cu _{0,20} /Al ₂ O ₃	16,93	52,15	-	30,92

*(Roberts, 1989; Bond e Tahir, 1991; Dong, Hu *et al.*, 2001; Sinquin, Petit *et al.*, 2001; Wang e Madix, 2001; Biesinger, Hart *et al.*, 2007; Biesinger, Lau *et al.*, 2010; Wu, Wang *et al.*, 2011; Scheinert, Grobosch *et al.*, 2013).

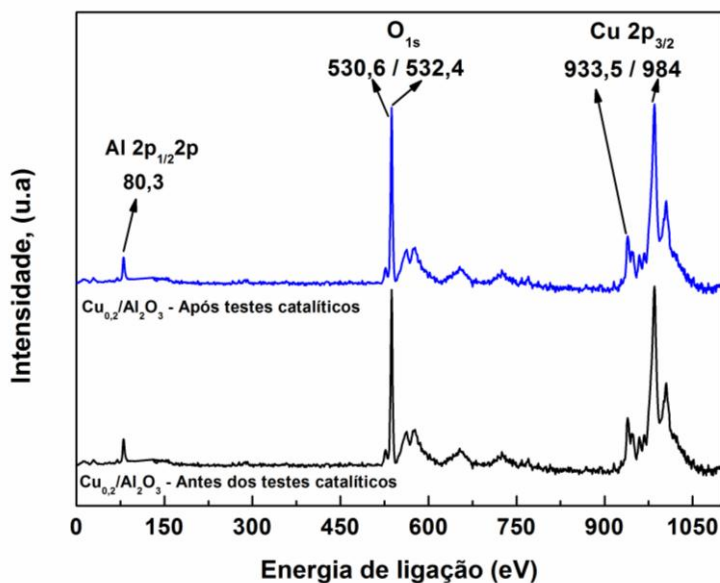


Figura 20. Espectros de SPX dos catalisadores de Cu/Al₂O₃.

- *Composição química semi-quantitativa e morfologia dos catalisadores*

A **Figura 21** (A-D) apresenta a morfologia dos catalisadores Cu/SiO₂ através das imagens de MEV. Pode ser observado que as partículas apresentam-se em um formato esférico. Foi possível observar que quanto maior o teor de cobre presente no catalisador ocorreu formação de partículas mais aglomeradas. Nos catalisadores com 3 e 5% de cobre as partículas sobre a superfície são mais dispersas e os catalisadores com 10 e 20% de cobre apresentaram partículas mais próximas (aglomeradas).

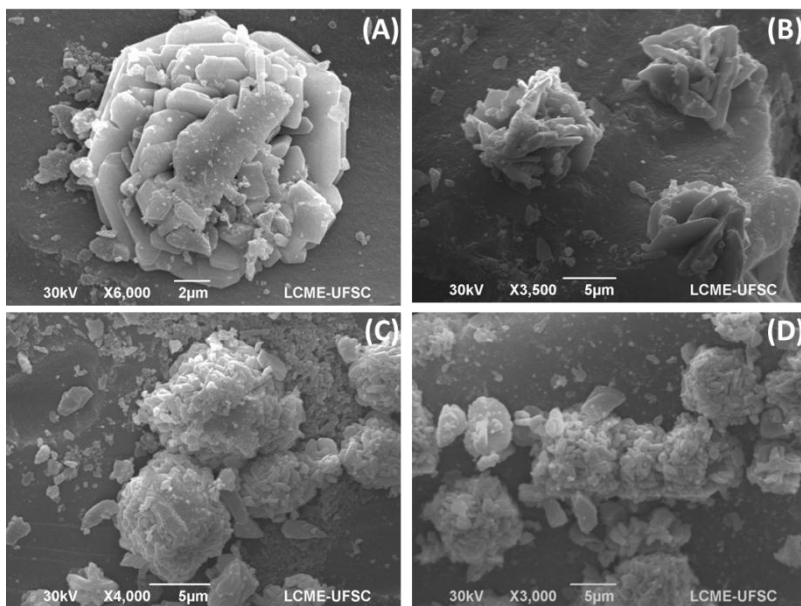


Figura 21. Imagens de MEV: (A) Cu_{0,03}/SiO₂; (B) Cu_{0,05}/SiO₂; (C) Cu_{0,10}/SiO₂ e (D) Cu_{0,20}/SiO₂.

A **Figura 22** (A-C) apresenta as imagens de TEM-HRTEM, foi possível observar a forma esférica e o perímetro de contato entre as partículas de cobre e o óxido de silício. Através das imagens obtidas, esse resultado sugere que pode estar ocorrendo uma forte interação entre o cobre e o óxido de silício no catalisador, de forma que as partículas de cobre parecem estar facetadas quando adsorvida no suporte (SiO₂). Isso

pode provocar defeitos ou a formação de sítios ativos, o que favorece a reação de oxidação catalítica (Wu, Wang *et al.*, 2011).

O tamanho médio das partículas de cobre foi obtido através da distribuição de Gauss (**Figura 22(D)**) para o catalisador com 10% de cobre. Para os demais catalisadores o tamanho médio das partículas de cobre, obtidos da mesma forma são apresentadas na **Tabela 5**. O tamanho médio das partículas de cobre ficou entre 15,1 e 23,3 nm, à medida que o teor de cobre aumentou o tamanho médio de partículas também aumentou.

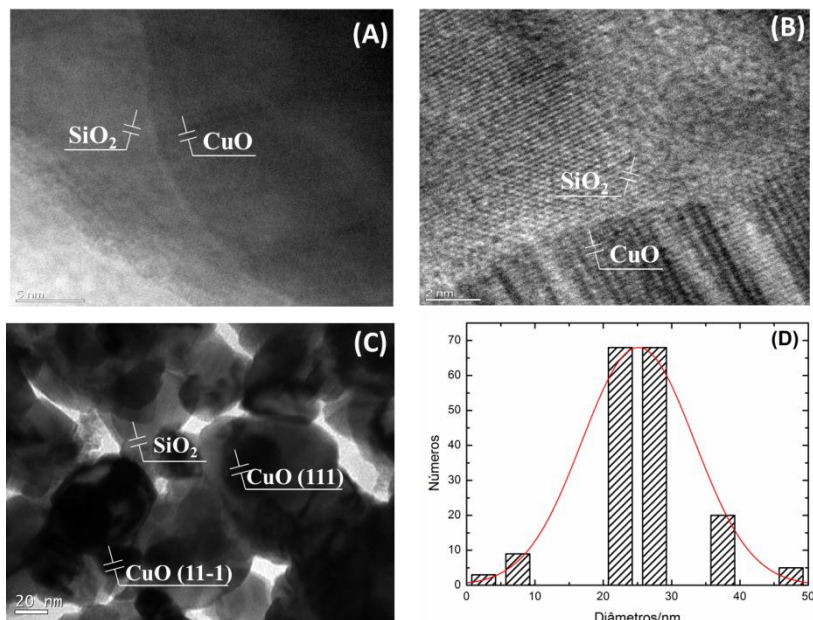


Figura 22. Imagens de TEM-HRTEM dos catalisadores Cu/SiO₂: (A) Cu_{0,05}/SiO₂; (B) Cu_{0,20}/SiO₂ e (D) Cu_{0,10}/SiO₂ e distribuição do tamanho de partículas de cobre para o catalisador Cu_{0,10}/SiO₂.

4.1.1.2 CATALISADORES DE COBALTO (Co)

- *Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores*

Os dados das propriedades texturais e estruturais dos catalisadores de cobalto são apresentados na **Tabela 7**.

Foi verificado para todos os catalisadores de cobalto apresentados na **Tabela 7**, que o valor de área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores foram reduzidos em relação ao suporte utilizado, o mesmo também foi observado para a dispersão metálica dos catalisadores.

Para os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, este resultado pode ser relacionado com a menor área de superfície de óxido de cério, bem como a cobertura dos poros menores da alumina pelos óxidos de cério e cobalto.

A redução da área de superfície específica das amostras com o aumento do teor de cobalto também pode ser associado com a substituição de íons Ce^{4+} por íons Co^{3+} e/ou Co^{2+} , o que leva a um aumento da fração de mols de locais vazios de oxigênio para manter uma carga neutra, a qual promove um aumento do coeficiente de difusão resultando em um aumento no tamanho de partícula (Andreeva, Tabakova *et al.*, 2001; Marcos, De La Torre *et al.*, 2004).

Tabela 7. Propriedades texturais dos catalisadores de cobalto

Catalisador	BET m^2g^{-1}	Vp cm^3g^{-1}	Dp Å	Tamanho médio de CoO nm^a	Tamanho médio de CoO nm^b	Dispersão de CoO % ^c
$\text{Co}_{0,1}/\text{SiO}_2$	286,8	0,56	0,39	38	79,53	1,21
$\text{Co}_{0,2}/\text{SiO}_2$	226,1	0,43	0,38	45	83,80	1,15
$\text{Co}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3$	146,2	0,51	0,69	18	151	0,64
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	124,6	0,42	0,67	24	154	0,63
CeO_2	4	0,01	0,64	-	-	-
$\text{Co}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	74	0,24	0,65	42	96,63	0,99
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	65	0,19	0,60	52	104,67	0,92

^a Determinado por DRX (Scherrer).

^b Obtido por HRTEM.

^c Calculado usando a Equação 22 e considerando-se os seguintes dados: $n_s = 14,6 \times 10^{18} \text{ at. m}^{-2}$; $M_{\text{Co}} = 58,93 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho_{\text{Co}} = 8,9 \text{ g cm}^{-3}$.

As isotermas obtidas para os catalisadores à base de cobalto são mostradas nas **Figuras 23(A), 24(A) e 25(A)**. A análise foi realizada em comparação com a IUPAC apresentada na **Figura 12** e podem ser

classificadas como isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos com histerese H1, que também é um indicativo de materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas e tamanho uniforme (Aguero, Barbero *et al.*, 2009). O óxido de cério, utilizado como suporte e apresentado na Figura 25, apresenta-se com histerese do tipo H4.

As curvas de distribuição de tamanho de poros (**Figuras 23(B)**, **24(B)** e **25(B)**) para os catalisadores apresentaram um perfil monomodal com uma variação do tamanho de poros entre 2 nm e 50 nm, sendo os poros de forma cilíndrica, regular e/ou poliédrico com extremidades abertas (Corma, 1997; Andreeva, Tabakova *et al.*, 2001; Barreiro, Gea *et al.*, 2004).

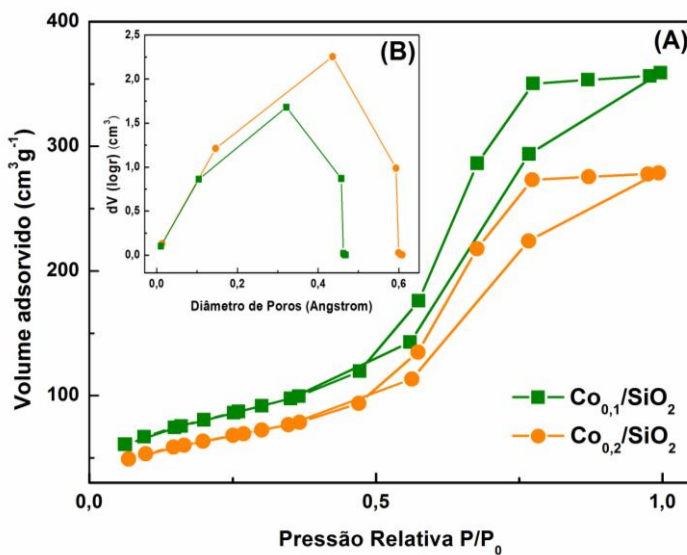


Figura 23. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (A) dos catalisadores de Co/SiO₂ e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).

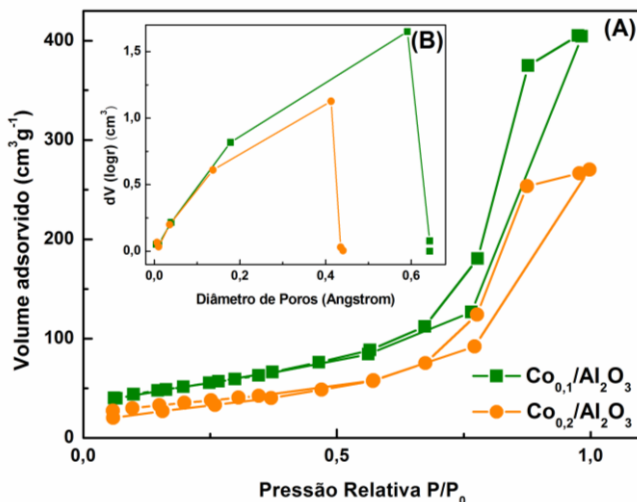


Figura 24. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de Co/Al_2O_3 e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).

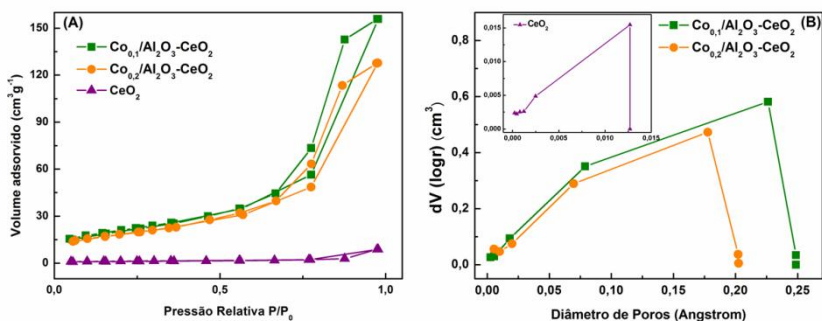


Figura 25. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de $Co/Al_2O_3-CeO_2$ e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).

Os difratogramas de raios x para os catalisadores Co/SiO_2 são apresentados na **Figura 26**. Pode-se observar que os picos para os catalisadores de cobalto suportados em SiO_2 apresentam baixa intensidade e são largos, o que indica que o material tem uma baixa cristalinidade.

O pico $2\theta = 22^\circ$ é característico de óxido de silício. Os picos de difração ($2\theta = 32, 36, 44, 59$ e 65°) são atribuídos às reflexões para do óxido de cobalto (Co_3O_4), um sistema cristalino cúbico (arquivo de dados JCPDS 009-0418).

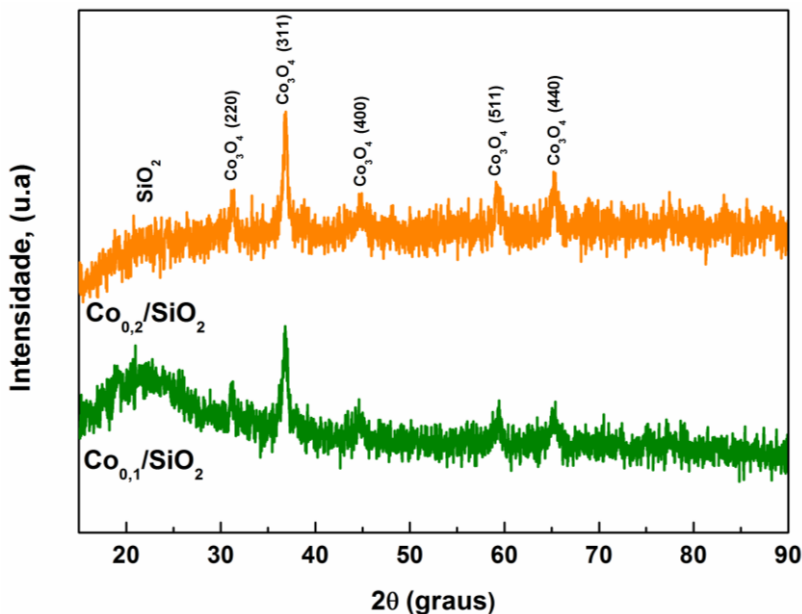


Figura 26. Difratogramas de raios x dos catalisadores Co/SiO₂.

Os difratogramas de raios x para os catalisadores Co/Al₂O₃ são apresentados na **Figura 27**. Os picos para os catalisadores suportados em Al₂O₃ apresentam baixa intensidade e são ligeiramente largos, o que indica que um caráter amorfo.

Os picos de difração ($2\theta = 39, 45$ e 66°) são característicos do óxido de alumínio (Al₂O₃), sistema cúbico (arquivo de dados JCPDS 074-2206). Os picos de difração ($2\theta = 31, 36, 55, 59$ e 65°) são atribuídos às reflexões do óxido de cobalto (Co_3O_4), um sistema cristalino cúbico (arquivo de dados JCPDS 009-0418).

O pico mais intenso foi para Co₃O₄ (311) ($2\theta = 36^\circ$). Através de cálculos pela equação de Scherrer, foi possível concluir que esses catalisadores apresentam tamanhos de cristalitos entre 18-24 nm (**Tabela 7**).

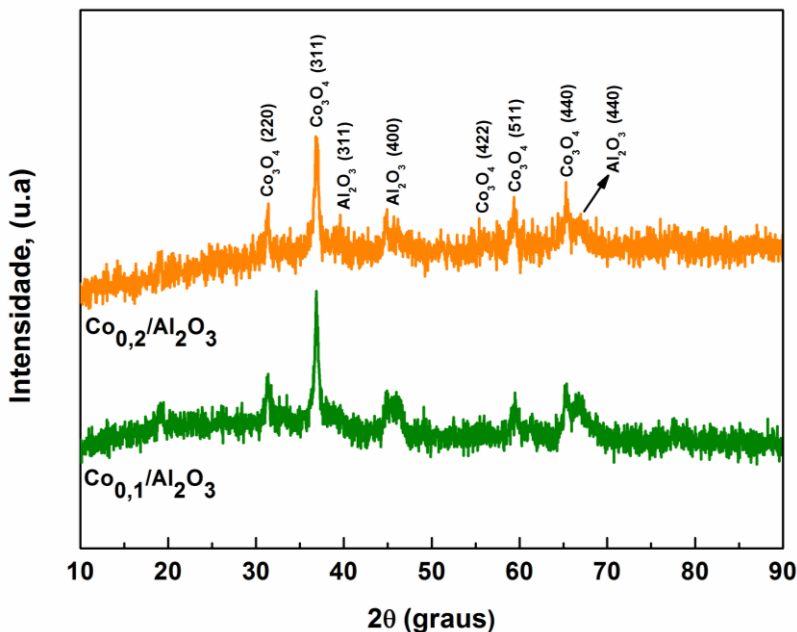


Figura 27. Difratogramas de raios x dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os difratogramas de raios x para os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 são apresentados na **Figura 28**. Os picos desses catalisadores têm melhor definição e maior intensidade em relação aos catalisadores de Co/SiO_2 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, característico de um material cristalino.

Os picos de difração em $2\theta = 28, 33, 47, 56, 59, 69$ e 88° são atribuídos a reflexões relacionadas com a fase de CeO_2 com sistema cristalino cúbico (arquivo de dados JCPDS 075-0076). Os picos em $2\theta = 56, 65, 77$ e 78° são característicos de Co_3O_4 (arquivo de dados JCPDS 074-1657). Os picos a $2\theta = 32, 36$ e 59° confirmam a presença de CoO com sistema cristalino cúbico.

De acordo com os cálculos realizados através da equação de Scherrer, o tamanho de cristalito do Co_3O_4 aumenta com o aumento do teor de cobalto, variando 42-52 nm. Estes valores sugerem que houve uma aglomeração de cobalto sobre o suporte Al_2O_3 - CeO_2 .

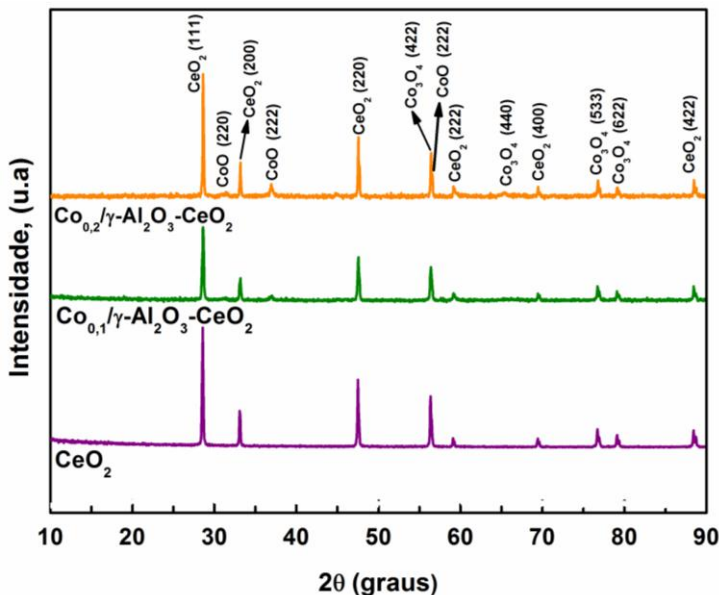


Figura 28. Difratogramas de raios x dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

- *Estado de oxidação e energias de ligação dos catalisadores*

A Figura 29, apresenta os espectros de SPX para os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}$ e a Tabela 8 mostra os valores de energia de ligação dos elétrons obtidos por SPX.

A presença do pico em 881,3 eV pode atribuída a presença de $\text{Ce}3d_{5/2}$. Os picos em 887,6 e 904,0 eV, caracterizam a presença de Ce^{+3} e Ce^{+4} em ambos os catalisadores (Beche, Charvin *et al.*, 2008; Beche, Peraudeau *et al.*, 2012).

A presença dos picos a 779,0 eV para $\text{Co}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e 785,6 eV para $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, são característicos do elétron $\text{Co}2p_{3/2}$ indicando a presença de Co^{2+} nos catalisadores (Salim e Khawaja, 1992; Lakshmi, Srinivas *et al.*, 2009).

Os picos em 535,8 e 536,3eV são característicos do $\text{O}1s$. O pico a 74,5 eV e 74,6 são característicos do elétron $\text{Al}2p_{1/2} 2p$ (Bond e Tahir, 1991; Sinquin, Petit *et al.*, 2001; Wang e Madix, 2001).

A composição de cobalto na superfície dos catalisadores de 2,81% para $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e 1,35% para $\text{Co}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, estão de

acordo com o esperado, devido ao maior teor metálico no catalisador $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

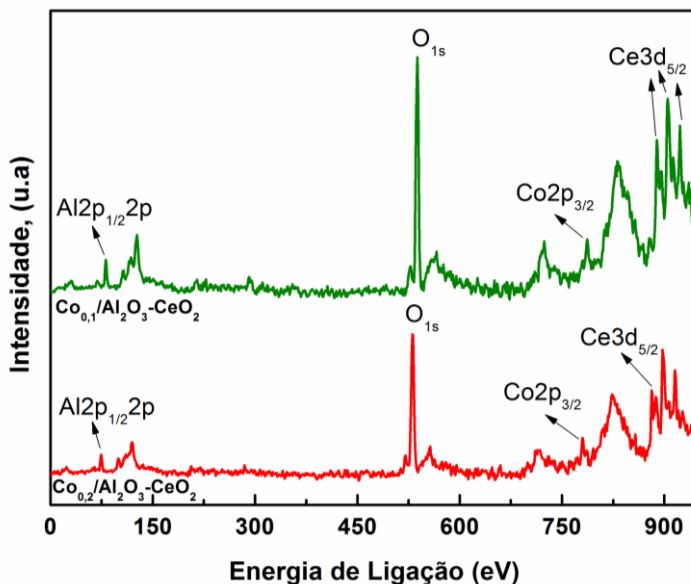


Figura 29. Espectros de SPX dos catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Tabela 8. Valores de energia de ligação e composição da superfície dos catalisadores de cobalto determinados através das análises de SPX.

