



TALES GIULIANO VIEIRA

**NANOPARTÍCULAS DE RÓDIO SUPOSTADAS
EM CARVÃO ATIVADO COMO
CATALISADORES PARA REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO**

LAVRAS – MG

2015

TALES GIULIANO VIEIRA

**NANOPARTÍCULAS DE RÓDIO SUPORTADAS EM CARVÃO
ATIVADO COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS - MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo (a) próprio(a) autor(a).**

Vieira, Tales Giuliano.

Nanopartículas de ródio suportadas em carvão ativado como catalisadores para reações de oxidação / Tales Giuliano Vieira. – Lavras: UFLA, 2015.

107 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Nanopartículas. 2. Ródio. 3. Catálise heterogênea. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

TALES GIULIANO VIEIRA

**NANOPARTÍCULAS DE RÓDIO SUPORTADAS EM CARVÃO
ATIVADO COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 10 de julho de 2015.

Dra. Maraísa Gonçalves UNIFESP

Dr. Cleiton Antonio Nunes UFLA

Dr. Luiz Roberto Marques Albuquerque UFLA

Dra. Lidiany Mendonça Zacaroni UFLA

Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

LAVRAS - MG

2015

A minha esposa e a meus filhos.

Esta vitória é de vocês!

Obrigado pelo carinho e a compreensão nos momentos mais difíceis!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, nosso Criador, que me proporcionou estar aqui hoje e me deu forças para concluir essa etapa tão importante de minha vida. Só ele sabe o que passei durante todo esse tempo e as diversas vezes em que pensei em desistir de tudo. Obrigado de coração!

À minha esposa, Gisa e meus filhos, Matheus e Maria Luiza, sem os quais eu não teria apoio psicológico e físico para enfrentar essa fase de minha vida. A vocês devo todo agradecimento!

Aos meus pais, irmãos e parentes, pelo incentivo e apoio nos momentos em que precisei.

Ao professor Mário César Guerreiro, não só pela orientação, mas, acima de tudo, por acreditar na conclusão deste trabalho e compreender minhas dificuldades durante o curso. Muito obrigado!

Ao colegiado da pós-graduação, que acolheu minhas solicitações sempre de maneira sensata, avaliando minha situação e acreditando nesta conclusão.

Ao professor e amigo Cleiton Nunes, por ter aceitado o convite para participar da banca examinadora e por todos os ensinamentos iniciais deste trabalho.

Ao professor Luiz Roberto Albuquerque, pela amizade, disponibilidade e participação na banca.

À Lidiany, por toda a dedicação nas análises por cromatografia gasosa e por ter aceitado o convite para a banca de defesa.

À professora Maraísa Gonçalves, por dedicar seu tempo na correção e comparecer a esta instituição para participar da banca examinadora.

Aos colegas do Departamento de Química da UFLA, que me acolheram e deram apoio sempre que precisei.

Aos professores Jonas, Márcio e Iara, do Departamento de Química da UFLA.

Aos funcionários Priscila e Joalis, pelo apoio técnico.

Ao professor Eduardo Alves, da microscopia eletrônica da UFLA e funcionários do laboratório, pelas análises por MEV.

Ao professor Rochel Lago, da UFMG e seus alunos, os quais permitiram a realização das caracterizações.

Às colegas e amigas Pãmyla e Larissa, pelo empenho e dedicação durante todo o trabalho sem os quais esta tese não teria esse desfecho.

Aos colegas da perícia criminal que sempre colaboraram com trocas de plantão e, em especial, ao amigo Marcial, que compreendeu esse momento tão importante em minha vida.

Às agências de fomento (CNPq e Fapemig), pelo apoio financeiro.

A todos que, de certa forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO GERAL

Foram preparados catalisadores nanoparticulados de ródio (Rh) suportados em carvão ativado, sendo seus potenciais catalíticos avaliados em reações de oxidação. Os dados de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão para o material não calcinado (CA-Rh) e para o catalisador submetido a tratamento térmico (CA-Rh-c) mostraram presença de nanopartículas de Rh com diâmetro aproximado de 2,4 nm, distribuídas pela superfície do suporte. Os resultados por difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura também apontaram presença de Rh em escala nanométrica. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada mediante decomposição do peróxido de hidrogênio em pH alcalino com presença de azul de metileno no meio aquoso, sugerindo um mecanismo de oxidação via radicalar das espécies orgânicas. Avaliou-se, ainda, o reuso do catalisador após diversos ciclos, obtendo-se cerca de 30% de decomposição de azul de metileno após o 10º ciclo de reação. A oxidação do azul de metileno e do glicerol foi acompanhada mediante análise por espectrometria de massas com ionização por electrospray, não sendo identificados intermediários de reações, sugerindo uma mineralização das substâncias orgânicas ou uma possível adsorção seletiva de produtos de oxidação. Os catalisadores CA-Rh e CA-Rh-c foram utilizados, ainda, em estudos de oxidação do ciclo-hexeno em presença de peróxido de hidrogênio, conseguindo-se uma seletividade de 73,7% para o álcool alílico correspondente e uma conversão do alceno próxima a 58%. Identificaram-se, ainda, produtos de oxidação menos abundantes, como o epóxido correspondente ou, ainda, o álcool vinílico. As abundâncias dos produtos identificados estão coerentes com o mecanismo radicalar proposto, baseando-se na estabilidade dos radicais carbônicos formados. A oxidação do limoneno foi também estudada no presente trabalho, conseguindo-se uma conversão de 47,2% do terpeno em presença do catalisador CA-Rh e peróxido de hidrogênio. De maneira análoga, vários produtos de oxidação foram identificados, com destaque para a substância linalol, com cerca de 46% de seletividade.