Catalisador	Energia de ligação (eV)			
	Elétrons			
	Al2p _{1/2,2p}	O _{1s}	Ce3d _{5/2}	Co2p _{3/2}
$\text{Co}_{0,10}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	74,5	535,8	881,3	779,0
$\text{Co}_{0,20}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	74,6	536,3	887,6/904,0	785,6
Literatura*	74,5/75,8	528,3/531,9	898,3/916,9	779,2
Catalisador	Composição na superfície do catalisador (%)			
	Elementos			
	Co	Ce	O	Al
$\text{Co}_{0,10}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	1,35	7,56	61,09	29,99
$\text{Co}_{0,20}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	2,81	6,43	42,58	48,19

*(Salim e Khawaja, 1992; Beche, Charvin *et al.*, 2008; Lakshmi, Srinivas *et al.*, 2009; Beche, Peraudeau *et al.*, 2012).

- *Composição química e morfologia dos catalisadores*

A **Figura 30** (A-F) apresenta a morfologia dos catalisadores de cobalto através das imagens de MEV.

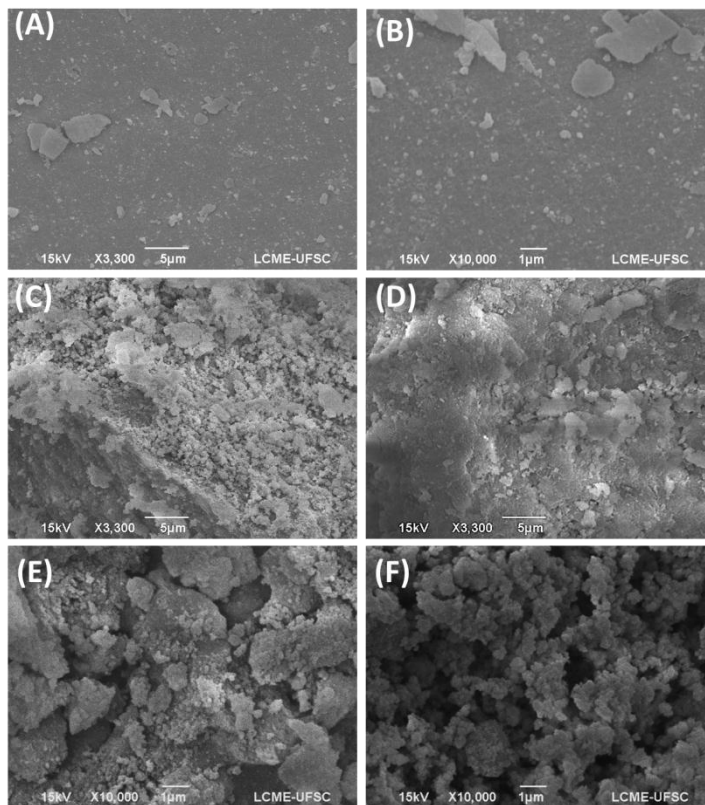


Figura 30. Imagens de MEV: (A) $\text{Co}_{0,10}/\text{SiO}_2$; (B) $\text{Co}_{0,20}/\text{SiO}_2$; (C) $\text{Co}_{0,10}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (D) $\text{Co}_{0,20}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (E) $\text{Co}_{0,10}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e (F) $\text{Co}_{0,20}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Pode ser observado que os catalisadores com SiO_2 não apresentaram formato regular, sendo a superfície do catalisador uniforme. Os catalisadores com Al_2O_3 já apresentaram uma rugosidade e uniformidade mais acentuada em relação aos catalisadores com SiO_2 , mas também não foi observado formato regular de partículas. Os catalisadores com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ apresentaram a formação de pequenos

aglomerados de partículas, o que é evidente no catalisador com teor metálico de 20%.

A **Figura 31** (A, C e E) apresenta as imagens de TEM-HRTEM. Foi possível observar a forma esférica das partículas de cobalto para cada catalisador.

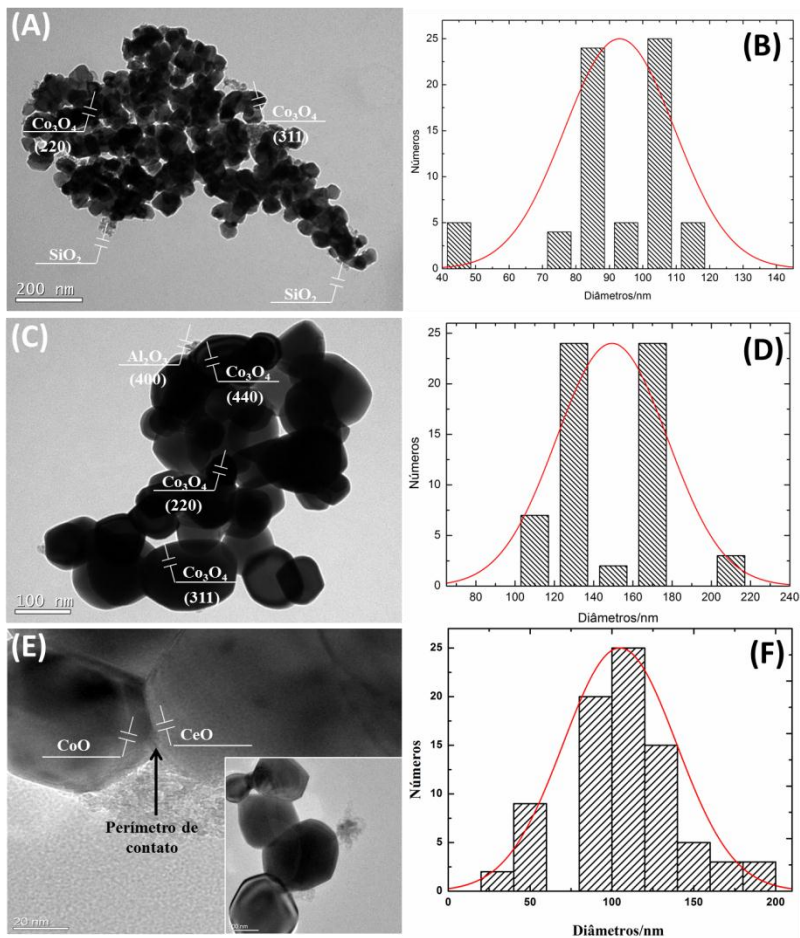


Figura 31. Imagens de TEM-HRTEM e distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores cobalto: (A) e (B) $\text{Co}_{0,10}/\text{SiO}_2$; (C) e (D) $\text{Co}_{0,10}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (E) e (F) $\text{Co}_{0,10}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Na imagem (E) (**Figura 31**) é possível observar o perímetro de contato entre o óxido de cobalto e o óxido de cério, presentes no

catalisador, que sugere que pode estar ocorrendo forte interação entre o cobalto e o óxido de cério, de forma que as partículas de cobalto parecem estar facetadas no suporte, favorecendo a formação de sítios ativos (Wu, Wang *et al.*, 2011).

O tamanho médio das partículas de cobalto foi obtido através da distribuição de Gauss (**Figura 31** (B, D e F)) para os catalisadores com 10% de cobalto e para os catalisadores com 20%, são apresentadas na **Tabela 7**.

4.1.1.3 CATALISADORES DE CÉRIO (Ce)

- *Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores*

Os dados das propriedades texturais e estruturais dos catalisadores de cério são apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9. Propriedades texturais dos catalisadores de cério.

Catalisador	BET m^2g^{-1}	Vp cm^3g^{-1}	Dp Å	Tamanho médio de CeO nm^a	Tamanho médio de CeO nm^b	Dispersão de CeO $\%^c$
Ce _{0,1} /SiO ₂	56,22	0,15	0,54	40	116	0,10
Ce _{0,2} /SiO ₂	27,78	0,49	0,36	44	126	0,09
Ce _{0,1} /Al ₂ O ₃	153,2	0,51	6,59	0,11	118	0,21
Ce _{0,2} /Al ₂ O ₃	142,9	0,43	6,08	0,90	123	0,10

^a Determinado por DRX (Scherrer).

^b Obtido por HRTEM.

^c Calculado usando a Equação 22 e considerando-se os seguintes dados: $n_s = 0,57 \times 10^{18} \text{ at. m}^{-2}$; $M_{Ce} = 140,12 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho_{Ce} = 6,69 \text{ g cm}^{-3}$.

Assim como para os catalisadores de cobre e cobalto, as isotermas obtidas para os catalisadores à base de cério são mostradas nas **Figuras 32(A) e 33(A)**. De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas podem ser classificadas como isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos com histerese H1 (Aguero, Barbero *et al.*, 2009).

Também, foi verificado para todos os catalisadores que o valor de área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores foram reduzidos em relação ao suporte utilizado, o mesmo também foi

observado para a dispersão metálica dos catalisadores. Resultado, o qual pode ser relacionado com a substituição dos poros menores dos suportes pelos óxidos de cério (Andreeva, Tabakova *et al.*, 2001; Marcos, De La Torre *et al.*, 2004).

As curvas de distribuição de tamanho de poros (**Figuras 32(B), e 33(B)**) também apresentaram perfil monomodal (Corma, 1997; Andreeva, Tabakova *et al.*, 2001; Barreiro, Gea *et al.*, 2004).

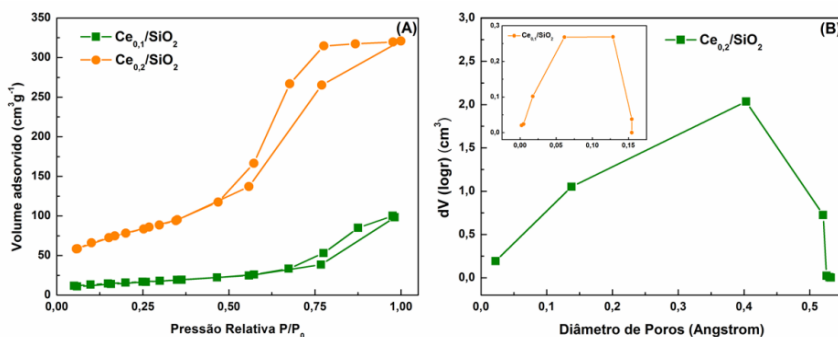


Figura 32. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de Ce/SiO_2 e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).

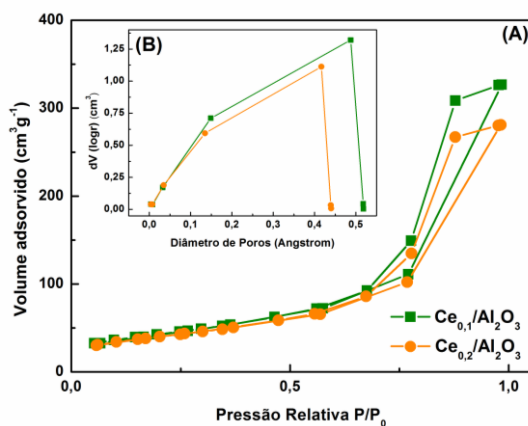


Figura 33. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).

Os difratogramas de raios x para os catalisadores Ce/SiO₂ são apresentados na **Figura 35**. Os picos para esses catalisadores apresentam baixa intensidade e são largos, caracterizando um material com caráter amorfo.

O pico $2\theta = 22^\circ$ é característico de óxido de silício. Os picos em $2\theta = 28, 33, 47, 56, 59, 69$ e 88° são atribuídos a reflexões relacionadas com a fase de CeO₂ com sistema cristalino cúbico (arquivo de dados JCPDS 075-0076). O pico mais intenso foi para CeO₂ (111) ($2\theta = 28^\circ$). Através de cálculos pela equação de Scherrer, foi possível concluir que esses catalisadores apresentam tamanhos de cristalitos entre 40-44 nm (**Tabela 9**).

Os difratogramas de raios x para os catalisadores Ce/Al₂O₃ são apresentados na **Figura 35**. Os picos de difração ($2\theta = 39, 45$ e 66°) são característicos do óxido de alumínio (Al₂O₃), sistema cúbico (arquivo de dados JCPDS 074-2206). Os picos em $2\theta = 28, 33, 47, 56, 59, 69, 77$ e 88° são atribuídos a reflexões relacionadas com a fase de CeO₂ (arquivo de dados JCPDS 075-0076).

Através dos cálculos pela equação de Scherrer, os catalisadores apresentam tamanhos de cristalitos entre 9 e 11 nm (**Tabela 9**).

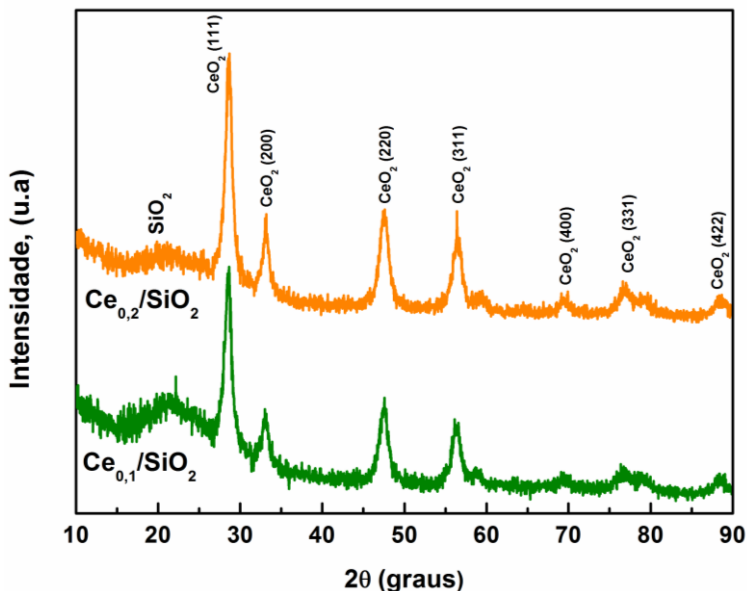


Figura 34. Difratogramas de raios x dos catalisadores Ce/SiO₂.

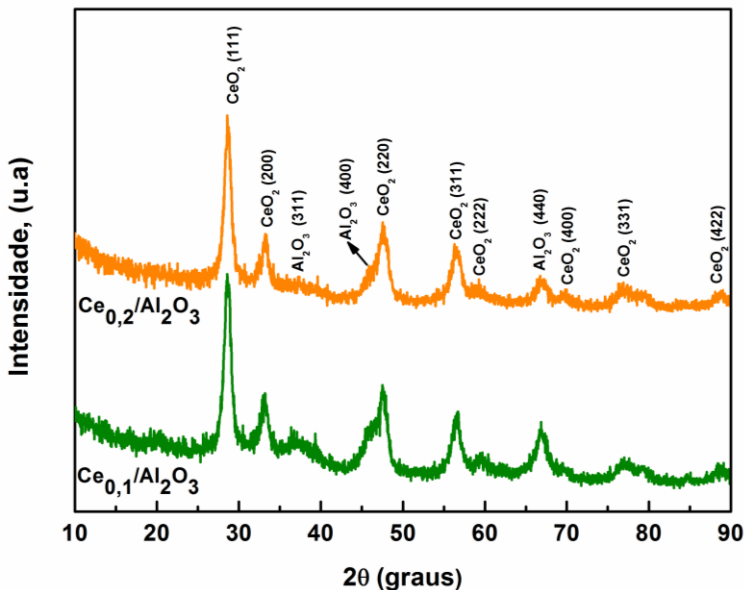


Figura 35. Difratogramas de raios x dos catalisadores Ce/Al₂O₃.

- *Estado de oxidação e energias de ligação dos catalisadores*

As Figuras 36 e 37 apresentam os espectros de SPX para os catalisadores de cério e a Tabela 10 mostra os valores de energia de ligação dos elétrons.

A presença dos picos entre 888 e 905 eV podem ser atribuídos a presença de Ce3d_{5/2}, caracterizando a presença de Ce⁺³ e Ce⁺⁴ em ambos os catalisadores (Beche, Charvin *et al.*, 2008; Beche, Peraudeau *et al.*, 2012).

Os picos em 538 e 538,5 eV são característicos do O_{1s}. O pico em 81,5 eV é característico do elétron Al2p_{1/2}2p e o pico em 103,3 eV característico do Si2p_{1/2}2p (Bond e Tahir, 1991; Sinquin, Petit *et al.*, 2001; Wang e Madix, 2001).

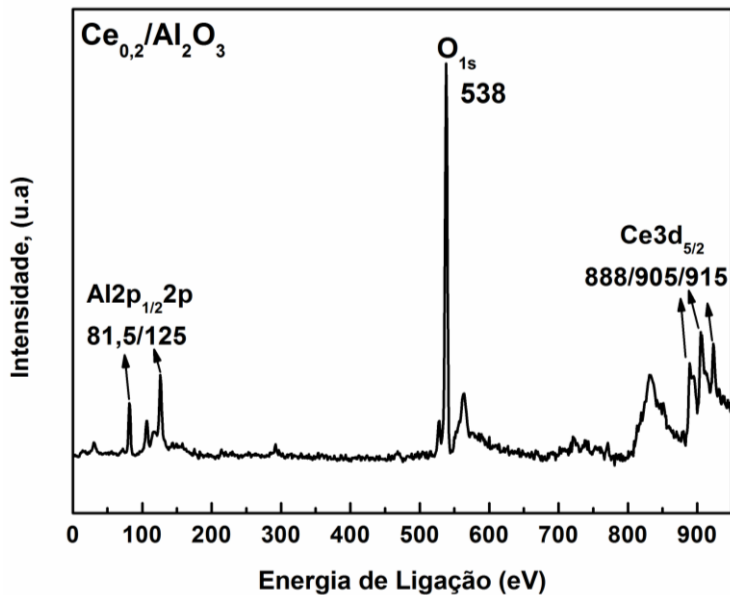


Figura 36. Espectros de SPX dos catalisadores de $\text{Ce}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

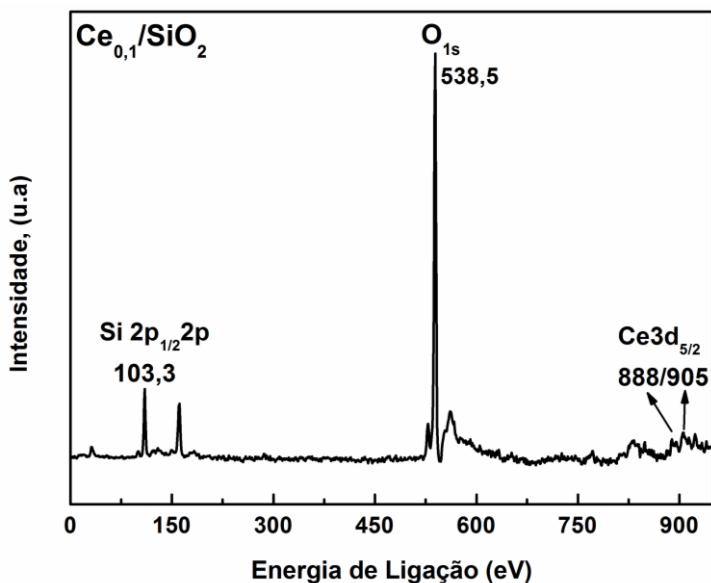


Figura 37. Espectros de SPX dos catalisadores de $\text{Ce}_{0,1}/\text{SiO}_2$.

Tabela 10. Valores de energia de ligação e composição da superfície dos catalisadores de cério determinados através das análises de SPX.

Catalisador	Energia de ligação (eV)			
	Elétrons			
	Al2p _{1/2} 2p	Si2p _{1/2} 2p	O1s	Ce3d _{5/2}
Ce _{0,2} /Al ₂ O ₃	81,5	103,3	538	888/905/915
Ce _{0,1} /SiO ₂	-	-	538,5	888/905
Literatura*	74,5/75,8	103,3	528,3/ 531,9	932,4/934,5
	Composição na superfície do catalisador (%)			
	Ce	O	Si	Al
Ce _{0,2} /Al ₂ O ₃	2,43	60,31	-	37,21
Ce _{0,1} /SiO ₂	0,63	64,66	34,72	-

*(Beche, Charvin *et al.*, 2008; Beche, Peraudeau *et al.*, 2012).

- **Composição química semi-quantitativa e morfologia dos catalisadores**

A **Figura 38** (A-D) apresenta a morfologia dos catalisadores de cério através das imagens de MEV. Pode ser observado que na superfície dos catalisadores foi formado pequenos aglomerados de partículas com formatos irregulares. Foi possível observar que quanto maior o teor de cério presente no catalisador ocorreu formação de partículas mais aglomeradas, sendo mais evidente nos catalisadores Ce/Al₂O₃.

A **Figura 39** (A e C) apresentam as imagens de TEM-HRTEM, que foi possível observar a forma das partículas de cério para cada catalisador. O catalisador Ce/SiO₂ apresenta partículas mais alongadas com formato hemisférico e o catalisador Ce/Al₂O₃ apresenta partículas mais esféricas.

O tamanho médio das partículas de cobalto foi obtido através da distribuição de Gauss (**Figura 39** (B e D)) para os catalisadores com 10% de cério e para os catalisadores com 20%, os resultados são apresentadas na **Tabela 9**. O tamanho médio das partículas para o catalisador Ce/SiO₂ está entre 116 e 126nm. Para o catalisador Ce/Al₂O₃ o tamanho médio de partículas está entre 118 e 123nm. A dispersão metálica determinada para os catalisadores de cério variou de 0,09 até 0,21%, sobre a superfície desses catalisadores.

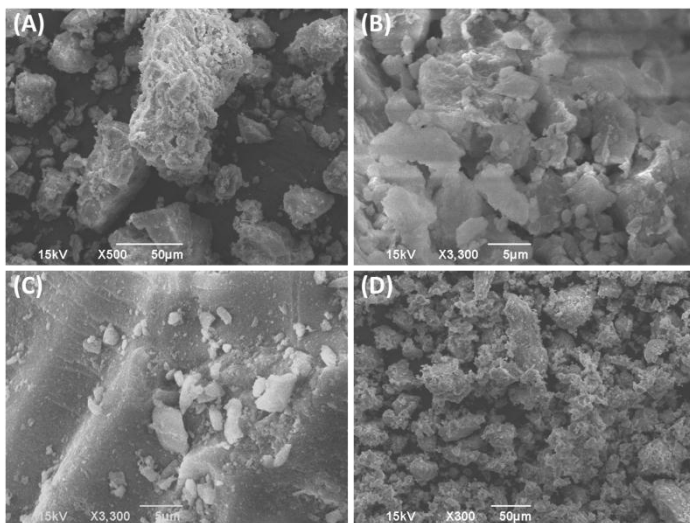


Figura 38. Imagens de MEV: (A) $Ce_{0,10}/SiO_2$; (B) $Ce_{0,20}/SiO_2$; (C) $Ce_{0,10}/Al_2O_3$; (D) $Ce_{0,20}/Al_2O_3$.

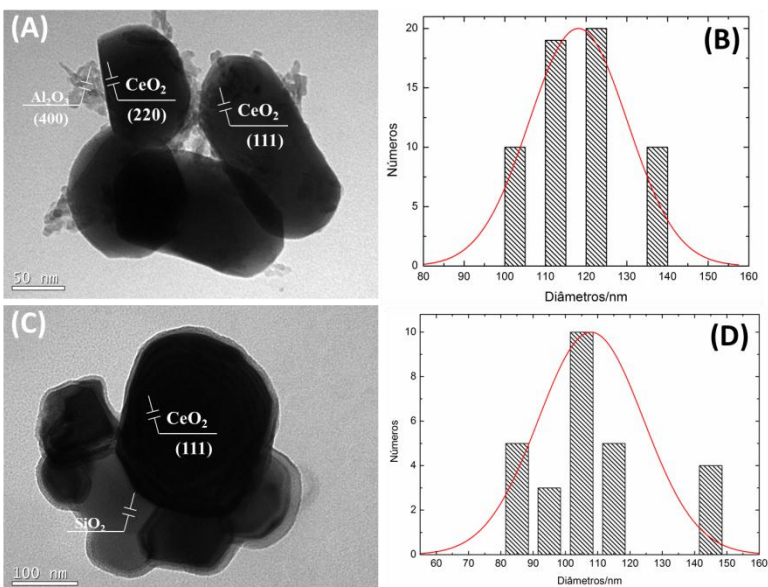


Figura 39. Imagens de TEM-HRTEM e distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores cobalto: (A) e (B) $Ce_{0,10}/SiO_2$; (C) e (D) $Ce_{0,10}/Al_2O_3$.

4.1.2 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Nesta seção, serão apresentados os resultados de atividade catalítica para os diferentes catalisadores preparados e caracterizados.

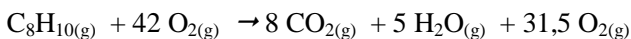
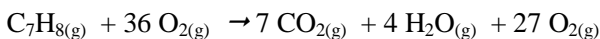
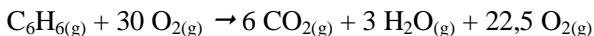
- **Testes para determinação da vazão total dos reagentes e da massa do catalisador**

Para estimar a vazão total dos reagentes utilizados nos testes catalíticos foram considerados alguns requisitos, como:

- Estequiometria da reação e o excesso de gás comburente (oxigênio);
- Estudos realizados e publicados de artigos científicos;
- Testes prévios, para determinar a melhor vazão para os reagentes utilizados, até determinar-se o melhor valor a ser utilizado.
- Disponibilidade, custo e consumo dos reagentes.

As vazões utilizadas em trabalhos já publicados na literatura apresentam valores de GHSV (velocidade espacial por hora) entre 10.000 e 45.000 h⁻¹ e massa de catalisador variando entre 100 e 500 miligramas. Isso sugere que o fluxo total utilizado nesses trabalhos pode variar entre 15 e 600 mL/min aproximadamente. Alguns trabalhos citam que o excesso de comburente pode chegar até dez vezes à quantidade estequiométrica.

Após a realização de diversos testes prévios, decidiu-se utilizar um excesso estequiométrico de oxigênio cinco vezes. Dessa forma, as reações que foram estudadas seguem a seguinte proporção:



Para a determinação total da vazão a ser utilizada nas reações de oxidação, determinou-se a utilização da massa de catalisador, estabelecendo que a massa utilizada deveria ser de 100 mg.

A partir da massa de catalisador e do valor de GHSV (12.000 h⁻¹) a vazão total do fluxo reacional foi determinado a partir da expressão do cálculo do tempo espacial (GHSV).

$$GHSV = \frac{1}{\Gamma}$$

Γ = tempo de residência.

$$\text{Onde: } \Gamma = \frac{W_{cat}}{\phi} \rightarrow \phi = \frac{W_{cat}}{\Gamma}$$

Sendo:

W_{cat} = massa do catalisador em gramas

ϕ = fluxo total no reator em mL.s⁻¹

Como no GHSV o fluxo é dado em horas e no Γ o fluxo é dado em segundos, temos que transformar as unidades para ter o fluxo em mL por minuto:

$$\Gamma = \frac{W_{cat(g)}}{\phi \left(\frac{ml}{s}\right)} = \frac{60 \times W_{cat(g)}}{\phi \left(\frac{ml}{s}\right)}$$

$$GHSV = \frac{3600}{\Gamma} = \frac{3600}{\frac{60W_{cat}}{\phi}} = 12000, \text{ ou seja,}$$

$$\phi = \frac{60 \times W_{cat} \times 12000}{3600} = \frac{60 \times 0,1 \times 12000}{3600} = 20ml/min$$

Segue que:

$$\Gamma = \frac{60 \times 0,1}{20} = 0,3s$$

Com base no exposto anteriormente, as condições experimentais utilizadas para conduzir as reações de oxidação são como fluxo de reagente de 20 mL/min e tempo de retenção de 0,3 segundos e com um GHSV de 12.000h⁻¹.

- **Perfil dos cromatogramas obtidos**

Os produtos obtidos nas reações de oxidação de BTX foram analisados por cromatografia gasosa e os perfis dos cromatogramas obtidos e tempo de retenção de cada composto são mostrados a seguir.

- **BTX**

Os cromatogramas obtidos para os BTX são resultantes do produto líquido das reações. Como era esperado, não ocorreu a formação de subprodutos reacionais. Dessa forma, a identificação se deu apenas para a água na forma líquida e o próprio reagente (benzeno, tolueno ou *o*-xileno). Os cromatogramas dos produtos líquidos são apresentados nas **Figuras 40-43**.

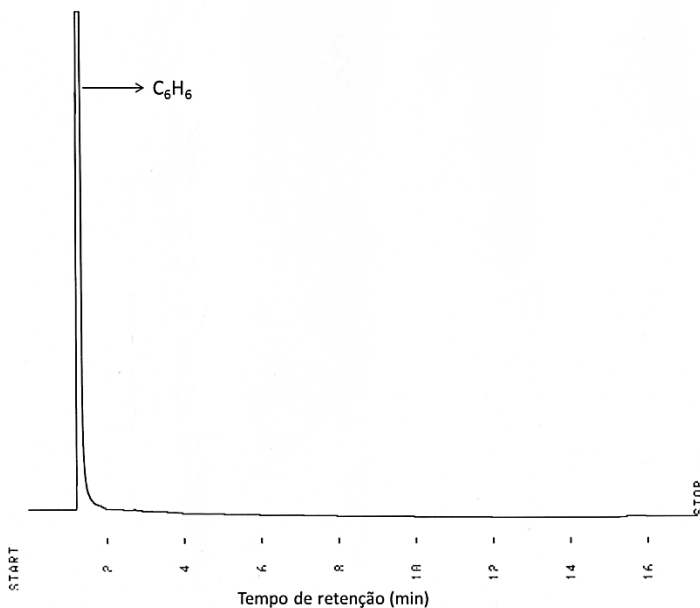


Figura 40. Perfil do cromatograma obtido para análise do benzeno.

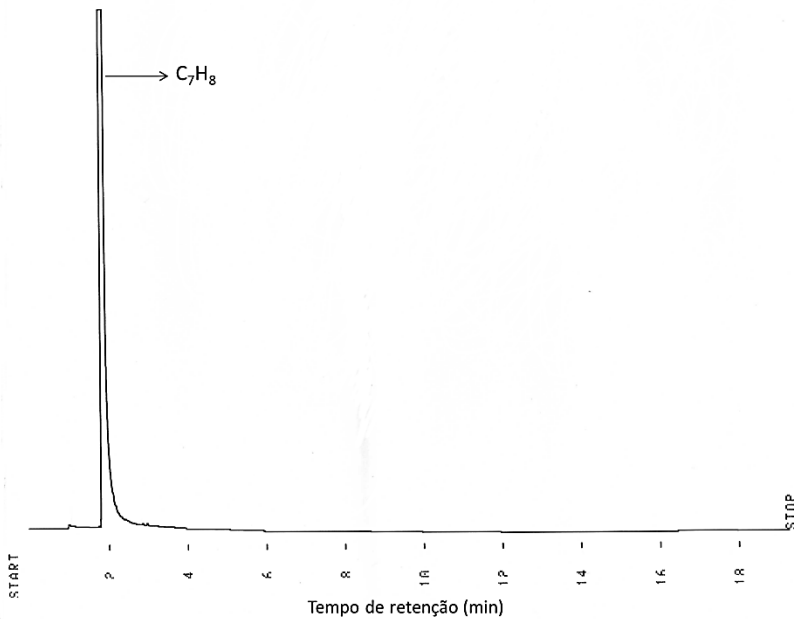


Figura 41. Perfil do cromatograma obtido para análise do tolueno.

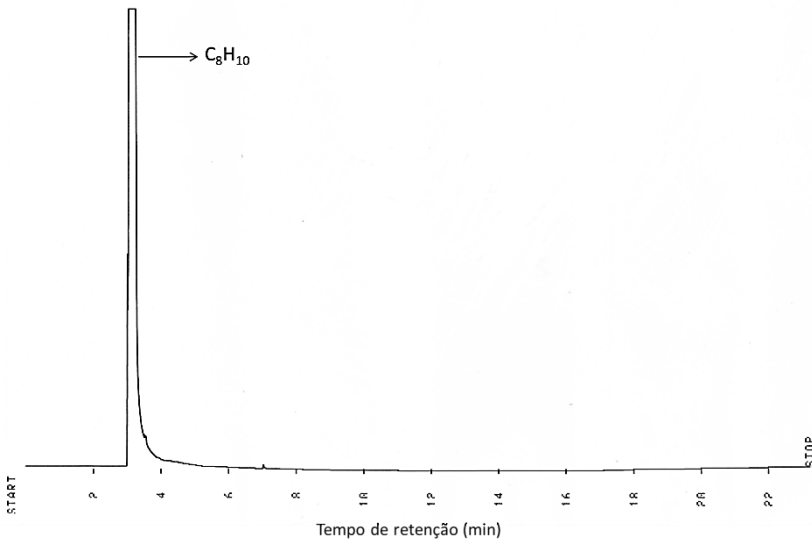


Figura 42. Perfil do cromatograma obtido para análise do *o*-xileno.

O tempo de retenção de cada composto encontra-se na **Tabela 11**.

Tabela 11. Tempos de retenção para os compostos BTX.

Espécie	Tempo de retenção (min)
Benzeno: C_6H_6	1,36
Tolueno: C_7H_8	1,96
<i>o</i> -xileno: C_8H_{10}	3,29

- **Dióxido de carbono**

Os cromatogramas obtidos dos produtos gasosos das reações de oxidação foram obtidos através da coluna Carboxen 1000.

Como era esperado, o único produto gasoso formado foi o dióxido de carbono, mostrado na **Figura 43**.

O dióxido de carbono, apresenta tempo de retenção em 5,44 min, utilizando a coluna Carboxen 1000.

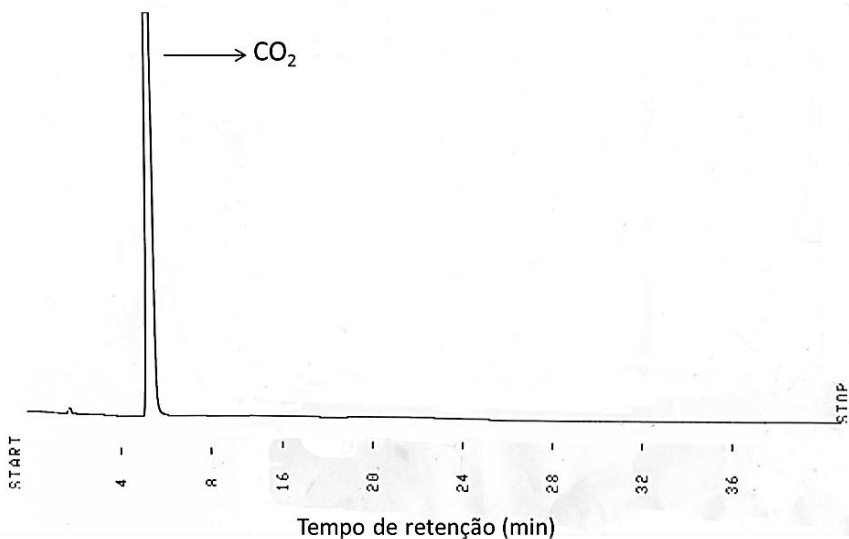


Figura 43. Perfil do cromatograma obtido para análise do dióxido de carbono.

- **Desempenho catalítico dos catalisadores de cobre**

Os testes catalíticos com os catalisadores de cobre são apresentados nas **Figuras 44 e 45**. Os testes catalíticos foram realizados para os suportes utilizados, para verificar se apenas o suporte utilizado no preparo do catalisador, apresentaria alguma atividade catalítica frente às reações de oxidação de BTX.

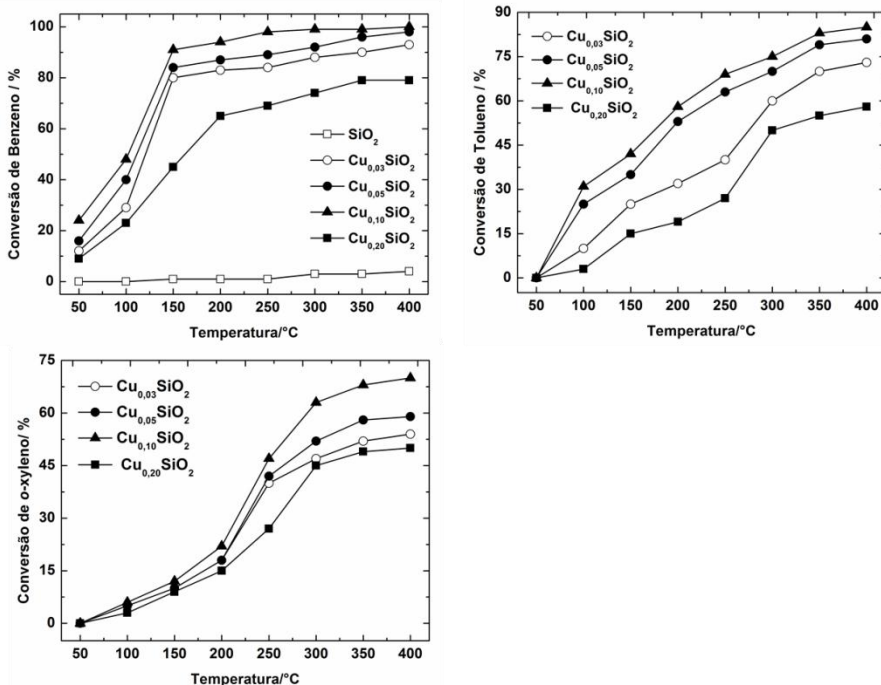


Figura 44. Conversão de BTX em função da temperatura de reação para os catalisadores de Cu/SiO₂.

Verificou-se que utilizando apenas o suporte catalítico (SiO₂) sem a presença de metal para a reação de oxidação, a conversão de benzeno para CO₂ e H₂O foi inferior a 5% a 400°C.

O catalisador Cu_{0,1}/SiO₂ apresentou maior atividade catalítica para os compostos BTX.

O resultado esperado seria de que o catalisador com 20% de teor metálico de cobre apresentasse a maior atividade catalítica. Mas foi observado com os catalisadores suportados em SiO₂ que a presença de

20% de cobre reduz a atividade catalítica em relação ao catalisador com 10% de cobre.

Esse fato pode estar relacionado com a excessiva formação de partículas aglomeradas sobre a superfície do catalisador, o que favorece a diminuição da dispersão do óxido do metal (Tabela 5).

O catalisador com 3% de metal apresentou a menor atividade catalítica como o esperado.

Os testes catalíticos com os catalisadores suportados em Al_2O_3 são apresentados na **Figura 45**. Também foram realizados testes catalíticos apenas com os suportes utilizados.

Os resultados obtidos com as reações de oxidações apenas com os suportes catalíticos de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ foram inferiores a 7% de conversão para os BTX na temperatura mais alta (400°C).

Para os catalisadores suportados apenas em Al_2O_3 , foi observado que o catalisador com teor metálico de 20% de cobre, apresentou conversões superiores que o catalisador com 10% de cobre, sendo na ordem de 2 a 11% de conversão superior ao catalisador de 10% de cobre.

Nesse caso, não foi observado através do MEV a formação de aglomerados na superfície dos catalisadores como no caso dos catalisadores suportados em SiO_2 .

A formação de aglomerados na superfície dos catalisadores de cobre pode ser um fator desfavorável para a oxidação de BTX, pois pode dificultar o contato entre o reagente (BTX) com os sítios ativos disponíveis na superfície. Esse fato pode estar em concordância com a dispersão metálica obtida para os catalisadores (**Tabela 5**).

Para o catalisador suportado em Al_2O_3 a dispersão metálica foi superior para o catalisador com 20% de metal e no caso do catalisador suportado em SiO_2 a menor dispersão metálica observada foi para o catalisador com 20% de cobre.

Os catalisadores suportados em SiO_2 , apresentam os valores de áreas superficiais específicas superiores. Esse fato pode predizer que a utilização de suportes catalíticos com maior área superficial específica, são mais favoráveis às reações de oxidação.

Também, levando-se em consideração que ao elevar o teor metálico impregnado nesse suporte reduz a sua área específica pela ocupação de seus poros por sítios ativos metálicos, que se tornam disponíveis para a oxidação entre a espécie metálica e as moléculas de reagentes.

De acordo com os dados obtidos e apresentados nas **Figuras 44 e 45**, a atividade catalítica dos catalisadores decresce na seguinte ordem:

benzeno > tolueno > *o*-xileno. As conversões obtidas demonstraram-se maiores para benzeno do que para tolueno e *o*-xileno nas mesmas condições temperaturas.

Isso indica que a atividade catalítica em relação a compostos aromáticos é altamente dependente da força de adsorção relativa dos compostos modelo (BTX), da força da ligação mais fraca carbono-hidrogênio na estrutura, do potencial de ionização e dos grupos metil presentes na estrutura dos compostos (Wang, Busse *et al.*, 2001; Wu, Wang *et al.*, 2011; Naskar, Naskar *et al.*, 2012)

Comparando-se os resultados obtidos com resultados de outros catalisadores descritos na literatura (**Tabela 12**). Pode ser observado que para o catalisador Cu_{0,1}/SiO₂ com a temperatura de T_{benzeno50} (conversão de benzeno até 50%) é de 106°C, de 124°C para Cu_{0,05}/SiO₂ e de 162°C para Cu_{0,03}/SiO₂.

Esses valores comparados com os valores descritos na literatura, demonstra que os catalisadores de Cu/SiO₂ apresentam elevada atividade catalítica com altas conversões de BTX em temperaturas relativas baixas, quando comparado com os catalisadores descritos na literatura. Já os catalisadores de Al₂O₃, quando comparados aos dados da literatura, apresentam uma eficiência catalítica inferior.

Tabela 12. Temperaturas para conversão de 50% (Benzeno e Tolueno) e 30% (*o*-xileno) e uma comparação dos resultados obtidos com dados obtidos pela literatura.

Catalisador	BTX			BTX em ar (ppm)	Referência
	T _{benzeno50} /°C	T _{tolueno50} /°C	T _{<i>o</i>-xileno30} /°C		
Cu _{0,03} /SiO ₂	162	150	230	782	Este estudo
Cu _{0,05} /SiO ₂	124	191	225	782	Este estudo
Cu _{0,1} /SiO ₂	106	175	212	782	Este estudo
Cu _{0,2} /SiO ₂	200	300	~255	782	Este estudo
Cu _{0,1} /Al ₂ O ₃	~310	> 400	400	782	Este estudo
Cu _{0,2} /Al ₂ O ₃	275	~360	325	782	Este estudo
5% Cu/γ-Al ₂ O ₃	~310	~280	~275	800	(Kim, 2002)
15% Cu/γ-Al ₂ O ₃	-	> 280	-	1000	(Kim, 2002)
5% Cu/TiO ₂ (rutilo)	-	> 280	-	900	(Kim, 2002)

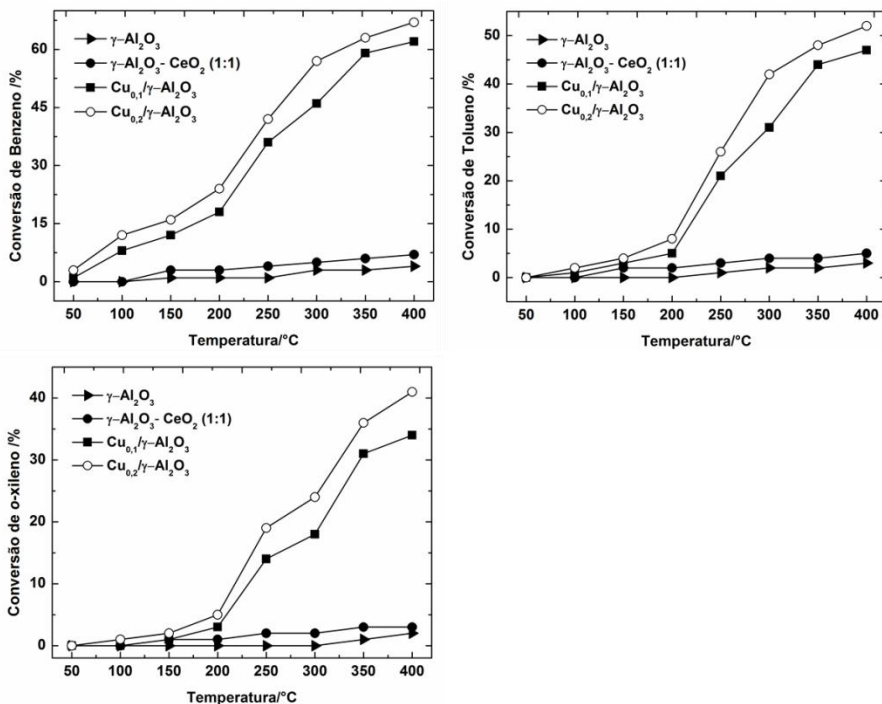


Figura 45. Conversão de BTX em função da temperatura de reação para os catalisadores de Cu/ Al_2O_3 .

Para a obtenção de 50% de conversão de tolueno com os catalisadores de Cu/ SiO_2 , não foram necessárias temperaturas superiores a 200°C em contrapartida para os catalisadores descritos na literatura, foram necessárias temperaturas superiores a 280°C. Para a conversão de 30% de *o*-xileno, essa temperatura não ultrapassou 230°C e para os catalisadores descritos na literatura foram necessárias temperaturas próximas a 275°C (Kim, 2002).