Palavras-chave: Nanopartículas. Ródio. Catálise heterogênea. Oxidação

GENERAL ABSTRACT

In this work was prepared catalysts containing nanoparticle rhodium (Rh) supported on activated carbon and their potential tested in catalytic oxidation reactions. The characterization data for transmission electron microscopy for not calcined material (CA-Rh) and the catalyst subjected to heat treatment (CA-Rh-c) showed the presence of Rh nanoparticles with diameter of about 2.4 nm distributed by the support surface. Analyzes per X-ray diffraction and scanning electron microscopy also showed the presence of Rh at the nanoscale. The catalytic activity of the materials was evaluated by decomposition at alkaline pH with hydrogen peroxide in presence of methylene blue in aqueous medium, suggesting a mechanism the radical oxidation of organic species. Was also evaluated the reuse of the catalyst after several cycles, yielding about 30% of methylene blue decomposition reaction after the 10th cycle. The oxidation of Methylene Blue was followed by analysis by mass spectrometry with electrospray ionization, not being identified intermediate reactions, suggesting a mineralization of organic substances or a possible selective adsorption of oxidation products. The catalysts were also used in studies of oxidation of cyclohexene in the presence of hydrogen peroxide affording a 73.7% selectivity to the corresponding allylic alcohol and alkene conversion close to 58% . Was identified further oxidation products less abundant as the corresponding epoxide or vinyl alcohol. The abundances of the products identified are consistent with the proposed radical mechanism based on the stability of the formed carbonaceous radicals. Oxidation of limonene was also studied in the present work achieving a 47.20% conversion of the terpene in the presence of CA-Rh catalyst and hydrogen peroxide. Similarly, several oxidation products were identified, highlighting the substance linalool, with about 46% selectivity. In both cases the formed products were identified by gas chromatography and mass spectrometry

Keywords: Nanoparticles. Rhodium. Heterogeneous catalysis. Oxidation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Rotas clássica e catalítica para a produção de hidroquinona a partir de benzeno.....	15
Figura 2	Produção do citral a partir do β -pineno.....	16
Figura 3	Produção do citral por rota catalítica	16
Figura 4	Esquema de hidrogenação de alceno catalisada por metal (M) suportado. (A) Interação da molécula de H_2 com o metal adsorvido no suporte. (B) Interação do alceno com o metal e consequente interação com os átomos de hidrogênio na superfície do material. (C) Formação do produto hidrogenado e sua liberação para o meio.	17
Figura 5	Esquema de preparo de nanopartículas de ródio através da adsorção após formação de uma dispersão coloidal	25
Figura 6	Esquema de epoxidação de olefinas a partir do complexo peroxo ..	27
Figura 7	Representação do anel oxirânico	27
Figura 8	Oxidantes ativos na epoxidação de olefinas	29
Figura 9	Epoxidação por perácidos	30
Figura 10	Epoxidação de olefinas com $H_2O_2/NaHWO_4$	31
Figura 11	Oxidação direta de olefinas	32
Figura 12	Corte transversal da laranja. Adaptado de Citrus BR (2015)	34
Figura 13	Estruturas químicas dos isômeros (R) e (S) do limoneno	35
Figura 14	Estruturas dos isômeros do linalol	36
Figura 15	Esquema de preparo dos materiais utilizados	50
Figura 16	(A) Fotografia da solução aquosa de Rh^{3+} e da dispersão de nanopartículas metálicas de Rh. (B) Espectro UV-vis para a solução e dispersão mostradas em (a)	54
Figura 17	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) do material CA-Rh1 mostrando: (A) superfície geral do material e (B) análise por EDS no catalisador	56
Figura 18	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) do material CA-Rh2 mostrando: (a) morfologia da superfície geral do catalisador e (b) análise por EDS da área demarcada na imagem em (a).....	58
Figura 19	(A e B) Microscopia eletrônica varredura (MEV-EDS) do material CA-Rh3 e (C) o gráfico de composição química do catalisador	59
Figura 20	Difratograma dos materiais CA-Rh1, CA-Rh2 e CA-Rh3	60
Figura 21	(A, B e C) Micrografias do material CA-Rh1 obtida por TEM, (D) diâmetro das partículas de Rh no material CA-Rh1	62
Figura 22	(A, B e C) Micrografias do material CA-Rh3 obtida por TEM, (D) diâmetro das partículas de Rh no material CA-Rh3	63
Figura 23	Calorimetria exploratória diferencial. (A) carvão ativado. (B) PVA e (C) CA-Rh1	65