- **Desempenho catalítico dos catalisadores de cobalto e de cério**

Os testes catalíticos com os catalisadores de cobalto são apresentados na **Figura 46**. Os testes catalíticos foram realizados para os suportes utilizados, para verificar se apenas o suporte utilizado no

preparo do catalisador, apresentaria alguma atividade catalítica frente às reações de oxidação de BTX.

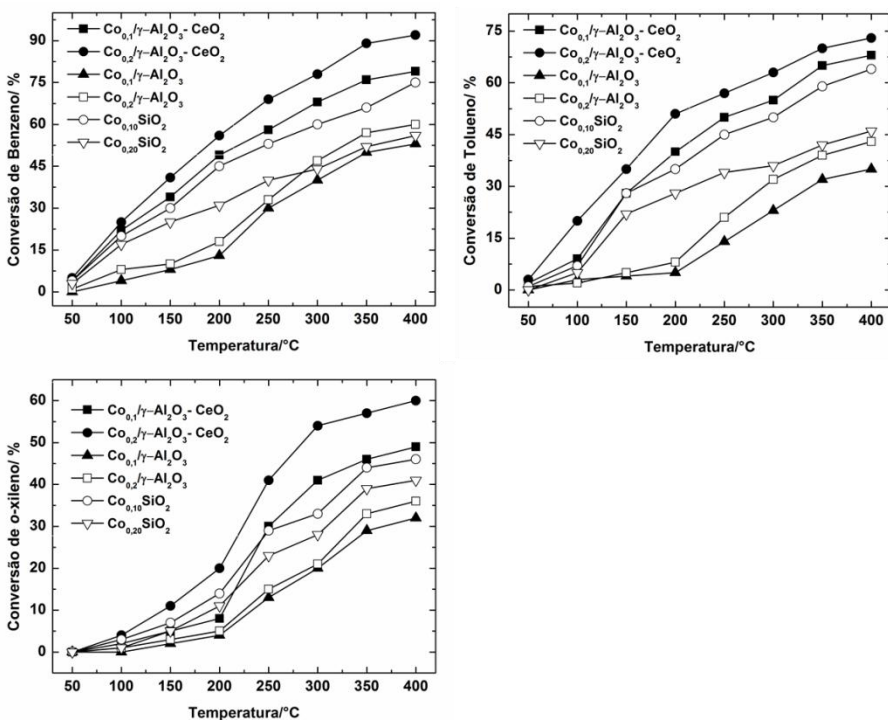


Figura 46. Conversão de BTX em função da temperatura de reação para os catalisadores de cobalto.

A **Figura 47** apresenta os testes catalíticos com os catalisadores de cério. Pode ser observado nas **Figuras 46 e 47**, que todos os catalisadores estudados apresentam atividade catalítica frente às reações de oxidação de BTX. No entanto, os catalisadores mais eficientes, foram os catalisadores com o suporte catalítico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e os catalisadores com menor eficiência catalítica, foram os catalisadores suportados em Al_2O_3 .

Esse fato pode ser explicado pelo fato de que combinações adequadas de óxidos metálicos como suportes de catalisadores pode proporcionar maior atividade em reações de oxidação do que os óxidos individuais, como relatados por vários autores na literatura (Luo, Meng

et al., 2008; Barakat, Rooke *et al.*, 2012). Estes resultados podem ser atribuídos também para a quantidade de espécies de cobalto presente no catalisador e da interação entre Co_3O_4 e CoO com CeO_2 , como observado a partir dos dados de SPX.

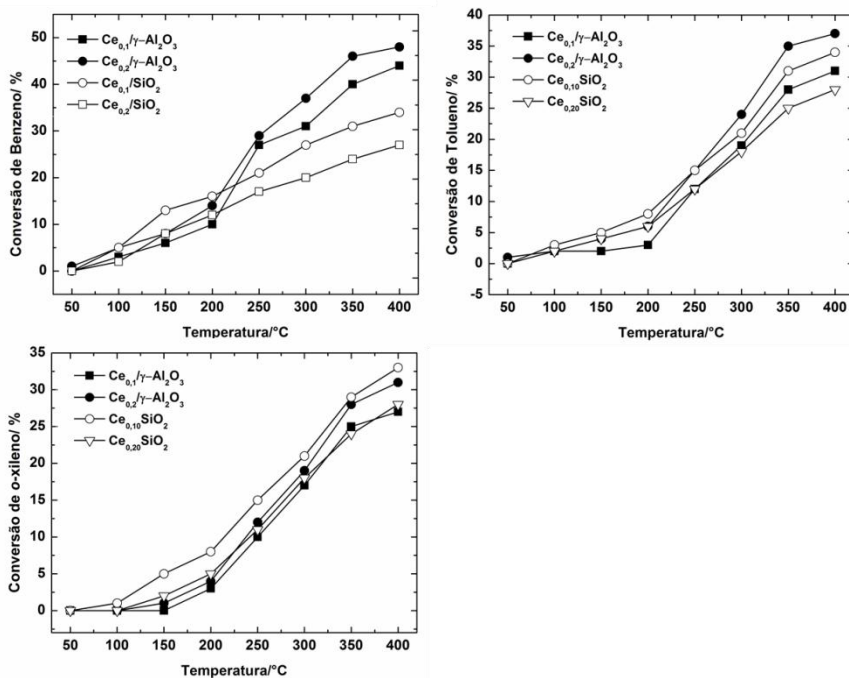


Figura 47. Conversão de BTX em função da temperatura de reação para os catalisadores de cério.

Os catalisadores com maior teor metálico foram os catalisadores que apresentaram maior eficiência catalítica nos três suportes estudados, resultando em maiores conversões de BTX. Também, pode ser observada uma tendência similar para todos os catalisadores em que a conversão de BTX tende aumentar ao elevar-se a temperatura da reação.

Portanto, o catalisador com maior carga de cobalto e de cério foi o mais ativo em todos os casos (Exceto com SiO_2), independentemente da temperatura de reação e da natureza do composto orgânico.

As propriedades de superfície dos catalisadores são essenciais para a análise da atividade catalítica. A dispersão de cobalto nos catalisadores variou de 0,63% para $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ até 1,21% para $\text{Co}_{0,1}/\text{SiO}_2$, assim como para os catalisadores de cério que a dispersão metálica variou de 0,09 até 0,21%. Isto mostra que a dispersão do metal diminui com o aumento do teor de cobalto e cério nos catalisadores.

O fato de a dispersão metálica ser inferior nos catalisadores com teor metálico maior, não pareceu influenciar o fato dos catalisadores apresentarem maior atividade catalítica com 20% de cobalto e cério, com exceção dos catalisadores suportados em SiO_2 (os quais apresentam excesso de formação de aglomerados na superfície, o que não é favorável a oxidação de BTX).

Outros fatores a serem considerados são a presença de sítios ativos, como os íons Co^{2+} e Co^{3+} , além da forte interação entre as fases de óxidos e a presença de vacâncias de oxigênio na superfície catalisador $\text{Co}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ como confirmado pelos resultados das caracterizações, que está relacionada com a oxidação de hidrocarbonetos (Cordatos, Bunluesin *et al.*, 1996; Cordatos, Ford *et al.*, 1996; Lefez, Nkeng *et al.*, 1996; Putna, Bunluesin *et al.*, 1999)

O enriquecimento de cobalto e cério sobre a superfície dos catalisadores (tal como evidenciado pelos dados de SPX) podem ter contribuído para a maior atividade observada para os catalisadores com 20% de teor metálico com os suportes catalíticos de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, uma vez que o cobalto e o óxido de cério são espécies muito ativas em reações de oxidação.

Com um aumento na carga de cobalto ou cério, um maior número de locais ativos estão disponíveis para as reações de oxidação, o que resultou em níveis mais elevados de conversão, com exceção do catalisador suportado em SiO_2 (Todorova, Kadinov *et al.*, 2009; Todorova, Kolev *et al.*, 2010).

Em um estudo realizado por Kang *et al.*, 2003 com catalisadores de cobalto suportados em óxido de cério na reação de oxidação de CO, concluiu-se que o óxido de cério fornece oxigênio para o cobalto, o que conduz à retenção de seu estado de valência mais elevado com o aumento da carga de cobalto.

Este efeito de óxido de cério, contribui para manter o elevado estado de valência das espécies CoOx e melhora a atividade catalítica em reações de oxidação (Kang, Song *et al.*, 2003; Liotta, Ousmane *et al.*, 2008; Liotta, 2010).

Outro fator a ser considerado é a mobilidade dos átomos de oxigênio presentes, os quais são capazes de realizar a oxidação dos

hidrocarbonetos em estudo. Tem sido relatado que a presença de vacâncias de oxigênio é um fator importante que influencia na atividade de alguns catalisadores heterogêneos e favorece o processo de oxidação (Lu, Tonigold *et al.*, 2008; Tian, Ngamou *et al.*, 2012; Todorova, Naydenov *et al.*, 2012).

Um aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio pode resultar em um aumento da mobilidade e grandes quantidades de oxigênio da superfície, que acredita-se desempenhar um papel importante nas reações de oxidação.

A maior mobilidade de oxigênio favorece a migração de espécies de oxigênio através da estrutura do catalisador, resultando em maior atividade durante a oxidação (Liotta, Pantaleo *et al.*, 2003; Liotta, Ousmane *et al.*, 2008; Song e Ozkan, 2009; Liotta, 2010; Suresh, Saravanan *et al.*, 2012).

Tem sido demonstrado que a redução de óxido de cério (Ce^{+4}/Ce^{+3}) não é devida a uma liberação direta de oxigênio para a fase gasosa, mas sim da interação que ocorre entre a superfície do catalisador e o hidrocarboneto (BTX) (Putna, Bunluesin *et al.*, 1999; Todorova, Kadinov *et al.*, 2009; Suresh, Saravanan *et al.*, 2012; Todorova, Naydenov *et al.*, 2012).

Portanto, as reações de oxidação são impulsionadas pelo aumento da capacidade para a liberação espontânea de oxigênio do sistema Co_3O_4/CeO_2 , mesmo na ausência de um agente redutor.

Na presença das espécies Co_3O_4 , o catalisador promove a redução de Ce^{+4}/Ce^{+3} , sendo este fator favorável para a oxidação de hidrocarbonetos (Warang, Patel *et al.*, 2012).

A **Tabela 13** apresenta as temperaturas de conversão de 50e/ou 30% de BTX e algumas comparações com dados da literatura.

Foi possível observar que os catalisadores que apresentaram as temperaturas mais baixas de conversão de 50% de benzeno e tolueno, foram os catalisadores de cobalto suportados em $Al_2O_3-CeO_2$, seguido do catalisador Co_{10}/SiO_2 .

Quando comparamos os catalisadores desse estudo com os catalisadores que contém metais nobres como, 1,5% Au/ZnO, 0,30%Pt/AC e 3% Au/ V_2O_5/TiO_2 , apresentam vantagem, pois as temperaturas de conversão são próximas e são preparados a partir de metais de óxidos de transição.

É conhecido na literatura que catalisadores de metais nobres como o ouro e a platina apresentam elevados potenciais de oxidação, gerando elevados custos para seu preparo.

Dessa forma, é possível afirmar que os catalisadores estudados apresentam alta atividade catalítica em temperaturas relativamente baixas quando comparados com catalisadores já relatados na literatura e com a presença de metais nobres.

Tabela 13. Temperaturas para conversão de 50% (Benzeno e Tolueno) e 30% (*o*-xileno) e uma comparação dos resultados obtidos com dados obtidos pela literatura para os catalisadores de cobalto e cério.

Catalisador	BTX			BTX em ar (ppm)	Referência
	T _{benzeno50} /°C	T _{tolueno50} /°C	T _{<i>o</i>-xileno30} /°C		
Co ₁₀ /Al ₂ O ₃	350	> 350	> 350	782	Este estudo
Co ₂₀ /Al ₂ O ₃	320	> 350	335	782	Este estudo
Co ₁₀ /Al ₂ O ₃ -CeO ₂	200	200	250	782	Este estudo
Co ₂₀ /Al ₂ O ₃ -CeO ₂	175	200	225	782	Este estudo
Co ₁₀ /SiO ₂	~230	300	> 400	782	Este estudo
Co ₂₀ /SiO ₂	~380	> 400	> 400	782	Este estudo
Ce ₁₀ /Al ₂ O ₃	> 400	> 400	> 400	782	Este estudo
Ce ₂₀ /Al ₂ O ₃	> 400	> 400	~380	782	Este estudo
Ce ₁₀ /SiO ₂	> 400	> 400	~360	782	Este estudo
Ce ₂₀ /SiO ₂	> 400	> 400	> 400	782	Este estudo
5%Cu/TiO ₂ (rutilo)	-	> 280	-	900	(Kim, 2002)
1,5% Au/ZnO	130	~235	~ 250	603	(Wu, Wang <i>et al.</i> , 2011)
0,30%Pt/AC	131	-	-	640	(Wu, Lin <i>et al.</i> , 2000)
3%Au/V ₂ O ₅ /TiO ₂	~ 150	-	-	1206	(Andreeva, Nedyalkova <i>et al.</i> , 2003)

- **Etapas da reação de oxidação com catalisadores heterogêneos**

A oxidação de hidrocarbonetos promovida por catalisadores de óxidos sólidos segue por meio do mecanismo de Mars-Van-Krevelen.

As etapas principais envolvem o fornecimento de oxigênio pelo óxido metálico, introdução de espécies de oxigênio a partir do óxido

metálico na estrutura das moléculas de BTX e a re-oxidação do sólido reduzida por uma fase gasosa que contém oxigênio (ar ou oxigênio), que é o passo determinante da velocidade da reação (Menezes, Riviere *et al.*, 1993; Todorova, Naydenov *et al.*, 2012).

A **Figura 48** representa de forma esquemática as etapas que correm durante o processo das reações de oxidação e a conversão dos compostos BTX em CO_2 e H_2O .

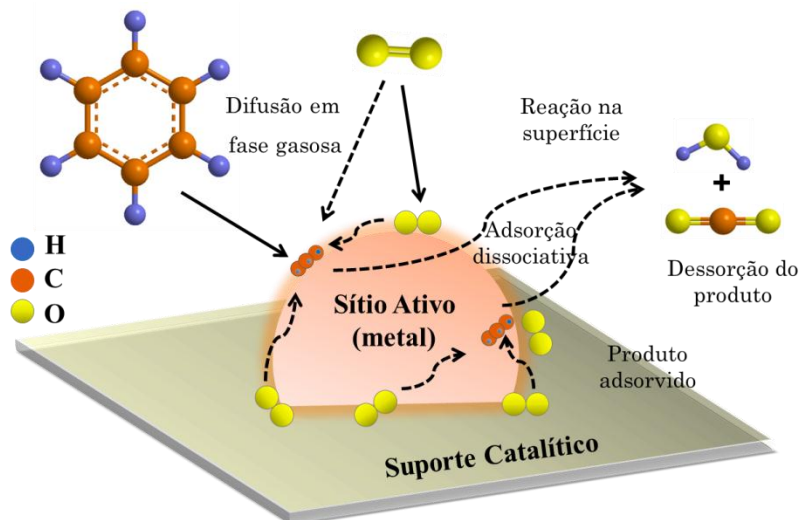


Figura 48. Representação esquemática da ocorrência das reações de oxidação.

Pode-se escrever de forma mais resumida, as seguintes etapas:

1. Em primeiro momento ocorre a quimissorção do BTX sobre a superfície do catalisador, atingindo os sítios ativos (partículas metálicas).
2. Em segundo momento, ocorre a difusão do oxigênio sobre a superfície do catalisador, ocorrendo à adsorção do oxigênio disponível nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador.
3. Ocorre a migração do BTX na interface entre o metal e o suporte catalítico.

4. O oxigênio presente na interface metal/suporte é ativado.
5. Após a ativação do oxigênio, ocorre a reação de oxidação entre o BTX quimissorvido e as espécies ativas de oxigênio presentes na interface.
6. Ocorre a dessorção dos sítios ativos e a difusão dos produtos reacionais

Um cuidado a ser tomado é para que a dessorção não seja muito intensa, ocorrendo à retenção do reagente sobre o catalisador e dessa forma interromper a reação química.

A migração de oxigênio na superfície do catalisador é importante em reações de oxidação, em que os ciclos de oxidação-redução determinam a atividade catalítica.

Assim, a propriedade redox do catalisador desempenha um papel importante no processo e conseqüentemente no desempenho da atividade catalítica.

Isso sugere que os catalisadores suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e SiO_2 possuem maior quantidade de vacâncias de oxigênio e, além disso, é provável que os tamanhos relativamente grandes de cristalitos, boa estabilidade e o contato próximo entre as partículas metálicas e as partículas do suporte favorecem o desempenho catalítico destes sistemas. Essas características foram verificadas através das técnicas de DRX, fisissorção de N_2 , SPX e os resultados TEM. É interessante notar que para os catalisadores suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, a ação das espécies metálicas e o efeito sinérgico da interação entre o cobalto e óxidos de alumínio e cério, melhora a atividade catalítica do sistema nas reações de oxidação (Abbasi, Haghghi *et al.*, 2011; Solsona, Perez-Cabero *et al.*, 2012).

De acordo com Todorova *et al.*, 2009, a capacidade de armazenamento de oxigênio do óxido de cério está relacionado com um processo redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, tornando mais oxigênio disponível para o processo de oxidação (Todorova, Kadinov *et al.*, 2009).

• Testes de estabilidade com longa duração

Os testes de estabilidade foram realizados durante 72 horas de reação a temperatura de 400°C , sob fluxo contínuo. Os catalisadores selecionados para este teste foram com o objetivo de testar um catalisador de cada suporte catalítico estudado nas reações e com cada

espécie metálica. A **Figura 49** apresenta os resultados dos testes de estabilidade.

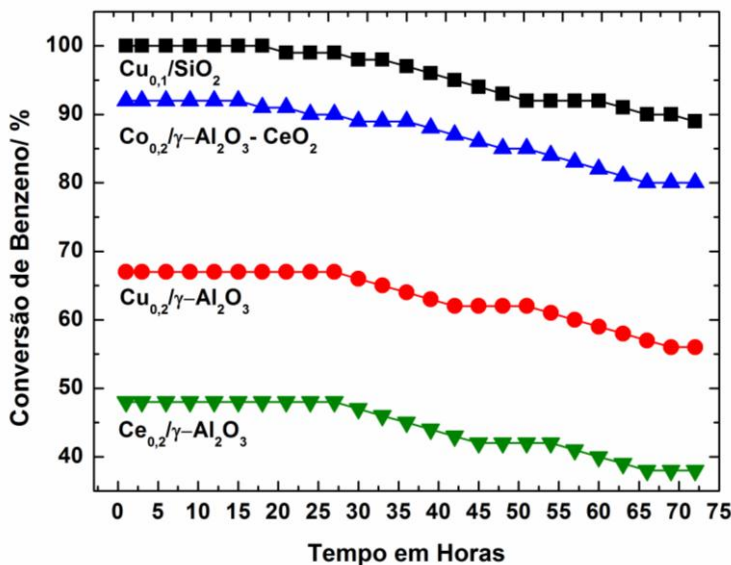


Figura 49. Estabilidade dos catalisadores durante a oxidação catalítica do benzeno a 400°C.

O catalisador de $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permaneceu estável até 30 horas de reação. A partir desse tempo, os catalisadores começaram a decrescer discretamente a porcentagem de benzeno convertido. A partir desse tempo de reação, pode-se dizer que os catalisadores começaram a perder gradativamente a sua eficiência catalítica.

Dessa forma é possível afirmar que os catalisadores apresentaram estabilidade e reprodutibilidade nas reações de oxidação catalítica.

Esta estabilidade pode ser atribuída à boa dispersão de partículas metálicas sobre a superfície dos catalisadores, proporcionando um maior número de locais ativos para a oxidação de BTX.

4.1.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os catalisadores preparados e caracterizados nessa seção mostraram-se eficientes na oxidação catalítica total de BTX (benzeno, tolueno e *o*-xileno) sem a formação de subprodutos reacionais.

Os catalisadores mais eficientes foram $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Cu}_{0,1}/\text{SiO}_2$, os quais ultrapassaram 90% de conversão de benzeno a 400°C.

Foi observado que para os catalisadores Cu/SiO_2 , o aumento do teor metálico da espécie metálica não foi favorável a conversão de BTX. Para os demais catalisadores, o enriquecimento da espécie metálica na superfície contribuiu para a obtenção de conversões mais elevadas, devido a um maior número de sítios ativos disponíveis para as reações.

Para os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, a presença do óxido de cério mostrou-se eficiente na capacidade de fornecer oxigênio para a espécie metálica presente no catalisador, o qual mantém o seu estado de valência mais elevado proporcionando significativo aumento na atividade catalítica.

O desempenho catalítico superior de alguns catalisadores como os catalisadores suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e SiO_2 , também pode ser atribuída à sua maior quantidade de vacâncias de oxigênio e contato mais forte entre as partículas metálicas e o suporte catalítico.

As reações de longa duração realizadas mostram excelente estabilidade, sem perda significativa da atividade catalítica.

4.2 TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE MONOTERPENOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1.1 CATALISADORES DE PALÁDIO (Pd), COBALTO (Co) e COBRE (Cu)

- *Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores*

Os dados das propriedades texturais e estruturais dos catalisadores de paládio são apresentados na **Tabela 14**. As caracterizações dos catalisadores de cobalto e cobre, são apresentadas nos itens 5.1.1.1 e 5.1.1.2, exceto as caracterizações de TPD que são apresentadas nesse item.

Tabela 14. Propriedades texturais dos catalisadores de paládio.

Catalisador	BET m^2g^{-1}	V_p cm^3g^{-1}	D_p Å	Tamanho médio de PdO nm ^a	Tamanho médio de Pd nm ^b	Dispersão de Pd % ^c
Zeólita HY	641,10	0,51	0,58	-	-	-
Zeólita NaY	636,20	0,35	0,11	-	-	-
Pd _{0,05} /Al ₂ O ₃	42,13	0,11	0,52	< 8,0	72	1,56
Pd _{0,05} /HY	620,40	0,49	0,16	40,0	117	0,96
Pd _{0,05} /NaY	438,40	0,25	0,11	10,0	88	1,28

^a Determinado por DRX (Scherrer).

^b Obtido por HRTEM.

^c Calculado usando a Equação 21 e considerando-se os seguintes dados: $n_s = 1,27 \times 10^{19} \text{ at.m}^{-2}$; $M_{Pd} = 106,42 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho_{Pd} = 12,00 \text{ g cm}^{-3}$.

As isotermas e distribuição de poros obtidos para os catalisadores de paládio são apresentados na **Figura 50**.

As isotermas podem ser classificadas dos catalisadores suportados em HY e NaY são características de materiais microporosos. O catalisador Pd_{0,05}/Al apresenta histerese H1 e os catalisadores Pd/HY e Pd/NaY apresentam histerese H3 (Aguero, Barbero *et al.*, 2009). Observou-se que, para todos os catalisadores que o valor de área superficial específica volume e diâmetro de poros dos catalisadores diminuíram em relação ao suporte utilizado. (Andreeva, Tabakova *et al.*, 2001; Marcos, De La Torre *et al.*, 2004).

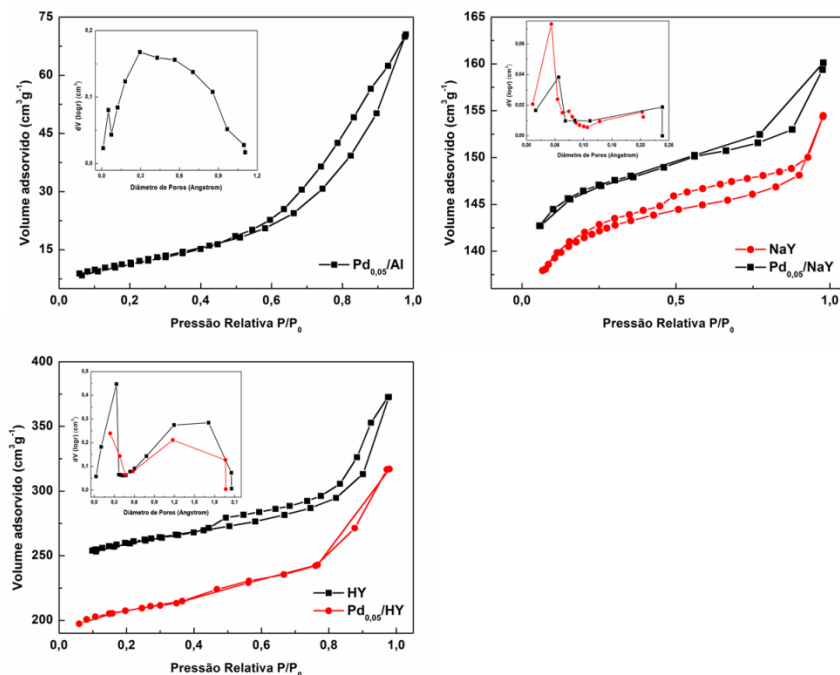


Figura 50. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) dos catalisadores de paládio e curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o método BJH (B).

Os difratogramas de raios x para os catalisadores paládio são apresentados nos **Figuras 51-53**.

Para o catalisador $Pd_{0,05}/NaY$ (**Figura 51**), pode ser visualizado os picos característicos da zeólita NaY (arquivo de dados JCPDS 043-0168) e os picos de difração ($2\theta = 33, 34, 42, 55, 60$ e 71°) são característicos do óxido de paládio (PdO) com sistema cúbico tetragonal (arquivo de dados JCPDS 043-1024).

O catalisador $Pd_{0,05}/HY$ (**Figura 52**), apresenta os picos característicos da zeólita HY ($2\theta = 5, 10, 11, 15, 18, 21, 30$ e 31°) (arquivo de dados JCPDS 075-1860). Os picos ($2\theta = 33, 41, 54, 60, 61$ e 71°) são característicos do óxido de paládio (PdO) com sistema cúbico tetragonal (arquivo de dados JCPDS 041-1107).

Através dos cálculos pela equação de Scherrer, os catalisadores apresentaram tamanhos de cristalitos de Pd entre 10 e 40 nm (**Tabela 14**).

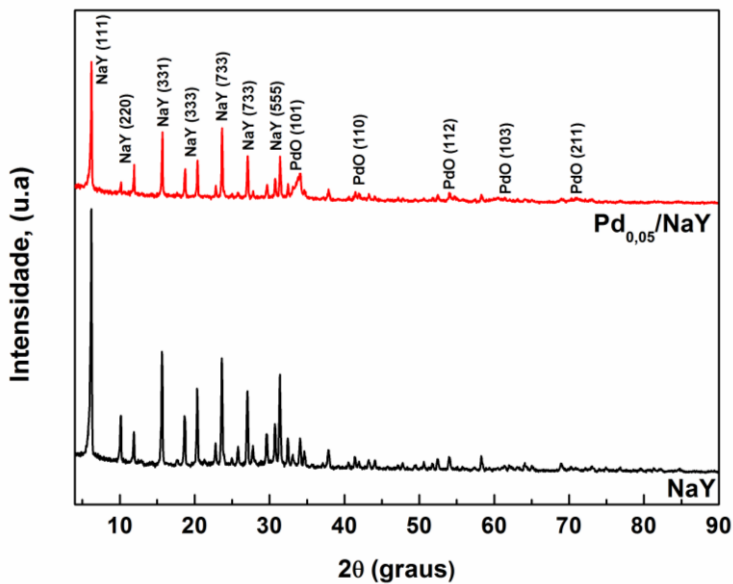


Figura 51. Difratogramas de raios x dos catalisadores $\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$.

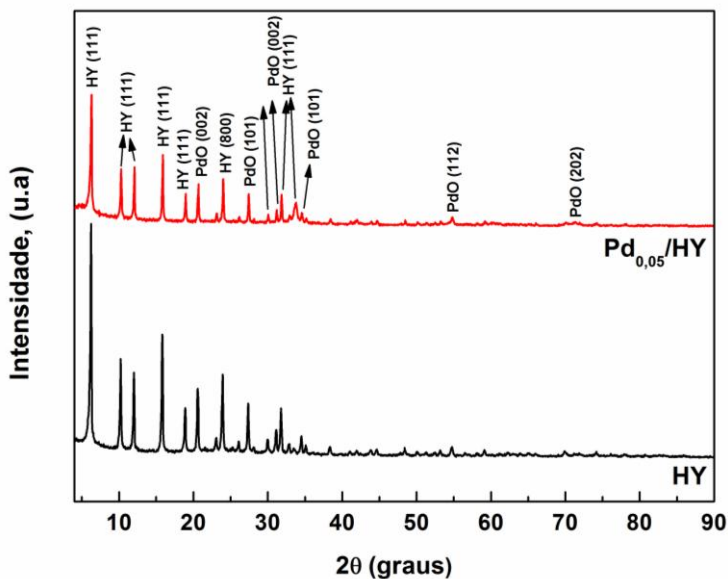


Figura 52. Difratogramas de raios x dos catalisadores $\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$.

O difratograma de raios x para o catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é apresentado na **Figura 53**. Os picos de difração ($2\theta = 46$ e 68°) são característicos do óxido de alumínio (Al_2O_3) com sistema romboédrico (arquivo de dados JCPDS 046-1131). Os picos em $2\theta = 33, 39, 60$ e 85° são atribuídos a reflexões relacionadas com a fase de PdO (arquivo de dados JCPDS 041-1107).

Através dos cálculos pela equação de Scherrer, o catalisador apresenta tamanho de cristalitos de paládio menor que 8 nm (**Tabela 14**).

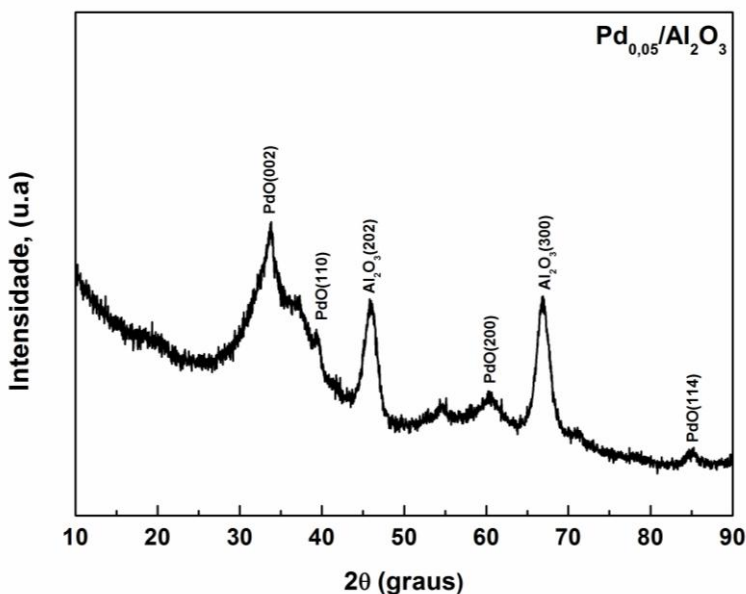


Figura 53. Difratogramas de raios x dos catalisadores $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

- *Estado de oxidação e energias de ligação dos catalisadores*

A **Figura 54** apresenta os espectros de SPX para os catalisadores de paládio e a **Tabela 15** mostra os valores de energia de ligação dos elétrons.

A presença dos picos em 287 e 342 eV podem ser atribuídos a presença de $\text{Pd}3d_{5/2}$, caracterizando a presença de Pd^{+1} nos três catalisadores (Beche, Charvin *et al.*, 2008; Beche, Peraudeau *et al.*, 2012).

Para o catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a composição de paládio na superfície do catalisador é de 1,24%, para $\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$ é de 1,58 e para $\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$ é de 1,49%.

O pico em 573 eV é característicos do O_{1s} . Os picos em 81,5, 108 e 158 eV são característicos do elétron $\text{Al}2p_{1/2}$ (Bond e Tahir, 1991; Sinquin, Petit *et al.*, 2001; Wang e Madix, 2001).

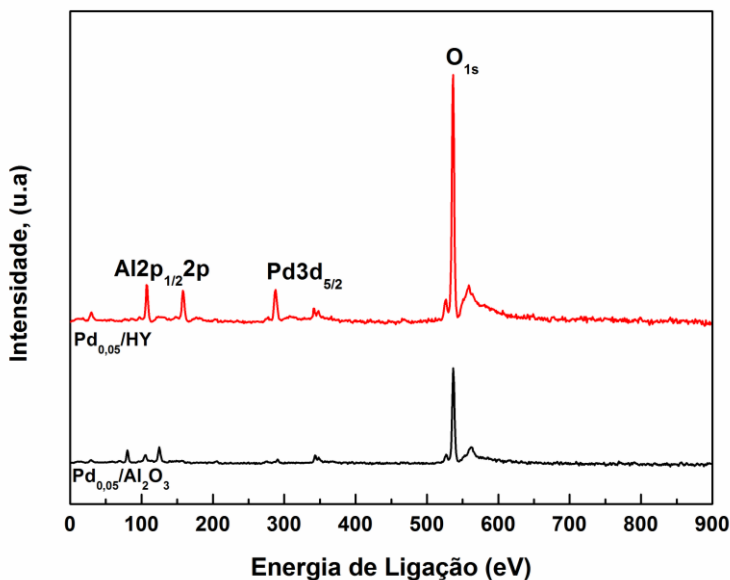


Figura 54. Espectros de SPX dos catalisadores de paládio.

- *Composição química semi-quantitativa e morfologia dos catalisadores*

A **Figura 55** (A-F) apresenta a morfologia dos catalisadores de paládio através das imagens de MEV.

Em todos os catalisadores, independente do suporte catalítico, não foi observado mudanças significativas na morfologia superficial dos catalisadores com a adição do paládio.

Podem ser observados que a superfície dos catalisadores é formada por pequenos aglomerados de partículas com formatos irregulares.

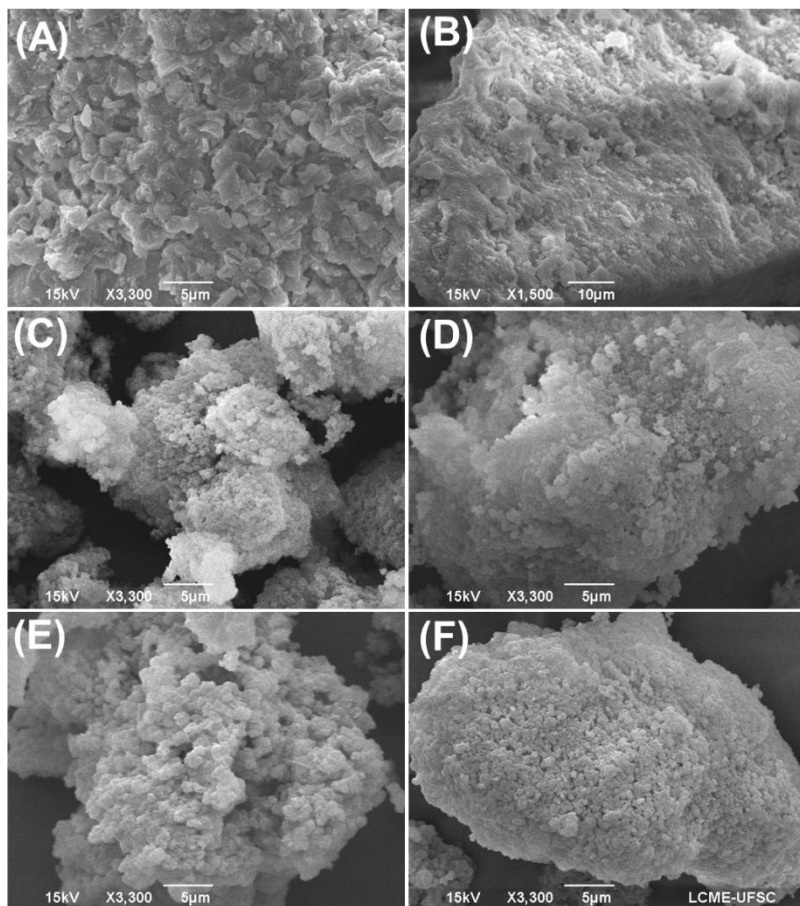


Figura 55. Imagens de MEV: (A) Al₂O₃; (B) Pd_{0,05}/Al₂O₃; (C) HY; (D) Pd_{0,05}/HY; (E) NaY; (F) Pd_{0,05}/NaY.

A **Figura 56** apresenta as imagens de TEM, onde foi possível observar a forma das partículas de paládio para cada catalisador.

O catalisador **Pd_{0,05}/Al₂O₃** apresentou partículas bem mais aglomeradas e formatos poligonais. Os catalisadores suportados nas zeólitas HY e NaY, apresentaram formatos irregulares, mas com partículas um pouco mais definidas.

O tamanho médio das partículas de paládio foi obtido através da distribuição de Gauss (**Figura 56** (C, F e I)) para os catalisadores com 5% de paládio e os resultados são apresentadas na **Tabela 14**.

O tamanho médio das partículas para o catalisador Pd_{0,05}/Al₂O₃ é de 72 nm e com dispersão metálica de paládio na superfície do catalisador de 1,56%. Para o catalisador Pd_{0,05}/HY o tamanho médio de partículas é de 117 nm e 0,96% de dispersão metálica e para o catalisador Pd_{0,05}/NaY o tamanho médio de partículas é de 88 nm e 1,28% de dispersão metálica.

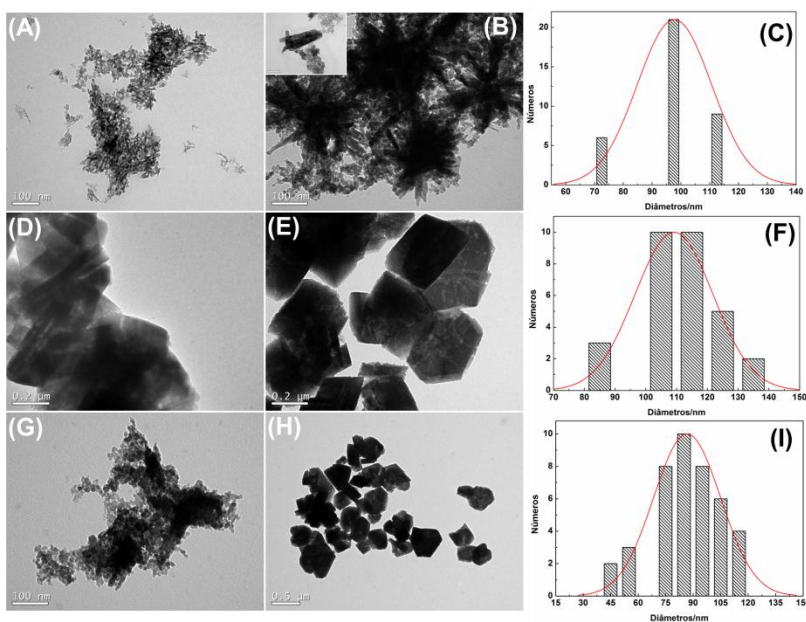


Figura 56. Imagens de TEM e distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores paládio: (A) Al₂O₃; (B) e (C) Pd_{0,05}/Al₂O₃; (D) HY; (E) e (F) Pd_{0,05}/HY; (G) NaY; (H) e (I) Pd_{0,05}/NaY.

- ***Propriedades ácidas e básicas dos catalisadores***

As características ácidas e básicas dos catalisadores foram determinadas por TPD-CO₂ e TPD-NH₃.

Avaliar a contribuição percentual de sítios ácidos e básicos nos catalisadores torna-se importante na avaliação dos produtos reacionais

provenientes das reações de transformação química de monoterpenos, pois catalisadores ácidos e básicos apresentam diferentes seletividades para determinados produtos reacionais.

A acidez e basicidade dos catalisadores é um dos fatores importantes nesse estudo. Por isso a necessidade dessa análise nesta etapa do trabalho e a utilização de uma zeólita com caráter ácido (HY), uma básica (NaY) e a alumina (Al_2O_3) com caráter anfótero.

A utilização dos catalisadores de cobre e cobalto teve como objetivo avaliar se os catalisadores com maior desempenho catalítico na oxidação de BTX, também apresentam elevado desempenho catalítico nas reações com monoterpenos.

As características básicas dos catalisadores foram determinadas a partir de TPD- CO_2 . Em temperaturas baixas, ocorre a dessorção do CO_2 , a partir dos sítios básicos mais fracos e à medida que a temperatura aumenta a dessorção se dá a partir dos sítios básicos mais fortes.

As características básicas dos catalisadores foram determinadas a partir de TPD- NH_3 . A interação da amônia, bem como do CO_2 não ocorre de forma específica e, portanto, não é possível diferenciar sítios ácidos e básicos de Lewis e Bronsted-Lowry.

Na **Tabela 15** são apresentados os valores da densidade dos sítios ácidos e básicos dos catalisadores. A densidade foi obtida pela razão da quantidade total de CO_2 ou NH_3 em $\mu\text{mol/g}$ pela área superficial do catalisador. As curvas do TPD de CO_2 ou NH_3 são apresentadas nos Anexos de **A1-A6**.

Pode ser observado que conforme se esperava, ao comparar as zeólitas HY e NaY, os catalisadores suportados em HY apresentaram a maior densidade total de sítios ácidos e os catalisadores suportados em NaY apresentou a maior densidade de sítios básicos.

Ao comparar os catalisadores suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 - CeO_2 , foi possível observar que o catalisador de $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou a maior densidade de sítios ácidos e básicos, seguido do catalisador $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 . Esse fato pode ser atribuído ao caráter anfótero da Al_2O_3 .

Observa-se que os suportes puros sem a presença de metal apresentam uma maior contribuição de sítios de basicidade de força fraca e média. Na presença da espécie metálica, pode ser observado um aumento na densidade de sítios de força forte para os catalisadores suportados em HY e NaY. O catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi o que apresentou a maior densidade de sítios ácidos de força forte.

Tabela 15. TPD-CO₂ e TPD-NH₃ para os catalisadores de paládio, cobre e cobalto.

Catalisador	TPD-CO ₂			
	Sítios Fracos	Sítios Médios	Sítios Fortes	Total de Sítios Básicos
$\mu\text{ mol/m}^2$				
Al ₂ O ₃	0,61	0,30	0,25	1,16
HY	1,00	0,09	0,10	1,19
NaY	0,80	0,90	0,20	1,90
Pd _{0,05} /Al ₂ O ₃	1,13	4,77	0,99	6,89
Pd _{0,05} /HY	0,07	0,05	0,13	0,25
Pd _{0,05} /NaY	0,07	0,57	0,28	0,92
Cu _{0,1} /SiO ₂	0,07	0,03	0,07	0,17
Co _{0,2} / Al ₂ O ₃ -CeO ₂	0,61	0,26	0,11	0,98

Catalisador	TPD-NH ₃			
	Sítios Fracos	Sítios Médios	Sítios Fortes	Total de Sítios Ácidos
Al ₂ O ₃	0,59	0,29	0,12	1,00
HY	0,90	0,70	0,35	1,95
NaY	1,19	0,10	0,12	1,41
Pd _{0,05} /Al ₂ O ₃	8,28	0,91	9,32	18,51
Pd _{0,05} /HY	0,71	2,09	0,14	2,94
Pd _{0,05} /NaY	0,99	0,07	0,15	1,21
Cu _{0,1} /SiO ₂	0,05	0,02	0,06	0,13
Co _{0,2} / Al ₂ O ₃ -CeO ₂	0,49	0,09	0,02	0,60

Dessa forma, os catalisadores com a presença da espécie metálica apresentam da maior para menor contribuição de sítios básicos na seguinte ordem: Pd_{0,05}/Al₂O₃ > Co_{0,2}/ Al₂O₃-CeO₂ > Pd_{0,05}/NaY > Pd_{0,05}/HY > Cu_{0,1}/SiO₂.

Os catalisadores com a presença da espécie metálica apresentam da maior para menor contribuição de sítios ácidos na seguinte ordem: Pd_{0,05}/Al₂O₃ > Pd_{0,05}/HY > Pd_{0,05}/NaY > Co_{0,2}/ Al₂O₃-CeO₂ > Cu_{0,1}/SiO₂.

4.2.2 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

A catálise tem sido essencial para o desenvolvimento da indústria química com mais de 80% dos produtos químicos

manufaturados obtidos mediante processos que requerem o uso de um catalisador. O uso de catalisadores permite que reações termodinamicamente favoráveis possam ocorrer em tempo reduzido, temperaturas baixas e pressões reduzidas. Outro aspecto atrativo da catálise, se não o mais importante, é a excelente economia, pois os catalisadores permitem diminuir ou até mesmo eliminar a formação de produtos indesejados aumentando a seletividade das reações.

4.2.3 LIMONENO

O limoneno na presença dos catalisadores heterogêneos passou por várias transformações que resultaram em um grande número de produtos.

O objetivo deste estudo concentra-se na utilização dos catalisadores heterogêneos para a obtenção de epóxidos do limoneno e α -pineno.

A **Figura 57** mostra um esquema no qual estão representados os principais produtos obtidos nas reações realizadas.

É possível verificar através dos resultados obtidos que todos os catalisadores utilizados com exceção da Al_2O_3 promoveram à formação de epóxidos.

Também é possível observar através da **Tabela 16**, que a atividade catalítica foi significativa, principalmente com a utilização dos catalisadores de paládio nos três diferentes suportes catalíticos utilizados (Al_2O_3 , HY e NaY) sendo a conversão do limoneno superior a 80% com a utilização desses catalisadores.

A seletividade para a formação de epóxidos com a utilização dos catalisadores de paládio ficou entre 30 e 69%. Esse resultado foi de encontro com os objetivos do trabalho com o intuito de obter significativas seletividades para epóxidos. Além disso, vale ressaltar a formação de álcoois e isômeros que também foram significativas.