Figura 24	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material CA-Rhc, mostrando: (A) superfície geral do material e (B) análise por EDS no catalisador.....	66
Figura 25	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material CA-Rhcf, mostrando (A) superfície geral do material e (B) análise por EDS no catalisador.....	67
Figura 26	Mapeamento da superfície do material CA-Rhcf, mostrando, na coloração amarela, a dispersão de Rh pela superfície do catalisador	68
Figura 27	Difratograma dos materiais CA-Rh1, CA-Rh-c e CA-Rh-cf	69
Figura 28	Monitoramento da evolução de O ₂ , proporcionada pelo catalisador CARh1, para uma solução de peróxido de hidrogênio em pH igual a 11	70
Figura 29	Monitoramento da evolução de O ₂ , proporcionada pelo catalisador CA-Rh-c, para uma solução de peróxido de hidrogênio em pH igual a 11	71
Figura 30	(A) Fotografias mostrando a descoloração da solução de azul de metileno em presença do CA-Rh2 e (B) monitoramento por UV-vis do processo de degradação pelo catalisador CA-Rh2, com destaque para o monitoramento cinético da solução do corante.....	72
Figura 31	Ciclos do catalisador CA-Rh2 para a reação com azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio e meio alcalino.....	73
Figura 32	Ciclos do catalisador CA-Rh-c para a reação com azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio e meio alcalino.....	73
Figura 33	Espectro ESI(+) de uma solução de azul de metileno em metanol: água (1:1)	75
Figura 34	Espectro ESI(+) de uma solução de azul de metileno em metanol:água (1:1), após 30 minutos de reação com CA-Rh2	76
Figura 35	Cromatograma gasoso da mistura reacional de ciclo-hexeno com o catalisador CA-Rh1, em presença de peróxido de hidrogênio, após 60 minutos de reação. Em destaque, o principal produto de oxidação e seu espectro de massas	90
Figura 36	Distribuição de produtos de oxidação do ciclo-hexeno em presença do catalisador e peróxido de hidrogênio	92
Figura 37	Cromatograma gasoso de uma solução de limoneno em hexano	95
Figura 38	Cromatograma gasoso do meio reacional de limoneno com peróxido e catalisador CA-Rh1, após 50 minutos de reação.....	96
Figura 39	Cinética de reação mostrando alguns produtos de interesse na reação do limoneno com o catalisador CA-Rh1	97
Figura 40	Proposta de oxidação do limoneno em presença de peróxido de hidrogênio e o catalisador CA-Rh1.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Exemplo de reações de epoxidação	28
Tabela 2	Materiais preparados e caracterizados durante o trabalho.	50
Tabela 3	Comparativo do teste de reuso dos catalisadores avaliados.	74
Tabela 4	Condições experimentais na oxidação do ciclo-hexeno	89
Tabela 5	Produtos obtidos na oxidação do ciclo-hexeno pelo catalisador nanoparticulado de ródio.....	91
Tabela 6	Otimização do experimento de oxidação do limoneno pelo catalisador CA-Rh1, após 50 minutos de reação.	94
Tabela 7	Substâncias identificadas na oxidação do limoneno pelo catalisador CA-Rh1, após 50 minutos de reação	97

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1 Introdução Geral	14
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1	Catálise química heterogênea	14
1.2	Nanotecnologia e catálise	18
1.3	Nanopartículas de ródio como catalisadores	20
1.4	Métodos de preparo de nanopartículas de ródio	23
1.5	Reações de oxidação de olefinas	26
1.6	Óleos essenciais suas aplicações tecnológicas	32
	REFERÊNCIAS	38
	CAPÍTULO 2 Nanopartículas de ródio suportadas em carvão ativado como catalisadores para reações de oxidação	44
1	INTRODUÇÃO	46
2	MATERIAIS E MÉTODOS	48
2.1	Reagentes	48
2.2	Preparo do catalisador	48
2.3	Materiais obtidos a partir do catalisador	49
2.4	Caraterização dos materiais	51
2.4.1	Difratometria de raios x (DRX)	51
2.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	51
2.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão	51
2.4.4	Calorimetria exploratória diferencial	52
2.5	Testes catalíticos	52
2.6	Análise do material catalítico por espectrometria de massas com ionização por elétrons	53
2.7	Análise do meio reacional por espectrometria de massas com ionização electrospray	53
2.8	Reativação do catalisador	53
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.1	Caracterização das nanopartículas por UV-vis	54
3.2	Caracterização dos catalisadores sólidos	55
3.2.1	Material não calcinado	55
3.2.1.1	Microscopia eletrônica de varredura	55
3.2.1.2	Difratometria de raios x	60
3.2.1.3	Microscopia eletrônica de transmissão	61
3.2.2	Material calcinado	63
3.2.2.1	Calorimetria exploratória diferencial	64
3.2.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	66
3.2.2.3	Difratometria de raios x	68
3.3	Testes catalíticos	70