Para o catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a seletividade para álcoois foi maior, chegando a atingir 41% em cinco horas de reação e a seletividade máxima obtida para isômeros foi de 29% como o suporte catalítico NaY.

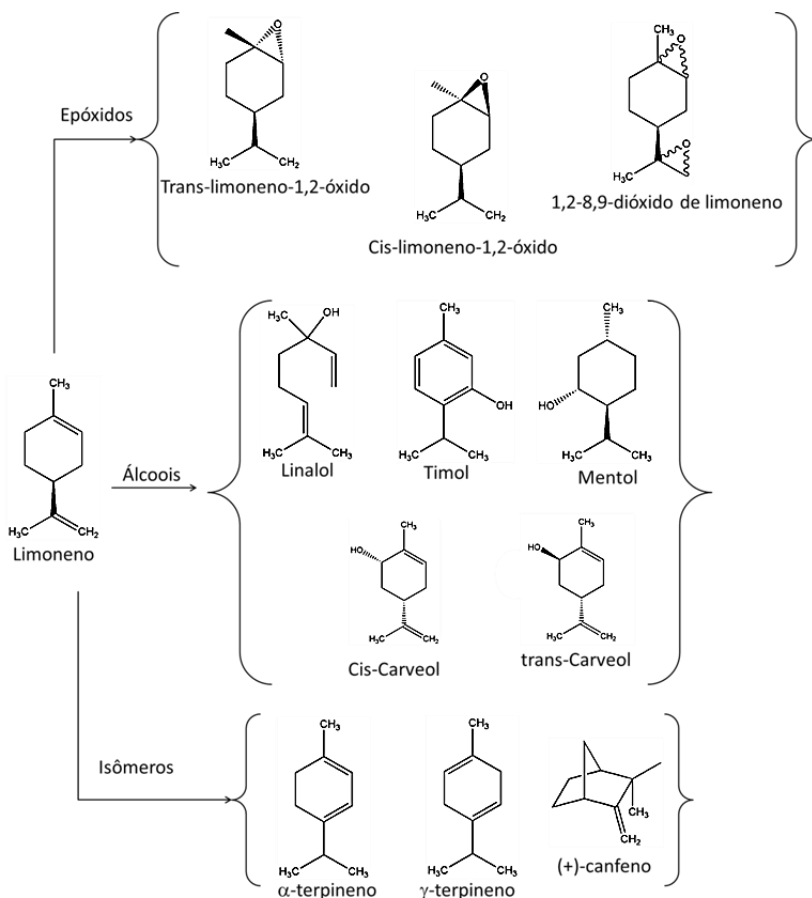


Figura 57. Representação esquemática dos produtos obtidos nas reações com limoneno.

De acordo com a **Tabela 17**, os resultados apresentados foram significativos, uma vez que trabalhos já relatados na literatura com outros sistemas catalíticos apresentam a formação de uma complexa mistura de produtos minoritários (Holderich, Roseler *et al.*, 1997; Flores-Moreno, Baraket *et al.*, 2001; Alaerts, Seguin *et al.*, 2006).

A maior seletividade para epóxidos e para álcoois são resultados promissores, uma vez que os catalisadores de paládio demonstraram-se altamente seletivos para reações de epoxidação em comparação com os catalisadores de cobalto e cobre (**Tabela 16**).

Tabela 16. Porcentagens de conversão e seletividade das reações com limoneno.

	Tempo (horas)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Epóxidos	Álcoois	Isômeros
Al_2O_3	3	43	-	20	23
HY	3	67	11	22	28
NaY	3	70	10	17	29
$\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3	87	30	40	17
$\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5	91	31	41	19
$\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$	3	90	55	13	22
$\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$	5	95	58	14	23
$\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$	3	93	67	8	18
$\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$	5	98	69	9	20
$\text{Cu}_{0,1}/\text{SiO}_2$	3	46	15	12	19
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	3	53	8	28	17

Os catalisadores $\text{Cu}_{0,1}/\text{SiO}_2$ e $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ que foram catalisadores eficientes na oxidação catalítica total de BTX, sendo dois dos catalisadores com maiores atividades catalíticas, apresentaram conversões de limoneno abaixo de 53 % e seletividades para epóxidos abaixo de 15%. Isso demonstra que os mesmos catalisadores utilizados para oxidação total de BTX com atividades catalíticas superiores, não são tão eficientes para reações de epoxidação de moterpenos.

Os catalisadores suportados em paládio foram os que apresentaram maiores conversões de limoneno e seletividades para epóxidos. Sendo que o catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou as menores porcentagens de conversão mesmo em 5 horas de reação quando comparado com os catalisadores $\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$ e $\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$ com 3 horas de reação.

Os catalisadores mais eficientes para a epoxidação, foram os catalisadores de paládio suportados em zeólitas. Isso pode estar relacionado ao fato da presença de um metal nobre (Pd), uma vez que os catalisadores com óxidos de metais de transição não foram tão eficientes. Também ao fato dos catalisadores suportados em zeólitas,

apresentarem maior área superficial específica. Além de serem materiais porosos, constituídos por átomos de silício e alumínio, o que explica o fato de o catalisador Pd_{0,05}/Al₂O₃ apresentar atividade catalítica inferior.

A estrutura microporosa das zeólitas, confere uma superfície interna muito grande, quando comparada a superfície externa, permitindo transferência de matéria entre os espaços intracristalinos e as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades das zeólitas e isso torna-se favorável as reações de epoxidação.

Tabela 17. Porcentagem dos produtos formados nas reações de 3 horas com limoneno e os respectivos índices de Kovats.

Produtos Formados	Índice de Retenção de Kovats (IK)	Catalisadores							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		Produtos Formados (%) em relação à % de conversão							
Trans-limoneno-1,2-óxido	1120	-	5	4	8	15	18	-	3
Cis-limoneno-1,2-óxido	1116	-	2	4	9	14	17	-	5
1,2-8,9-dióxido de limoneno	1294	-	4	2	13	26	32	15	-
Linalol	1092	12	12	9	24	-	-	-	7
trans-Carveol	1168	4	9	5	12	5	8	-	-
Timol	1287	4	7	4	4	8	-	3	9
α-terpineno	1010	9	11	15	8	9	-	3	4
γ-terpineno	1060	12	13	13	9	12	14	4	4
(+)-canfeno	1077	-	3	2	-	1	4	12	9
Cis-Carveol	1230	-	-	-	-	-	-	9	-
Mentol	1173	-	-	-	-	-	-	-	12

1=Al₂O₃; 2=HY; 3=NaY; 4=Pd_{0,05}/Al₂O₃; 5=Pd_{0,05}/HY; 6= Pd_{0,05}/NaY;
7=Cu_{0,1}/SiO₂; 8 =Co_{0,2}/ Al₂O₃-CeO₂.

As reações realizadas em 3 e 5 horas, tiveram como objetivo, verificar se o tempo da reação influenciaria de forma significativa na conversão e seletividades reacionais. No entanto, não foi observado aumento significativo na conversão do limoneno. Para a reação de 5

horas, as porcentagens de conversão foram superiores em torno de 5% em relação à reação de 3 horas.

De acordo com os resultados mostrados na **Tabela 17**, dentre os epóxidos o composto majoritário obtido foi o diepóxido 1,2-8,9-dióxido de limoneno e dentre os álcoois foi o composto linalol. O canfeno, geraniol e mentol foram os compostos minoritários.

A **Figura 58** representa graficamente os resultados apresentados na **Tabela 16** mostrando o comportamento dos diferentes materiais frente a conversão do limoneno e sua seletividade para epóxidos, álcoois e isômeros.

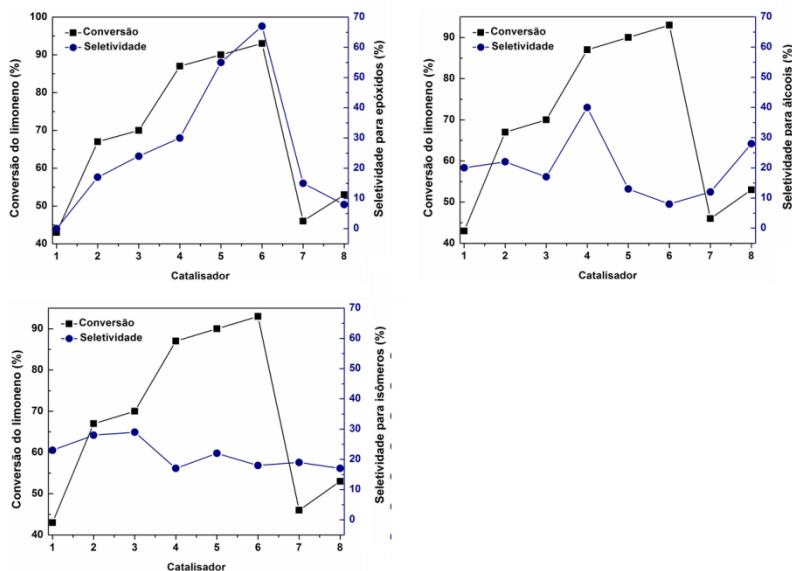


Figura 58. Conversão e seletividades dos produtos formados nas reações com limoneno. 1= Al_2O_3 ; 2=HY; 3=NaY; 4= $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5= $\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$; 6= $\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$; 7= $\text{Cu}_{0,1}/\text{SiO}_2$; 8= $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

4.2.4 ALFA-PINENO

O α -pineno, assim como o limoneno na presença dos catalisadores heterogêneos passou por várias transformações que resultaram em um grande número de produtos.

Nas reações com limoneno os produtos formados foram epóxidos, álcoois e alguns isômeros. Nas reações com o α -pineno, os

produtos formados foram epóxidos, álcoois e cetonas, que são representados na **Figura 59**.

É possível verificar através dos resultados obtidos que com todos os catalisadores utilizados com exceção do suporte Al_2O_3 ocorreram à formação de epóxidos. É importante ressaltar que nas reações como o limoneno o suporte Al_2O_3 também não favoreceu a formação de epóxidos. Dessa forma, podemos concluir que a Al_2O_3 em sua forma “pura” não é eficiente para formação de epóxidos, mas em contrapartida, é seletiva na formação de álcoois, isômeros e cetonas como a cânfora, que é um terpeno muito utilizado em escala industrial para produção de produtos de limpeza e repelentes de insetos, dentre outras aplicações.

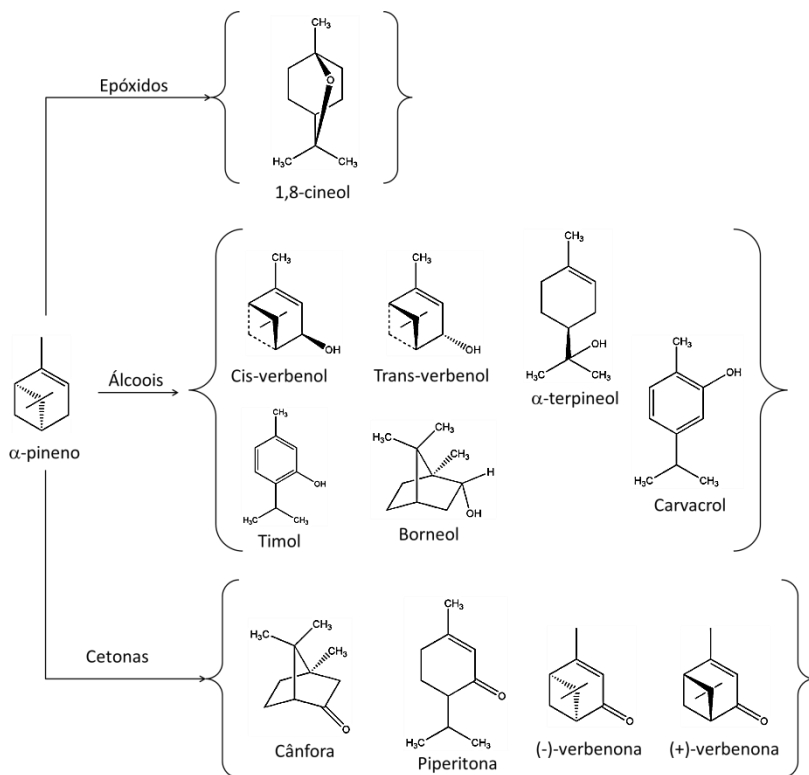


Figura 59. Representação esquemática dos produtos obtidos nas reações com α -pineno.

Assim, como no caso das reações com o limoneno, também é possível observar através da **Tabela 18**, que a atividade catalítica dos

catalisadores foi maior, principalmente com a utilização dos catalisadores de paládio.

Tabela 18. Porcentagens de conversão e seletividade das reações com α -pineno.

	Tempo (horas)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Epóxidos	Álcoois	Cetonas
Al_2O_3	3	39	-	8	31
HY	3	68	10	39	19
NaY	3	95	9	61	34
$\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3	79	13	49	27
$\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5	83	16	50	17
$\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$	3	85	43	42	-
$\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$	5	91	49	42	-
$\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$	3	98	49	48	-
$\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$	5	97	52	45	-
$\text{Cu}_{0,1}/\text{SiO}_2$	3	53	-	39	14
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	3	45	-	27	18

A conversão de α -pineno atingiu 98% com o catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$. A seletividade para a formação de epóxidos com a utilização dos catalisadores de paládio ficou entre 13 e 52%, resultados estes superiores as conversões obtidas nas reações com limoneno.

A utilização apenas dos suportes, como por exemplo, a Al_2O_3 apresentou seletividade majoritária para cetonas, já os materiais HY e NaY apresentaram seletividades majoritárias para álcoois.

O catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou seletividade maior para álcoois do que para epóxidos e cetonas.

Os catalisadores de paládio suportados nas zeólitas HY e NaY, apresentaram seletividades superiores para epóxidos e álcoois, mas não foi observado formação significativa para cetonas.

Os catalisadores de cobalto e cobre que foram utilizados nas reações de oxidação total de BTX, não apresentaram nenhuma formação de epóxidos, mas apresentaram seletividades para álcoois e cetonas em uma proporção aproximada de 2:1 respectivamente.

As reações realizadas em 3 e 5 horas apresentaram um aumento na conversão do α -pineno. Para o catalisador Pd_{0,05}/Al₂O₃ o aumento foi próximo a 3% e para Pd_{0,05}/HY o aumento foi próximo de 5%. Para o catalisador Pd_{0,05}/NaY após 3 horas de reação sua conversão já estava praticamente completa, entretanto sua seletividade em epóxidos apresentou um aumento ligeiramente em reação aos álcoois. Assim, foi possível constatar que o tempo reacional superior a 3 horas não mudou significativamente a conversão e a seletividade do α -pineno.

A **Tabela 19** mostra os produtos identificados e suas respectivas porcentagens para cada catalisador estudado.

Tabela 19. Porcentagem dos produtos formados nas reações de 3 horas com α -pineno e os respectivos índices de Kovats.

Produtos Formados	Índice de Retenção de Kovats (IK)	Catalisadores							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		Produtos Formados (%) em relação a % de conversão							
Verbenona	1204/ 1205	-	14	28	13	-	-	-	-
1,8-cineol	983	-	10	9	3	43	49	-	-
Trans-verbenol	1139	-	10	17	7	12	18	5	8
Cis-verbenol	1142	-	9	15	8	10	15	4	4
Timol	1287	8	5	10	9	-	-	18	-
Carvacrol	1298	-	-	-	8	-	-	6	4
α -terpineol	1188	-	15	19	17	20	-	7	7
Borneol	1168	-	-	-	-	-	-	-	4
Cânfora	1141	16	5	6	8	-	-	14	10
Piperitona	1231	15	-	-	6	-	-	-	8

1=Al₂O₃; 2=HY; 3=NaY; 4=Pd_{0,05}/Al₂O₃; 5=Pd_{0,05}/HY; 6= Pd_{0,05}/NaY;
7=Cu_{0,1}/SiO₂; 8 =Co_{0,2}/ Al₂O₃-CeO₂.

O único epóxido obtido foi o 1,8-cineol mas com alta seletividade, sendo 43 e 49% para os catalisadores Pd_{0,05}/HY e

$\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$ e dentre os álcoois o composto majoritário foi o verbenol. Praticamente todos os catalisadores apresentaram seletividade superior para a *cis* e *trans*-verbenol com exceção dos catalisadores de cobre e colbalto. O α -terpineol foi também um produto com seletividade maior principalmente com os catalisadores de paládio. Chama a atenção o fato de não se obter quantidade apreciável de α -terpineol com dois materiais: Al_2O_3 e o $\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$, materiais estes considerados anfóteros e com caráter básico, respectivamente.

Para os materiais a base de cobre e cobalto e também a Al_2O_3 foi significativa à presença de cânfora e piperitona.

A **Figura 60** representa graficamente os resultados apresentados na **Tabela 18** mostrando o comportamento dos diferentes materiais frente a conversão do α -pineno e sua seletividade para epóxidos, álcoois e cetonas.

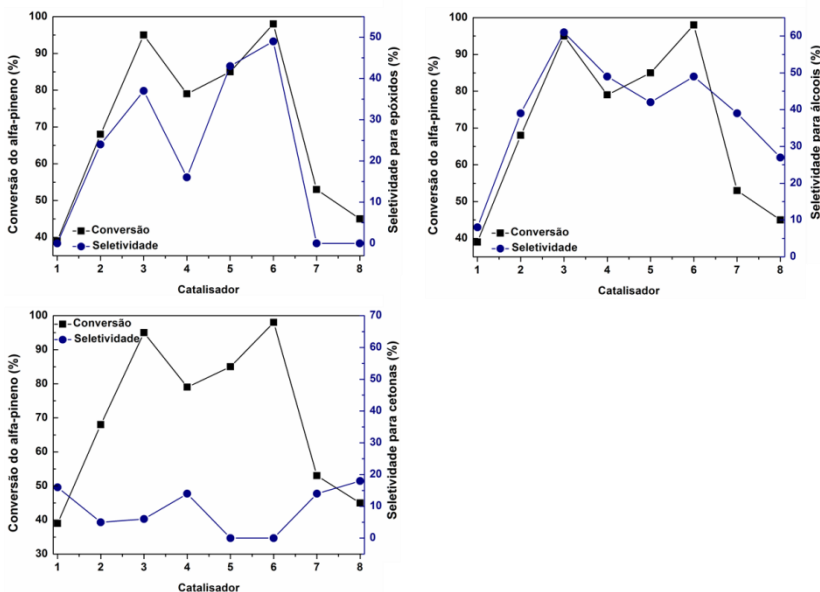


Figura 60. Conversão e seletividade dos produtos formados nas reações com α -pineno. 1= Al_2O_3 ; 2=HY; 3=NaY; 4= $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5= $\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$; 6= $\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$; 7= $\text{Cu}_{0,1}/\text{SiO}_2$; 8 = $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

A partir das observações dos dados obtidos para a obtenção dos epóxidos tanto do limoneno quanto do α -pineno pode se inferir serem

decorrentes de uma reação de oxidação alílica ou adição 1,2 à dupla ligação.

A oxidação alílica é um processo radicalar e são mais frequentes quando estão presentes espécies metálicas, como o metal paládio em seu estado de oxidação elevado (Sheldon, 1983). Isto explica o fato de catalisadores sem a presença de paládio apresentarem baixa conversão a epóxidos.

Na epoxidação, o processo de transferência de oxigênio do oxidante (H_2O_2) para o limoneno pode ocorrer via uma espécie peroxo-metálica. Nesta categoria de reações, as espécies oxidantes ativas são peroxos, gerados a partir da reação dos metais com o peróxido de hidrogênio (Sheldon, 1983).

Outros produtos decorrentes da oxidação como os álcoois podem ser formados pela quebra homolítica de espécies X-OOH, que são responsáveis pela epoxidação, gerando radicais hidroxilas capazes de oxidar ligações C-H levando a formação de álcoois (Mandelli, Do Amaral *et al.*, 2009).

Em trabalhos realizados por Mandelli *et al.*, 2009 com a utilização de sistemas que apresentam algumas características (tais como, utilização de catalisadores e metálicos e como oxidante o H_2O_2) semelhantes ao presente trabalho, foi observado comportamento semelhante (Mandelli, Do Amaral *et al.*, 2009).

Isso sugere que a caráter ácido-base dos catalisadores pode influenciar na seletividade dos produtos reacionais de interesse e que os produtos finais obtidos foram consequência de um rearranjo dos produtos intermediários até a obtenção dos produtos finais.

Isso sugere para trabalhos futuros, aperfeiçoar as condições e tempos reacionais e selecionar o catalisador de acordo com o produto de interesse (epóxido, álcool, cetonas e etc.) evitando uma formação de complexa mistura de produtos minoritários, buscando-se cada vez mais condições catalíticas mais seletivas.

4.2.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os catalisadores preparados e caracterizados nessa seção mostraram-se eficientes em reações de transformação química de monoterpenos. Os resultados foram de encontro com os resultados esperados pelo propósito inicial do trabalho, ou seja, que apresentassem seletividade para epóxidos.

Como esperado os catalisadores de paládio foram os mais eficientes tanto na conversão do substrato natural, assim como na seletividade para epóxidos. A utilização de zeólitas como suportes catalíticos, mostrou-se eficiente e seletivo para epóxidos provenientes de monoterpenos (limoneno e α -pineno).

Nas reações como limoneno, os catalisadores de paládio atingiram conversões na faixa de 87-93% e seletividades para epóxidos na faixa de 30 a 67%.

Nas reações com α -pineno, os catalisadores de paládio atingiram conversões na faixa de 79-98% de conversão e seletividade para epóxidos na faixa de 13-52%.

Também, pode-se concluir que materiais como, Al_2O_3 , HY e NaY apresentaram baixa atividade catalítica para conversão em epóxidos tanto nas reações com limoneno quanto nas reações com α -pineno.

5. CONCLUSÃO FINAL

• Oxidação Catalítica Total de BTX

Os resultados de DRX mostraram que os suportes catalíticos, como a sílica apresentaram estruturas amorfas, a alumina, estrutura semi-cristalina e óxido de cério possui sua estrutura cristalina. A determinação do tamanho dos cristalitos dos respectivos óxidos em cada catalisador foi determinado por Scherrer e pode-se concluir que a medida que o teor metálico aumentou o tamanho dos cristalitos também aumentou com exceção do Ce/Al₂O₃.

O tamanho médio de partículas metálicas determinadas por HRTEM, também apresentou aumento no tamanho médio das partículas à medida que o teor metálico foi elevado.

Através das análises de MEV foi possível constatar em geral que a superfície dos catalisadores foi homogênea para cada catalisador e alguns catalisadores apresentaram pequenas formações de aglomerados.

Através das análises de SPX, foram identificados separadamente para cada um dos diferentes catalisadores os seguintes metais com seus respectivos estados de oxidação: Si⁺⁴; Cu⁺¹; Co⁺²; Cu⁺²; Ce⁺³; Ce⁺⁴ e Pd⁺¹.

Em relação aos testes catalíticos com BTX, os catalisadores mostraram-se eficientes na oxidação total de BTX (benzeno, tolueno e *o*-xileno). Os produtos reacionais foram apenas CO₂ e H₂O.