3.3.1	Evolução de oxigênio	70
3.3.2	Monitoramento da degradação do azul de metileno	71
3.3.3	Teste de reuso dos catalisadores	72
3.4	Análise da solução de AM por espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray	74
3.5	Análise dos materiais sólidos por espectrometria de massas com ionização por elétrons	76
3.6	Dessorção química e análise por ESI/MS.....	77
3.7	Reativação do catalisador após reação	78
4	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	80
	CAPÍTULO 3 Oxidação de olefinas a partir de catalisadores nanoparticulados de ródio	83
1	INTRODUÇÃO	85
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
2.1	Reagentes	87
2.2	Condições reacionais	87
2.3	Análises cromatográficas.....	87
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
3.1	Oxidação do ciclo-hexeno	89
3.1.1	Percentual de conversão e comparativo com métodos clássicos	89
3.1.2	Seletividade do processo oxidativo	90
3.2	Oxidação do limoneno	94
3.2.1	Cálculo do percentual de conversão.....	94
3.2.2	Produtos de oxidação do limoneno.....	95
4	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIAS	101
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
	ANEXOS.....	104

CAPÍTULO 1

Introdução Geral

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Catálise química heterogênea

Na busca de novos processos químicos que conduzam a produtos de interesse comercial, a catálise química é uma poderosa aliada para se conseguir bons rendimentos e altas seletividades. A catálise heterogênea pode ser entendida como sendo um processo em que o catalisador e o substrato encontram-se em fases distintas, sendo amplamente utilizada, na atualidade, para uma gama de reações de interesse industrial (ATKINS; PAULA, 2004; SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007).

Diante dos princípios da química verde, os quais buscam processos limpos no âmbito ambiental, a catálise tem se mostrado eficiente na redução de resíduos, na utilização de condições brandas, na maior economia de átomos reacional e, ainda, na redução do uso de solventes e outras substâncias nocivas ao meio ambiente. Na Figura 1 mostra-se um exemplo de reação química que pode ser realizada por via clássica e catalítica.

A produção de hidroquinona pela via clássica consome cerca de 10 kg de reagentes para cada quilograma do produto formado, porém, pela via catalítica, a massa de reagentes é reduzida em, aproximadamente, 10 vezes, mostrando a boa viabilidade do uso de catalisadores nessa reação (SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007). Esses valores podem ser expressos em um parâmetro denominado economia de átomos, o qual é maior para a via catalítica,

podendo ser interpretado como um aproveitamento maior dos reagentes para o produto.

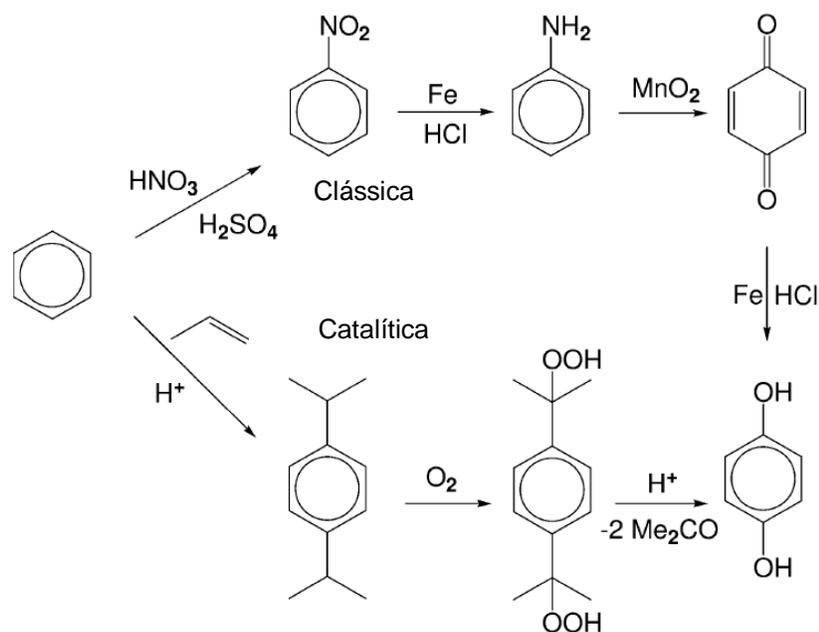


Figura 1 Rotas clássica e catalítica para a produção de hidroquinona a partir de benzeno

Fonte: Sheldon, Arends e Hanefeld (2007)

Outro exemplo marcante da presença de catalisadores em processos industriais é a produção do citral, importante na produção de vitaminas A e E, bem como nas indústrias de fragrâncias e de substrato. Nas Figuras 2 e 3 mostram-se, respectivamente, uma rota clássica para a sua produção a partir do pineno e uma rota catalítica bem mais simplificada e sem a utilização de óxido de manganês (SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007).

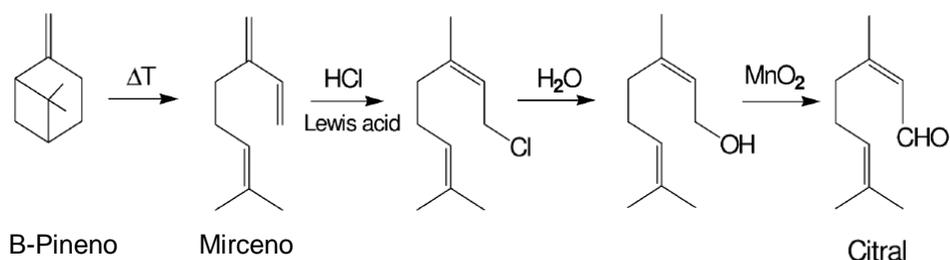


Figura 2 Produção do citral a partir do β -pineno
 Fonte: Sheldon, Arends e Hanefeld (2007)

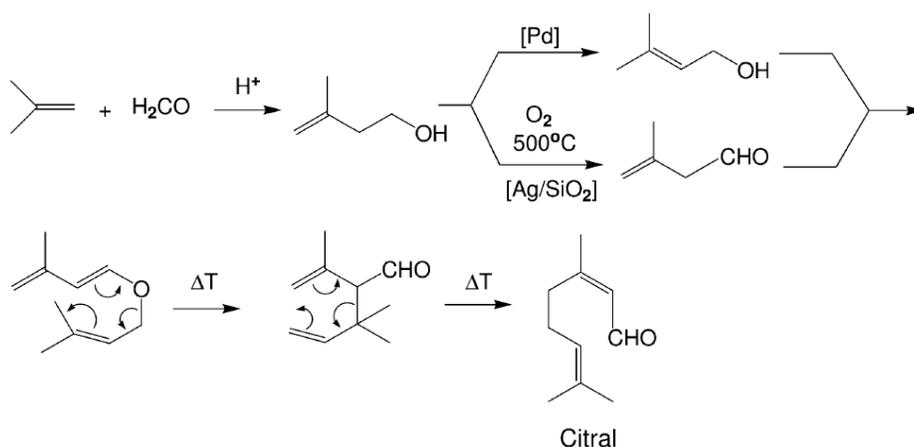


Figura 3 Produção do citral por rota catalítica
 Fonte: Sheldon, Arends e Hanefeld (2007)

Atualmente, a catálise heterogênea não se restringe a aumento de velocidade e redução de resíduos. Reações catalisadas têm sido amplamente estudadas e descritas na literatura, na busca de aumento de especificidade em reações, como, por exemplo, a utilização de metais na obtenção de produtos enantioselectivos (NEIER, 2014).

A utilização de metais suportados em catálise heterogênea é conhecida há muito tempo, apresentando como princípio básico a adsorção do metal na

superfície do adsorvente, o qual tem elevada área superficial, fazendo com que o catalisador metálico fique disperso pelo meio reacional.

Na Figura 4 apresenta-se um exemplo de catálise heterogênea para uma reação de hidrogenação de um alceno ($\text{RCH}=\text{CHR}$), utilizando-se um catalisador metálico (M) suportado.