Os catalisadores Co_{0,2}/Al₂O₃-CeO₂ e Cu_{0,1}/SiO₂ foram mais eficientes ultrapassando 90% de conversão de benzeno a 400°C.

Para os catalisadores de Cu/SiO₂, foi observado que o aumento do teor metálico não foi favorável a conversão de BTX. Com exceção do catalisador Cu/SiO₂, para os demais catalisadores, o enriquecimento da espécie metálica na superfície contribuiu para a obtenção de conversões maiores, devido a um maior número de sítios ativos disponíveis para as reações.

A presença do óxido de cério no catalisador Co/Al₂O₃-CeO₂ mostrou-se eficiente na capacidade de fornecer oxigênio para a espécie metálica presente no catalisador, o qual mantém o seu estado de valência mais elevado. Tal fato pode ser resultante do incremento potencial redox desse material resultando em atividades catalíticas superiores.

As reações de longa duração mostraram excelente estabilidade dos materiais sem perda significativa da atividade catalítica.

- **Transformação química de monoterpenos (limoneno e α -pineno)**

Os catalisadores mostraram-se eficientes em reações de transformação química de monoterpenos, apresentando seletividade para epóxidos.

Como esperado os catalisadores de paládio foram os mais eficientes tanto na conversão do substrato natural, assim como na seletividade para epóxidos.

Nas reações como limoneno, os catalisadores de paládio atingiram conversões na faixa de 87-93% e seletividades para epóxidos na faixa de 30 a 67%. Nas reações com α -pineno, os catalisadores de paládio atingiram conversões na faixa de 79-98% de conversão e seletividade para epóxidos na faixa de 13-52%.

Também, pode-se concluir que materiais como, Al_2O_3 , HY e NaY apresentaram baixa atividade catalítica para conversão em epóxidos tanto nas reações com limoneno quanto nas reações com α -pineno.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, Z. et al. Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1445-1454, 2011.
- AGARWAL, S.; SPIVEY, J. Combined Catalytic Removal of So(X)/No(X) from Flue-Gases. **Applied Catalysis a-General**, v. 86, n. 1, p. N5-N6, 1992.
- AGARWAL, S. K.; SPIVEY, J. J.; BUTT, J. B. Deep Oxidation of Hydrocarbons. **Applied Catalysis a-General**, v. 81, n. 2, p. 239-255, 1992.
- AGUERO, F. N. et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnOx/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 91, n. 1-2, p. 108-112, 2009.
- ALAERTS, L. et al. Probing the Lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework [Cu-3(btc)(2)] (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate). **Chemistry-a European Journal**, v. 12, n. 28, p. 7353-7363, 2006.
- ANDREEVA, D. et al. Nanosize gold-ceria catalysts promoted by vanadia for complete benzene oxidation. **Applied Catalysis a-General**, v. 246, n. 1, p. 29-38, 2003.
- ANDREEVA, D. et al. Nanosize gold catalysts promoted by vanadium oxide supported on titania and zirconia for complete benzene oxidation. **Applied Catalysis a-General**, v. 209, n. 1-2, p. 291-300, 2001.
- ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. **Applied Catalysis a-General**, v. 212, n. 1-2, p. 175-187, 2001.
- AREVALO, M. C. et al. Adsorption, oxidation and reduction of crotyl alcohol on platinum - A DEMS and in situ FTIRS study. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 25, p. 5365-5375, 2006.
- ARMOR, J. N. Catalytic Reduction of Nitrogen-Oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen - a Review. **Catalysis Today**, v. 26, n. 2, p. 147-158, 1995a.
- ARMOR, J. N. Catalytic Removal of Nitrogen-Oxides - Where Are the Opportunities. **Catalysis Today**, v. 26, n. 2, p. 99-105, 1995b.
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 3-9, 2011.

AUROUX, A.; GERVASINI, A. Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces. **Adsorption Science & Technology**, v. 21, n. 8, p. 721-737, 2003.

AYAPPA, I. et al. Hypercapnia and ventilatory periodicity in obstructive sleep apnea syndrome. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v. 166, n. 8, p. 1112-1115, 2002.

BARAKAT, T. et al. Pd- and/or Au-Loaded Nb- and V-Doped Macro-Mesoporous TiO₂ Supports as Catalysts for the Total Oxidation of VOCs. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 16, p. 2812-2818, 2012.

BARAKAT, T. et al. Gold catalysts in environmental remediation and water-gas shift technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 371-391, 2013.

BARNARD, J. A.; MITCHELL, D. S. Studies in Catalytic Reactions .2. Oxidation of Some Hydrocarbons over Noble Metal Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 12, n. 4, p. 386-&, 1968a.

BARNARD, J. A.; MITCHELL, D. S. Studies in Catalytic Reactions .I. Theory. **Journal of Catalysis**, v. 12, n. 4, p. 376-&, 1968b.

BARREIRO, E. et al. Dyspnoea at rest and at the end of different exercises in patients with near-fatal asthma. **European Respiratory Journal**, v. 24, n. 2, p. 219-225, 2004.

BARRETO, A. M. F. **Implementação da técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) usando espectrometria de massa quadrupolo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física). Faculdade de Ciências e tecnologia da Universidade de Lisboa, Lisboa.

BECHE, E. et al. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z). **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 3-4, p. 264-267, 2008.

BECHE, E. et al. An XPS investigation of (La₂O₃)_{1-x}(CeO₂)_{2x}(ZrO₂)₂ compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 8, p. 1045-1050, 2012.

BELL, S. G.; SOWDEN, R. J.; WONG, L. L. Engineering the haem monooxygenase cytochrome P450(cam) for monoterpene oxidation. **Chemical Communications**, n. 7, p. 635-636, 2001.

BERGER, K. A. et al. Arc motion and wave propagation in arc chambers with lateral chinks. **Ieee Transactions on Components and Packaging Technologies**, v. 25, n. 3, p. 440-445, 2002.

BERGER, K. I. et al. Postevent ventilation as a function of CO₂ load during respiratory events in obstructive sleep apnea. **Journal of Applied Physiology**, v. 93, n. 3, p. 917-924, 2002.

BIESINGER, M. C. et al. Analysis of mineral surface chemistry in flotation separation using imaging XPS. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 2, p. 152-162, 2007.

BIESINGER, M. C. et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 3, p. 887-898, 2010.

BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis: Principles and applications**. 2 ed. New York: Clarendon Press, 1987.

BOND, G. C.; TAHIR, S. F. Vanadium-Oxide Monolayer Catalysts - Preparation, Characterization and Catalytic Activity. **Applied Catalysis**, v. 71, n. 1, p. 1-31, 1991.

BOROWIECKI, T.; GOLEBIEWSKI, A.; STASINSKA, B. Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons. **Applied Catalysis a-General**, v. 153, n. 1-2, p. 141-156, 1997.

BOTAS, J. A. et al. Kinetic considerations of three-way catalysis in automobile exhaust converters. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 32, n. 4, p. 243-256, 2001.

BOZO, C. et al. Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts. **Catalysis Today**, v. 59, n. 1-2, p. 33-45, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUFFON, R.; SCHUCHARDT, U. Heterogenization of alkene epoxidation catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 3, p. 347-353, 2003.

CALDARELLI, A. et al. The design of a new ZrO₂-supported V/P/O catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride The build-up of the active phase during thermal treatment. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1-4, p. 204-210, 2010.

CAVANI, F. Catalytic selective oxidation faces the sustainability challenge: turning points, objectives reached, old approaches revisited and solutions still requiring further investigation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 9, p. 1175-1183, 2010a.

CAVANI, F. Catalytic selective oxidation The forefront in the challenge for a more sustainable chemical industry. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1-4, p. 8-15, 2010b.

CAVANI, F. et al. Evidence for the presence of alternative mechanisms in the oxidation of cyclohexanone to adipic acid with oxygen, catalysed by Keggin polyoxometalates. **Applied Catalysis a-General**, v. 391, n. 1-2, p. 118-124, 2011.

CAVANI, F. et al. A Rationale of the Baeyer-Villiger Oxidation of Cyclohexanone to epsilon-Caprolactone with Hydrogen Peroxide: Unprecedented Evidence for a Radical Mechanism Controlling Reactivity. **Chemistry-a European Journal**, v. 16, n. 43, p. 12962-12969, 2010.

CENTENO, M. A. et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 234, n. 1-2, p. 65-78, 2002.

CENTI, G.; IAQUANIELLO, G.; PERATHONER, S. Can We Afford to Waste Carbon Dioxide? Carbon Dioxide as a Valuable Source of Carbon for the Production of Light Olefins. **Chemsuschem**, v. 4, n. 9, p. 1265-1273, 2011.

CENTI, G.; MISONO, M. New possibilities and opportunities for basic and applied research on selective oxidation by solid catalysts: an overview. **Catalysis Today**, v. 41, n. 4, p. 287-296, 1998.

CHU, B. W. et al. Effects of two transition metal sulfate salts on secondary organic aerosol formation in toluene/NO (x) photooxidation. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2013.

CIAMBELLI, P. et al. Experimental methods for activity measurements in environmental catalysis. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 347-358, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. 1 ed. São Paulo Editora Moderna, 1981.

CLARKE, C. **Zeolites: Take off for the Tuff Guys**. Industrial Minerals, 1980.

CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**. Washington Bureau of Mines, 1987.

CONSUL, J. M. D. et al. Selective reduction of NO_x by propylene over silver catalyst under oxidative conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 556-562, 2004.

CORDATOS, H. et al. Effect of ceria structure on oxygen migration for Rh/ceria catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 2, p. 785-789, 1996.

CORDATOS, H.; FORD, D.; GORTE, R. J. Simulated annealing study of the structure and reducibility in ceria clusters. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 46, p. 18128-18132, 1996.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373-2419, 1997.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. D. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, v. 16, p. 224-228, 1993.

DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 253, n. 1, p. 135-150, 2003.

DE JONG, K. P. **Synthesis of Solid Catalysts**. 1 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

DE NARDI, I. R. **Degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF)**. 2002. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=10xfHAAACAAJ> >.

DELACOURT, C.; NEWMAN, J. Mathematical Modeling of CO₂ Reduction to CO in Aqueous Electrolytes II. Study of an Electrolysis Cell Making Syngas (CO + H₂) from CO₂ and H₂O Reduction at Room Temperature. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. B1911-B1926, 2010.

DELLA, V. P. et al. Comparative study of silica obtained from acid leaching of rice husk and the silica obtained by thermal treatment of rice husk ash. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006.

DERWENT, R. G. et al. Analysis and Interpretation of Air-Quality Data from an Urban Roadside Location in Central London over the Period from July 1991 to July 1992. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 8, p. 923-946, 1995.

DIJKSMAN, A. et al. Efficient and selective aerobic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones using ruthenium/TEMPO as the catalytic system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 28, p. 6826-6833, 2001.

DMUCHOVSB. et al. A Study of Catalytic Oxidation of Benzene to Maleic Anhydride. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 2, p. 291-&, 1965.

DMUCHOVSB.; FREERKS, M. C.; ZIENTY, F. B. Metal Oxide Activities in Oxidation of Ethylene. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 5, p. 577-&, 1965.

DONG, L. et al. Dispersion behaviors of copper oxide on the mixed "CeO₂ gamma-Al₂O₃" support. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 11, p. 4227-4232, 2001.

DONOHUE, T. J. **Oxidation and Reduction in Organic Synthesis**. New York: Oxford University Press, 2000.

DUETZ, W. A. et al. Biotransformation of limonene by bacteria, fungi, yeasts, and plants. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 61, n. 4, p. 269-277, 2003.

DWYER, F. G. Catalysis for Control of Automotive Emissions. **Catalysis Reviews**, v. 6, n. 2, p. 261-&, 1972.

DWYER, F. G.; MORGAN, C. R. Kinetics of Propylene and Carbon-Monoxide Oxidation over Supported Copper Chromite Catalysts - Effects of Diffusion and Lead Poisoning. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, p. 3-&, 1972.

EDINGTON, J. W. **Practical electron microscopy in materials science**. Eindhoven: N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 1976.

FIERRO, G. et al. Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. **Applied Catalysis a-General**, v. 137, n. 2, p. 327-348, 1996.

FIGUEIREDO, J. L.; ÓRFÃO, J. J. M. **Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos: 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**. São Paulo: São Carlos, 2001. 1-24

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FLORES-MORENO, J. L.; BARAKET, L.; FIGUERAS, F. Isomerisation of alpha-pinene oxide on sulfated oxides. **Catalysis Letters**, v. 77, n. 1-3, p. 113-117, 2001.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3 ed. New York: Prentice Haal, 1999.

FRANCO, M. et al. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. S55-S60, 2012.

GARCIA-MARIN, H. et al. Epoxidation of cyclooctene and cyclohexene with hydrogen peroxide catalyzed by bis[3,5-bis(trifluoromethyl)-diphenyl] diselenide: Recyclable catalyst-containing phases through the use of glycerol-derived solvents. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 334, n. 1-2, p. 83-88, 2011.

GARDNER, T. et al. Ni-substituted Ba-beta-alumina solid oxide catalysts: Structural and performance characteristics during CO₂-CH₄ reforming. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 241, 2011.

GIANNETO, P. **Zeolitas: características, propriedades y aplicaciones industriales: Síntese de Zeolitas**. Editorial Inovación Tecnológica, 1989.

- GIL, S. et al. Alkene epoxidations catalysed by Mo(VI) supported on Merrifield's polymer. **Reactive & Functional Polymers**, v. 42, n. 1, p. 65-72, 1999.
- GLEITER, H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000.
- GONSALVI, L.; ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A. Selective ruthenium-catalyzed oxidation of 1,2:4,5-di-O-isopropylidene-beta-D-fructopyranose and other alcohols with NaOCl. **Organic Letters**, v. 4, n. 10, p. 1659-1661, 2002.
- GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 35, n. 3, p. 293-317, 1997.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.
- GUIDOTTI, M. et al. Epoxidation of methyl oleate with hydrogen peroxide. The use of Ti-containing silica solids as efficient heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 1806-1811, 2011.
- GUIDOTTI, M. et al. Heterogeneous Catalytic Epoxidation: High Limonene Oxide Yields by Surface Silylation of Ti-MCM-41. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 11, p. 1924-1927, 2011.
- GUIDOTTI, M. et al. Titanium-silica catalysts for the production of fully epoxidised fatty acid methyl esters. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1-2, p. 53-56, 2008.
- GUIDOTTI, M. et al. Epoxidation of unsaturated FAMES obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalysts: A comparison between ordered and non-ordered mesoporous materials. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 250, n. 1-2, p. 218-225, 2006.
- GURU, M. M.; ALI, M. A.; PUNNIYAMURTHY, T. Copper(II)-Catalyzed Conversion of Bisaryloxime Ethers to 2-Arylbenzoxazoles via C-H Functionalization/C-N/C-O Bonds Formation. **Organic Letters**, v. 13, n. 5, p. 1194-1197, 2011.
- HIAM, L.; WISE, H.; CHAIKIN, S. Catalytic Oxidation of Hydrocarbons on Platinum. **Journal of Catalysis**, v. 10, n. 3, p. 272-&, 1968.
- HOFMANN, P. **Lecture notes on surface science**. 5 ed. Springer: Arthus, 2005.
- HOLDERICH, W. F. et al. The use of zeolites in the synthesis of fine and intermediate chemicals. **Catalysis Today**, v. 37, n. 4, p. 353-366, 1997.

HOLLEBEN, M. L. A. V.; SCHUCH, C. M. Activating agents of the hydrogen peroxide in the epoxidation of unfunctionalized alkenes. **Química Nova**, v. 20, n. 1, p. 58-71, 1996.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 1, p. 14-25, 1998.

HUA, L.; MA, H. R.; ZHANG, L. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/gamma-Al₂O₃. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 143-149, 2013.

IVANOVA, S.; PETIT, C.; PITCHON, W. Application of alumina supported gold-based catalysts in total oxidation of CO and light hydrocarbons mixture. **Catalysis Today**, v. 113, n. 3-4, p. 182-186, 2006.

IWAHAMA, T.; SAKAGUCHI, S.; ISHII, Y. Production of hydrogen peroxide via aerobic oxidation of alcohols catalyzed by N-hydroxyphthalimide. **Organic Process Research & Development**, v. 4, n. 2, p. 94-97, 2000.

JAHNIG, C. E. History of Catalysis - Development of Fluid Catalytic Cracking. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 183, n. Mar, p. 29-Hist, 1982.

JONES, S. D.; NEAL, L. M.; HAGELIN-WEAVER, H. E. Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 631-642, 2008.

JUNIOR, J. B. P. **Um estudo das propriedades superficiais de MoO₃/VO_x/Nb₂O₅ mediante a reação de decomposição do isopropanol**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena.

JUNIOR, M. R. M. **Biotransformação de terpenos para a produção de compostos de aroma e funcionais**. 2006. Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

JUNKES, J. A. et al. Obtaining amorphous silica from acid-leached, calcined rice husk. **Industrial Ceramics**, v. 26, n. 1, p. 11-15, 2006.

KANEMOTO, S. et al. Transition-Metal Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Means of Me₃sioosime₃. **Tetrahedron Letters**, v. 24, n. 21, p. 2185-2188, 1983.

- KANG, M.; SONG, M. W.; KIM, K. L. Catalytic oxidation of carbon monoxide over CoOx/CeO₂ catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 79, n. 1, p. 3-10, 2003.
- KIM, S. C. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 91, n. 1-3, p. 285-299, 2002.
- KIRCHNEROVA, J.; ALIFANTI, M.; DELMON, B. Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃-CeO₂-Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion. **Applied Catalysis a-General**, v. 231, n. 1-2, p. 65-80, 2002.
- KIRCHNEROVA, J.; KLVANA, D. Design criteria for high-temperature combustion catalysts. **Catalysis Letters**, v. 67, n. 2-4, p. 175-181, 2000.
- KUMAR, N. et al. In Situ FT-IR Study on the Effect of Cobalt Precursors on CO Adsorption Behavior. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 4, p. 990-998, 2011.
- KUMAR, N. et al. Combined in situ XRD and in situ XANES studies on the reduction behavior of a rhenium promoted cobalt catalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 32, p. 14735-14741, 2011.
- KUZNETSOV, M. L. et al. Mechanism of Al³⁺-Catalyzed Oxidations of Hydrocarbons: Dramatic Activation of H₂O₂ toward O-O Homolysis in Complex [Al(H₂O)(4)(OOH(H₂O₂))(2+)] Explains the Formation of HO center dot Radicals. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 9, p. 3996-4005, 2011.
- LAKSHMI, Y. K. et al. Structural, optical and magnetic properties of nanocrystalline Zn_{0.9}Co_{0.1}O-based diluted magnetic semiconductors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2-3, p. 749-755, 2009.
- LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 66, n. 1-2, p. 29-39, 2006.
- LEBEDEVA, N. P.; ROSCA, V.; JANSSEN, G. J. M. CO oxidation and CO₂ reduction on carbon supported PtWO₃ catalyst. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 26, p. 7659-7668, 2010.
- LEFEZ, B. et al. Characterization of cobaltite spinels by reflectance spectroscopy. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1263-1267, 1996.
- LIBERATORI, J. W. C. et al. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 327, n. 2, p. 197-204, 2007.
- LINDMARK-HENRIKSSON, M. et al. Transformation of terpenes using a Picea abies suspension culture. **Journal of Biotechnology**, v. 107, n. 2, p. 173-184, 2004.

LINDSTROM, B.; PETTERSSON, L. J. A brief history of catalysis. **Cattech**, v. 7, n. 4, p. 130-138, 2003.

LIOTTA, L. F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 100, n. 3-4, p. 403-412, 2010.

LIOTTA, L. F. et al. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ and $\text{Co(3)O(4)}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 5, p. 329-336, 2005.

LIOTTA, L. F. et al. Total oxidation of propene at low temperature over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity. **Applied Catalysis a-General**, v. 347, n. 1, p. 81-88, 2008.

LIOTTA, L. F. et al. CoOx catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C₃H₆ in lean conditions. **Applied Catalysis a-General**, v. 245, n. 1, p. 167-177, 2003.

LODZIANA, Z.; NORSKOV, J. K.; STOLTZE, P. The stability of the hydroxylated (0001) surface of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 24, p. 11179-11188, 2003.

LORBER, C. Y.; SMIDT, S. P.; OSBORN, J. A. Selective and environmentally benign aerobic catalytic oxidation of alcohols by a molybdenum-copper system. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 4, p. 655-658, 2000.

LU, Y. et al. A Cobalt(II)-containing Metal-Organic Framework Showing Catalytic Activity in Oxidation Reactions. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, v. 634, n. 12-13, p. 2411-2417, 2008.

LUCIANI, S. et al. The mechanism of surface doping in vanadyl pyrophosphate, catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: The role of Au promoter. **Catalysis Today**, v. 169, n. 1, p. 200-206, 2011.

LUO, J. Y. et al. Mesoporous Co(3)O(4)-CeO(2) and $\text{Pd/Co(3)O(4)-CeO(2)}$ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 310-324, 2008.

MANDELLI, D. et al. Hydrogen Peroxide Oxygenation of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons Catalyzed by Montmorillonite or Aluminum Oxide. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 1-2, p. 235-243, 2009.

MANDELLI, D. et al. Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by $\text{ReO}_4\text{-SiO}_2$ center dot Al_2O_3 and $\text{ReO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 168, n. 1-2, p. 165-171, 2001.

MARCOS, J. et al. Liquid chromatography clean-up method to improve identification of anabolic agents in human urine by gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 522, n. 1, p. 79-88, 2004.

MENEZO, J. C.; RIVIERE, J.; BARBIER, J. Effect of the Doping of a Metal-Oxide by Platinum on Its Oxidizing Properties. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 49, n. 2, p. 293-298, 1993.

MENINI, L. et al. Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpene alkenes under solvent-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 355-364, 2008.

MITROPOULOS, A. C. The Kelvin equation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n. 2, p. 643-648, 2008.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Challenges of Catalysis Acidity in Solids. **Quimica Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MOROOKA, Y.; OZAKI, A. Regularities in Catalytic Properties of Metal Oxides in Propylene Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 116-&, 1966.

MOULDER, J. F. et al. **Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy**. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

MUKHLYONOV, I. et al. **Methods of Studying Catalysts**. Moscow: Mir Publishers, 1976. 298-338

NASKAR, S. et al. Study of copper(II) complexes of two diacetyl monooxime thiosemicarbazones: X-ray crystal structure and magneto-structural correlation of $[\text{Cu}(\text{dmoTSCH})\text{Cl}](2)\text{center dot.H}_2\text{O}$ (dmoTSCH = monoanion of diacetyl monooxime thiosemicarbazone). **Polyhedron**, v. 35, n. 1, p. 77-86, 2012.

NORDIN, E. Z. et al. Secondary organic aerosol formation from idling gasoline passenger vehicle emissions investigated in a smog chamber. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 12, p. 6101-6116, 2013.

OLIVEIRA, N. B. D. Fine chemistry innovation and production. **Quimica Nova**, v. 28, p. S79-S85, 2005.