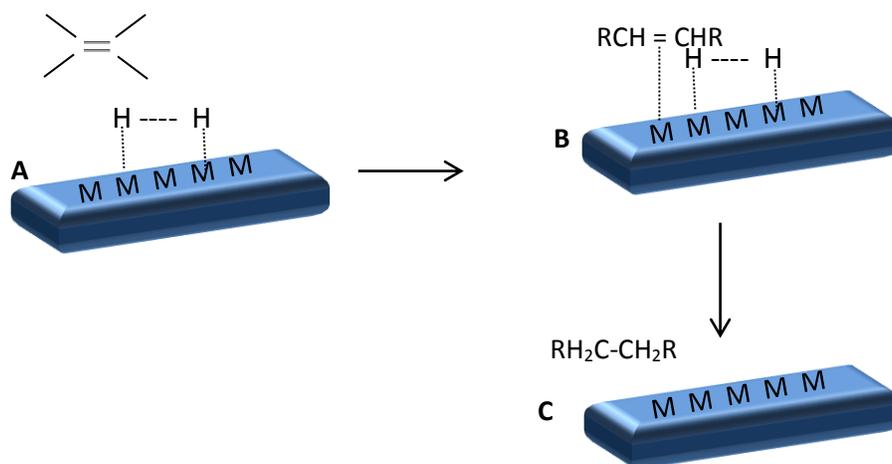


Figura 4 Esquema de hidrogenação de alceno catalisada por metal (M) suportado. (A) Interação da molécula de H_2 com o metal adsorvido no suporte. (B) Interação do alceno com o metal e consequente interação com os átomos de hidrogênio na superfície do material. (C) Formação do produto hidrogenado e sua liberação para o meio.

O exemplo de catálise mostrado na Figura 4 representa o mecanismo denominado Langmuir-Hinshelwood, o qual propõe que as duas substâncias reagem após adsorção na superfície (SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007). Como os suportes possuem, via de regra, elevadas áreas superficiais, a interação dos reagentes é favorecida desde que ocorra ligação favorável com o metal na superfície.

Diversos metais têm sido utilizados como catalisadores, estando adsorvidos em suportes variados, cada qual com aplicações específicas em determinadas reações, porém, sempre exercendo efeito positivo na cinética do

processo e, muitas vezes, aumentando a seletividade a produtos de interesse, elevando a economia de átomos da reação (SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007).

A título de ilustração, podem-se citar catalisadores heterogêneos de Pd suportados em carvão ativado, os quais foram utilizados para reações de adição de água em olefinas, objetivando-se a síntese de álcoois terminais via mecanismo anti-Markovnikov. As reações mostraram-se altamente seletivas e mais interessantes que as rotas clássicas para tal processo (DONG et al., 2011).

Outro exemplo marcante da aplicação da catálise é a produção de biodiesel, que tem crescido muito nos últimos anos, principalmente devido à melhoria nos processos catalíticos. Em diversos artigos científicos tem sido relatado o desenvolvimento de novos materiais para a sua produção, como, por exemplo, o uso de catalisadores de Ti/Si na conversão de óleo de canola em biodiesel, a produção do óleo combustível a partir de óleo de andiroba catalisada por óxido de nióbio e, ainda, a síntese e a utilização de $Sr_3Al_2O_6$ como catalisador para a produção do biocombustível a partir de óleo de soja (RASHTIZADEH; FARZANEH; TALEBPOUR, 2014; SHARMA; BAROI; DALAI, 2014; TEIXEIRA, 2011).

1.2 Nanotecnologia e catálise

Atualmente, o termo nanotecnologia tem surgido na mídia como uma espécie de revolução tecnológica e esperança de melhoria na qualidade de vida das pessoas. De fato, são conhecidos inúmeros materiais nanoparticulados, os quais podem apresentar propriedades seletas, como condução elétrica diferenciada, termorresistência e mudança de coloração, dentre outras (NUNES, 2011). Por definição, o estudo da nanociência consiste, basicamente, em manipular materiais em escala nanométrica, ou seja, partículas de 1 a 100 nm

em, pelo menos, uma dimensão, sendo esses materiais com propriedades distintas das mesmas partículas macroestruturadas (NUNES, 2011).

Os estudos atuais em nanotecnologia abrangem materiais diversos nos quais se deposita grande expectativa de avanço tecnológico e minimização de danos ambientais. Atualmente, os investimentos financeiros em pesquisas na área de nanotecnologia são numerosos e incentivados devido à grande diversidade de materiais que podem ser preparados com propriedades diversificadas. Muitos materiais em nanoescala já se encontram difundidos em produtos comercializados, muitas vezes melhorando suas propriedades físico-químicas (FERREIRA; RANGEL, 2009).

No cenário químico, pode-se destacar a presença de nanomateriais em produtos diversos, com destaque para os inúmeros catalisadores desenvolvidos nos últimos anos contendo metais na forma nanoparticulada. Tais compósitos têm se destacado devido ao fato de os muitos metais neles presentes apresentarem propriedades distintas daqueles macroestruturados, podendo, muitas vezes, ser mais seletivos e atraentes no contexto de cinética química (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Aplicações da catálise heterogênea com metais nanoparticulados são crescentes em química, sendo abordada em uma gama de periódicos da área. A grande dispersão dos metais nanoparticulados sobre sólidos diversos tem sido relatada com bons resultados. O níquel, por exemplo, foi utilizado em escala nanométrica para a avaliação na oxidação de tióis alifáticos e aromáticos, sendo as partículas caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão com tamanhos entre 15 e 18 nm (SAXENA; KUMAR; MOZUMDAR, 2007).

Nanopartículas de Pd com diâmetro médio de 5 nm, estabilizadas em polietilenoglicol, foram sintetizadas e aplicadas em reduções de aldeídos e oxidação de benzeno (HARRAZA, 2013). No referido estudo, conseguiram-se

conversão e seletividade na oxidação de benzeno a fenol de 100%, após 5 horas de reação.

A utilização de metais nobres em escala nanométrica tem sido foco de estudos recentes em reações diversas, como oxidação, redução e hidrogenação, dentre outras. Metais considerados inertes, como ouro e prata, encontram-se, atualmente, dentro de um grupo seletivo de metais nobres com grande potencial catalítico. Dentre as propriedades que fazem com que esses elementos sejam alvo de estudos em nanociência, destacam-se seus elevados potenciais de redução, o que, evidentemente, facilita sua obtenção e estabilização em dispersões (NUNES, 2011).

O glicerol, preocupante subproduto da indústria de biodiesel, tem sido estudado como produto de partida para a formação de substâncias de maior valor agregado, utilizando-se catalisadores de Au nanoparticulados. Em estudos recentes foi demonstrada a eficiência desse material na conversão de glicerol a glicolato, um produto de grande interesse industrial, principalmente na indústria de cosméticos (NUNES, 2011; SANKAR et al., 2009). Nos estudos, utilizaram-se os nanomateriais suportados em carvão ativado, juntamente com peróxido de hidrogênio como agente oxidante, obtendo-se altas taxas de conversão e seletividade ao produto de interesse.

1.3 Nanopartículas de ródio como catalisadores

A obtenção de materiais nanoparticulados é de interesse econômico e tecnológico para indústrias diversas, como, por exemplo, na conversão de biomassa a combustíveis de interesse. Dentre os metais nobres utilizados como nanocatalisadores na atualidade, o Rh (ródio) tem sido amplamente estudado em virtude de sua versatilidade para atuar como catalisador em diversas reações, tendo sido mostrada, por exemplo, uma tendência desse metal em realizar

quebra de ligações carbono-carbono para reações de reforma a vapor (GELESKY, 2008).

A utilização de nanopartículas de Rh em catálise tem aumentado nos últimos anos, tendo em vista a grande variedade de reações nas quais esse elemento atua positivamente na cinética do processo. Dentre as reações mais citadas na literatura estão as oxidações brandas, a reação de redução de nitroarenos e, ainda, as hidrogenações de substâncias alifáticas e aromáticas em condições brandas (GUHA; BHATTACHERJEE; DAS, 2014; ZAHMAKIRAN; ROMAN-LESHKOV; ZHANG, 2012).

Em trabalhos recentes mostraram-se a síntese e a utilização de nanopartículas de ródio com diâmetros entre 2 e 4 nm na reação de redução de nitroarenos, visando à formação da aminas correspondentes, com altos rendimentos e regioseletividade. No referido artigo, utilizou-se hidrazina como agente redutor, sendo ela decomposta em N_2 e H_2 no meio reacional de forma catalisada, conseguindo-se realizar 13 ciclos com o catalisador nanoparticulado, com pequena perda de atividade do mesmo (GUHA; BHATTACHERJEE; DAS, 2014).

Nanopartículas de ródio podem atuar como catalisadores em sistemas heterogêneos, estando suportadas em algum material com elevada área superficial. Dentre as substâncias mais utilizadas como suporte, destacam-se a sílica, o carvão ativado, a alumina e as zeólitas. Outros materiais podem, ainda, ser utilizados como suporte para Rh nanoparticulado, como, por exemplo, a hidroxiapatita que, segundo dados da literatura, formou, com o referido metal, um poderoso catalisador para a hidrogenação de substâncias aromáticas à temperatura ambiente (ZAHMAKIRAN; ROMAN-LESHKOV; ZHANG, 2012).

A incorporação de nanopartículas de Rh em suportes diversos tem sido estudada recentemente. Em um artigo, é citada a inclusão de CaO em sílica para

modificar sua porosidade e a consequente adsorção e estabilização do material nanoparticulado. Nesse estudo conseguiram-se bons resultados em reações de reforma de metano, utilizando-se o metal nanoparticulado suportado no sistema binário CaO/SiO₂, sendo avaliadas diversas proporções (MÚNERA et al., 2014).

Nanopartículas de Rh suportadas em alumina ou sílica também têm sido amplamente estudadas e relatadas. Trabalhos na literatura mostraram resultados de síntese e suporte de Rh e Ru em escala nanométrica em alumina e sílica, objetivando a oxidação parcial de metano para a formação de gás de síntese, um processo de grande interesse industrial (LIU et al., 2008).