PEREZ-RAMIREZ, J. et al. Dual-bed catalytic system for $\text{NO}_x\text{-N}_2\text{O}$ removal in the lean-burn de- NO_x HC-SCR. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 221, p. U498-U498, 2001.

PEREZ-RAMIREZ, J. et al. Ex-framework FeZSM-5: An efficient catalyst for the removal and reutilization of N₂O. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 221, p. U502-U502, 2001.

PETERSON, K. P.; LAROCK, R. C. Palladium-catalyzed oxidation of primary and secondary allylic and benzylic alcohols. **Journal of Organic Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 3185-3189, 1998.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Application and chemical modification of silica-gel obtained from sand. **Quimica Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

PROGRAMME, U. N. E. et al. **Environmental Health Criteria: Xylenes**. Geneva: International Programme on Chemical Safety, 1997.

PROGRAMME, U. N. E. et al. **Environmental health criteria: Benzene**. Geneva: World Health Organization, 1993.

PROGRAMME, U. N. E. et al. **Environmental Health Criteria: Toluene**. Geneva: International Programme on Chemical Safety, 1985.

PUNNIYAMURTHY, T.; VELUSAMY, S.; IQBAL, J. Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 6, p. 2329-2363, 2005.

PUTNA, E. S. et al. Ceria films on zirconia substrates: models for understanding oxygen-storage properties. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 343-352, 1999.

RAHNER, N. et al. Neurofilament L gene is not a genetic factor of sporadic and familial Parkinson's disease. **Brain Research**, v. 951, n. 1, p. 82-86, 2002.

RANGEL, M. D.; CARVALHO, M. F. A. Impact of automotive catalysts in the control of air quality. **Quimica Nova**, v. 26, n. 2, p. 265-277, 2003.

ROBERTS, M. W. Chemisorption and Reaction Pathways at Metal-Surfaces - the Role of Surface Oxygen. **Chemical Society Reviews**, v. 18, n. 4, p. 451-475, 1989.

ROCHA, K. A. D. S. **Utilização do heteropolíácido H₃PW₁₂O₄₀ como catalisador em processos de valorização de compostos terpênicos**. 2008. Tese de Doutorado. Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SAEED, M.; ILYAS, M. Oxidative removal of phenol from water catalyzed by nickel hydroxide. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 129, p. 247-254, 2013.

SALIM, M. A.; KHAWAJA, E. E. X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Study of Sodium Germanate Glass Containing Cobalt Oxide. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 151, n. 1-2, p. 71-80, 1992.

SCHEINERT, S. et al. Organic [6,6]-phenyl-C-61-butyric-acid-methyl-ester field effect transistors: Analysis of the contact properties by combined photoemission spectroscopy and electrical measurements. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 17, 2013.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2011.

SEPULVEDA, J.; TEIXEIRA, S.; SCHUCHARDT, U. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. **Applied Catalysis a-General**, v. 318, p. 213-217, 2007.

SETIABUDI, A. et al. CeO₂ catalysed soot oxidation - The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 51, n. 1, p. 9-19, 2004.

SHARMA, S. et al. Hydrocarbon oxidation and three-way catalytic activity on a single step directly coated cordierite monolith: High catalytic activity of Ce_{0.98}Pd_{0.02}O₂-delta. **Applied Catalysis a-General**, v. 337, n. 2, p. 130-137, 2008.

SHARPLESS, K. B. V., T.R. **Aldrichim. Acta**, 1979.

SHELDON, R. A. New Catalytic Methods for Selective Oxidation. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 20, n. 1, p. 1-26, 1983.

SHELDON, R. A. et al. Green, catalytic oxidations of alcohols. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 774-781, 2002.

SHELDON, R. A.; KOCHI, J. K. **Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds**. New York: Academic Press, 1981.

SINHA, A. S. K.; SHANKAR, V. Low-Temperature Catalysts for Total Oxidation of N-Hexane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 6, p. 1061-1065, 1993.

SINQUIN, G. et al. Study of the formation of LaMO₃ (M = Co, Mn) perovskites by propionates precursors: application to the catalytic destruction of chlorinated VOCs. **Catalysis Today**, v. 70, n. 1-3, p. 183-196, 2001.

SOLSONA, B. et al. Total oxidation of VOCs on Au nanoparticles anchored on Co doped mesoporous UVM-7 silica. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 391-400, 2012.

SOMORJAI, G. A. The Catalytic-Hydrogenation of Carbon-Monoxide - the Formation of C1 Hydrocarbons. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 23, n. 1-2, p. 189-202, 1981a.

SOMORJAI, G. A. The Structures and Selective Catalysis of Hydrocarbons on Platinum Crystal-Surfaces. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 181, n. Mar, p. 44-Coll, 1981b.

SONG, H.; OZKAN, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. **Journal of Catalysis**, v. 261, n. 1, p. 66-74, 2009.

SPRAGUE, D. L. et al. Telomerase activation in cervical keratinocytes containing stably replicating human papillomavirus type 16 episomes. **Virology**, v. 301, n. 2, p. 247-254, 2002.

SURESH, G.; SARAVANAN, P.; BABU, D. R. Effect of annealing on phase composition, structural and magnetic properties of Sm-Co based nanomagnetic material synthesized by sol-gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 13, p. 2158-2162, 2012.

TEN BRINK, G. J.; ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A. Catalytic conversions in water. Part 21: Mechanistic investigations on the palladium-catalysed aerobic oxidation of alcohols in water. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 344, n. 3-4, p. 355-369, 2002.

TEN BRINK, G. J. et al. Selenium catalysed oxidations with aqueous hydrogen peroxide. Part 3: Oxidation of carbonyl compounds under mono/bi/triphasic conditions. **Tetrahedron**, v. 58, n. 20, p. 3977-3983, 2002.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**. New York: Basel, 1996.

TIAN, Z. Y. et al. Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 117, p. 125-134, 2012.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1-3, p. 86-90, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L. et al. Degradation of BTXs by advanced oxidative processes. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

TODOROVA, S. et al. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ Catalysts for n-Hexane and CO Oxidation. **Catalysis Letters**, v. 129, n. 1-2, p. 149-155, 2009.

TODOROVA, S. et al. Complete n-hexane oxidation over supported Mn-Co catalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 94, n. 1-2, p. 46-54, 2010.

TODOROVA, S. et al. Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 413, p. 43-51, 2012.

TOMISHIGE, K.; CHEN, Y. G.; FUJIMOTO, K. Studies on carbon deposition in CO₂ reforming of CH₄ over nickel-magnesia solid solution catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 181, n. 1, p. 91-103, 1999.

TRIMM, D. L. **Design of Industrial Catalysts**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.

VAN DER WERF, M. J.; SWARTS, H. J.; DE BONT, J. A. M. Rhodococcus erythropolis DCL14 contains a novel degradation pathway for limonene. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 5, p. 2092-2102, 1999.

VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. **Surface analysis the principal techniques**. 2 ed. John Wiley and Sons, 2009.

VISUVAMITHIRAN, R. et al. Oxidation of Alkyl Aromatics Over SBA-15 Supported Cobalt Oxide. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 4, p. 2528-2537, 2013.

WANG, J. et al. Coordination and bonding geometry of nitromethane (CH₃NO₂) on Au(111) surfaces. **Surface Science**, v. 494, n. 1, p. L741-L747, 2001.

WANG, Q. G.; MADIX, R. J. Preparation and reactions of V₂O₅ supported on TiO₂(110). **Surface Science**, v. 474, n. 1-3, p. L213-L216, 2001.

WANG, Z. et al. Catalytic removal of benzene over CeO₂-MnO_x composite oxides prepared by hydrothermal method. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 138, p. 253-259, 2013.

WANG, Z. C.; YIN, S.; BERNSTEIN, E. R. Catalytic oxidation of CO by N₂O conducted via the neutral oxide cluster couple VO₂/VO₃. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 25, p. 10429-10434, 2013.

WARANG, T. et al. Pulsed laser deposition of Co₃O₄ nanoparticles assembled coating: Role of substrate temperature to tailor disordered to crystalline phase and related photocatalytic activity in degradation of methylene blue. **Applied Catalysis a-General**, v. 423, p. 21-27, 2012.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An introduction to surface analysis by XPS and AES**. John Wiley and Sons, 2003.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**. New York and London: Plenum Press, 1996.

WU, H. J. et al. Catalytic oxidation of benzene, toluene and p-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 10, p. 859-865, 2011.

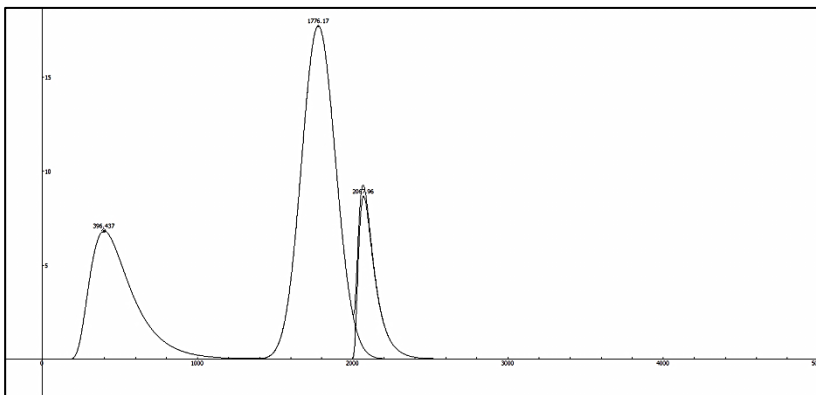
WU, J. C. S. et al. Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts. **Catalysis Today**, v. 63, n. 2-4, p. 419-426, 2000.

ZAGAL, J. H. et al. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23-24, p. 2755-2791, 2010.

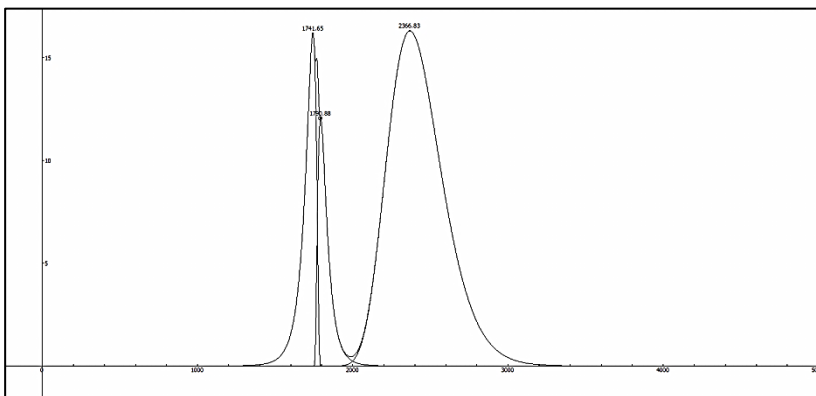
ZHAN, Z. L.; ZHAO, L. Electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7250-7254, 2010.

ZHOU, J. H. et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. **Carbon**, v. 45, n. 4, p. 785-796, 2007.

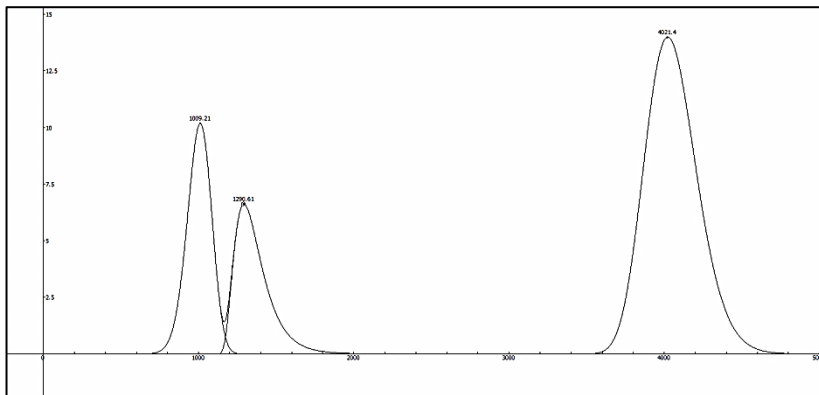
APÊNDICE

APÊNDICE 1. Curvas de TPD de CO₂ e TPD de NH₃

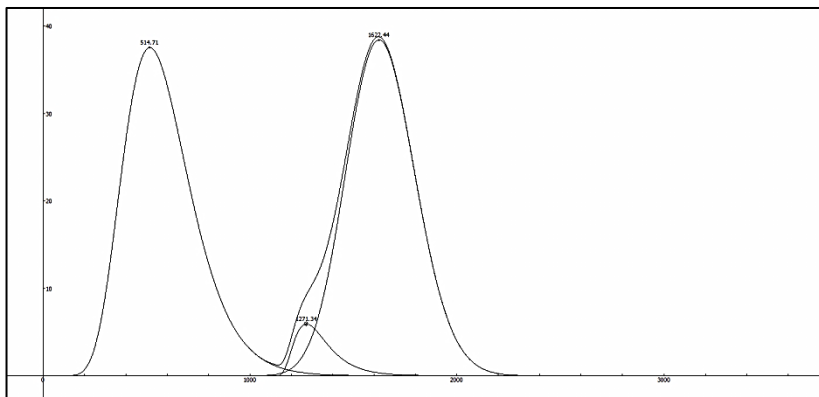
A1(A). Curva do TPD de CO₂ para o catalisador Pd_{0.05}/Al₂O₃. O ajuste foi realizado com a aplicação QCfit do programa ChemWin.



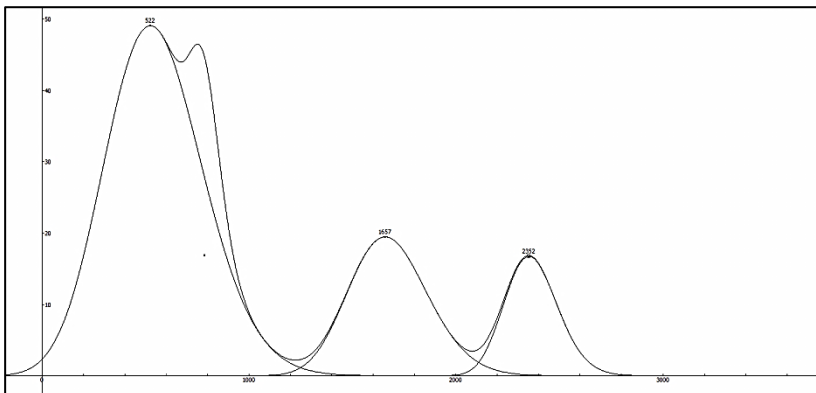
A1(B). Curva do TPD de CO₂ para o catalisador Pd_{0.05}/HY. O ajuste foi realizado com a aplicação QCfit do programa ChemWin.



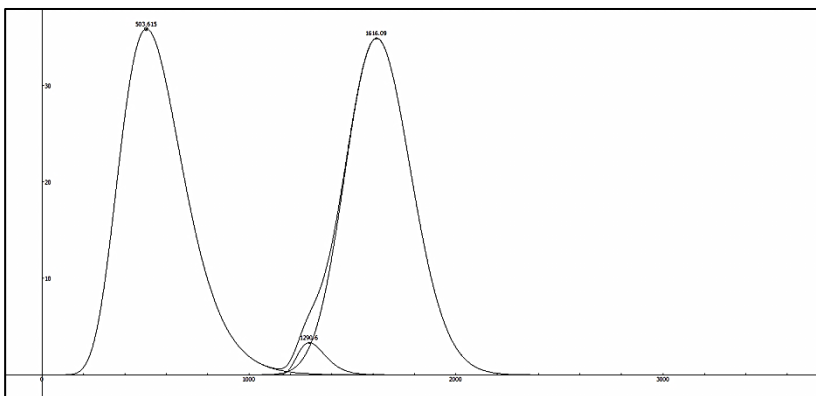
A1(C). Curva do TPD de CO₂ para o catalisador Pd_{0,05}/NaY. O ajuste foi realizado com a aplicação QCfit do programa ChemWin.



A1(D). Curva do TPD de NH₃ para o catalisador Pd_{0,05}/Al₂O₃. O ajuste foi realizado com a aplicação QCfit do programa ChemWin.

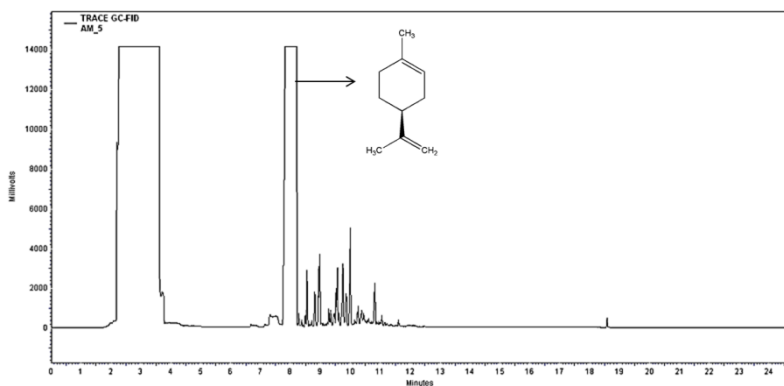


A1(D). Curva do TPD de NH₃ para o catalisador Pd_{0.05}/HY. O ajuste foi realizado com a aplicação QCfit do programa ChemWin.

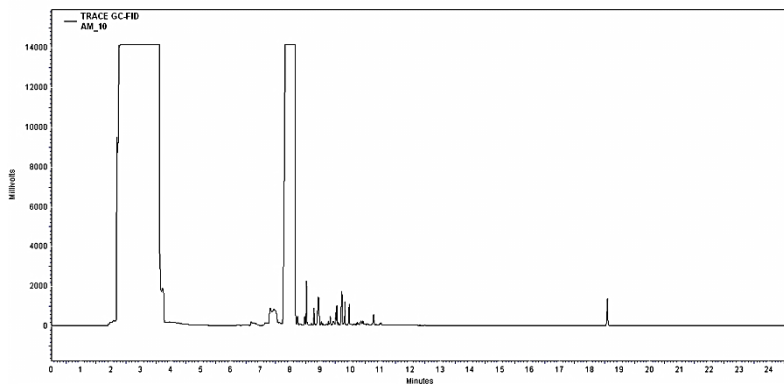


A1(E). Curva do TPD de NH₃ para o catalisador Pd_{0.05}/NaY. O ajuste foi realizado com a aplicação QCfit do programa ChemWin.

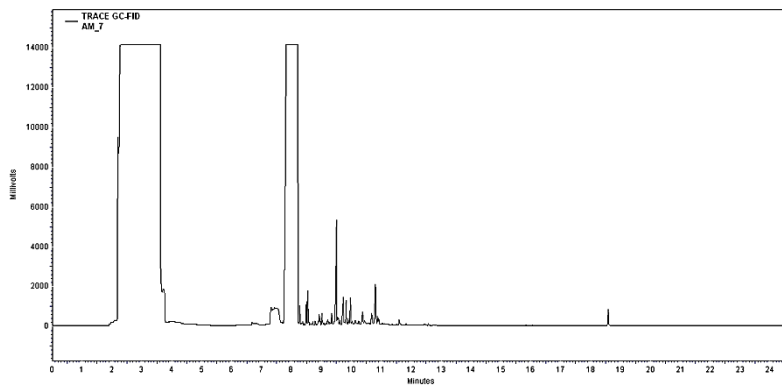
APÊNDICE 2. Cromatogramas obtidos nas reações com monoterpenos e com os catalisadores de Paládio.



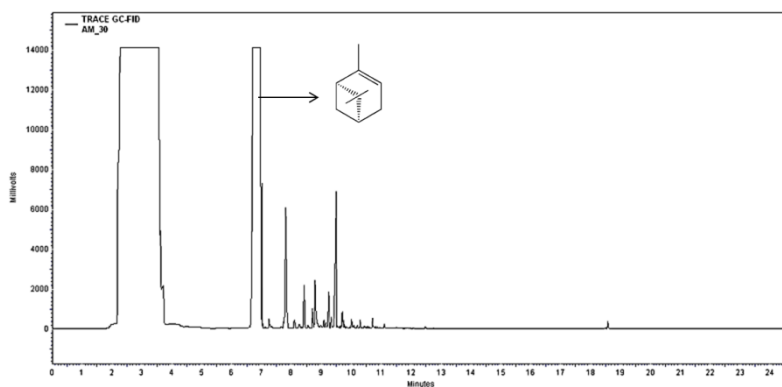
A2(A). Cromatograma obtido para reação de 3 horas com limoneno na presença do catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



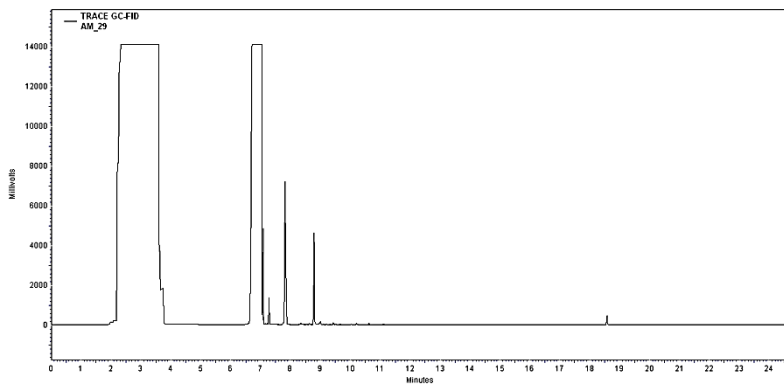
A2(B). Cromatograma obtido para reação de 3 horas com limoneno na presença do catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$.



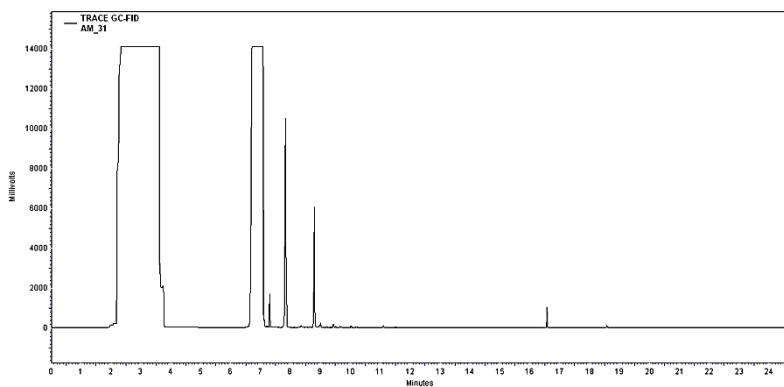
A2(C). Cromatograma obtido para reação de 3 horas com limoneno na presença do catalisador $\text{Pd}_{0.05}/\text{NaY}$.



A2(D). Cromatograma obtido para reação de 3 horas com α -pineno na presença do catalisador $\text{Pd}_{0.05}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



A2(E). Cromatograma obtido para reação de 3 horas com α -pineno na presença do catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{HY}$.



A2(F). Cromatograma obtido para reação de 3 horas com α -pineno na presença do catalisador $\text{Pd}_{0,05}/\text{NaY}$.