A oxidação parcial de metano para a produção de gás hidrogênio e carbono também tem sido investigada e difundida no meio acadêmico por catálise metálica. Pesquisas mostraram a utilização de nanopartículas de ródio suportadas em alumina/zircônia na reação citada, realizando as caracterizações do catalisador por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Nesse estudo foram avaliadas a influência do suporte, bem como de seu pré-tratamento (FINOCCHIO et al., 2007).

A avaliação de ródio nanoparticulado suportado em nanotubos de carbono para a reação de hidrogenação de substâncias aromáticas é descrita na literatura. Pesquisas apontam a eficiência desse material na reação de adição de hidrogênio a diversos aromáticos, inclusive policíclicos (PAN; CHIEN; WAI, 2009).

Reações de hidrogenação de substâncias aromáticas comportam-se de maneiras diferentes em presença de grupos doadores ou receptores de elétrons. Um estudo recente mostrou a influência desses grupos na reação catalisada por nanopartículas de ródio suportadas em nanofibras de carbono. Os resultados mostraram bons rendimentos, mesmo nas reações sob temperatura ambiente (MOTOYAMA et al., 2009).

Em diversos trabalhos mostraram-se o preparo e a caracterização de catalisadores de ródio suportados em materiais variados, sendo apresentados, em todos eles, bons resultados catalíticos para reações diversas (HARADA; ABE; KIMURA, 2005; SARMAH; DUTTA, 2014; VITULLI et al., 2003; ZETTSU et al., 2006). Estudos de estabilização das nanopartículas também são encontrados na literatura, objetivando-se o preparo de materiais cada vez mais eficientes (BORODKO et al., 2007).

Um aspecto que deve ser levado em consideração em catálise heterogênea é a modificação do catalisador durante o processo e, conseqüentemente, a alteração de suas propriedades. Trabalhos científicos mostraram, por meio de difração de raios x de alta resolução associada à microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que as nanopartículas de ródio podem, muitas vezes, sofrer modificações de forma e tamanho, durante os ciclos de reações (NOLTE et al., 2008). Informações de caráter teórico como essa continuarão auxiliando os químicos no entendimento da evolução do processo, principalmente compreendendo o efeito que tais aspectos causam na seletividade catalítica (MITTENDORFER et al., 2007).

1.4 Métodos de preparo de nanopartículas de ródio

A produção de nanopartículas metálicas suportadas em materiais com elevadas áreas superficiais pode ser realizada de diversas formas, sendo, atualmente, conhecidos métodos como impregnação, coprecipitação, deposição-precipitação ou formação de dispersão aquosa, sendo este último relatado como sendo de grande eficiência e aplicável a uma grande quantidade de materiais (NUNES, 2011).

Para a produção de materiais conforme último método, inicialmente forma-se uma dispersão de nanopartículas no meio aquoso, seguida da adsorção

das mesmas sobre um material adsorvente. Para tal procedimento usa-se um sal contendo o íon metálico de interesse, o qual é reduzido em solução aquosa mediante uso de um agente redutor eficiente, como boro hidreto de sódio ou citrato de sódio (NUNES, 2011).

Uma das principais dificuldades na realização da síntese citada é a obtenção de suspensões coloidais estáveis, já que nanopartículas metálicas têm alta energia superficial, favorecendo termodinamicamente a imediata agregação nas nanopartículas para a formação de ligações metal-metal.

Para evitar esse problema, a preparação de sistemas coloidais, geralmente, é efetuada em presença de espécies denominadas estabilizadores, que se adsorvem sobre as superfícies das nanopartículas, impedindo a coalescência. Dentre os estabilizadores mais utilizados destacam-se poli(vinilpirrolidona) (PVP), poli(álcool vinílico) (PVA) e ácido poliacrílico (PAA), os quais possuem, em suas estruturas, sítios básicos de Lewis com alta afinidade pelas nanopartículas e cadeias orgânicas suficientemente compridas, evitando interações entre as mesmas (MELO JÚNIOR et al., 2012).

Um esquema da síntese de nanopartículas de Rh é mostrado na Figura 5, partindo-se de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, utilizando-se PVA como agente estabilizador e NaBH_4 como redutor do meio, analogamente ao método proposto na literatura. É reportado na literatura que tanto a concentração do íon presente na solução inicial como as quantidades adicionadas de PVA e NaBH_4 influenciam o tamanho das nanopartículas obtidas e, conseqüentemente, os fatores cinéticos de reações (NUNES, 2011). Em trabalhos recentes mostraram-se diversas maneiras de obtenção de nanopartículas, tendo sido constatado que seu tamanho influencia diretamente fatores como conversão e seletividade (BAEZA et al., 2014).

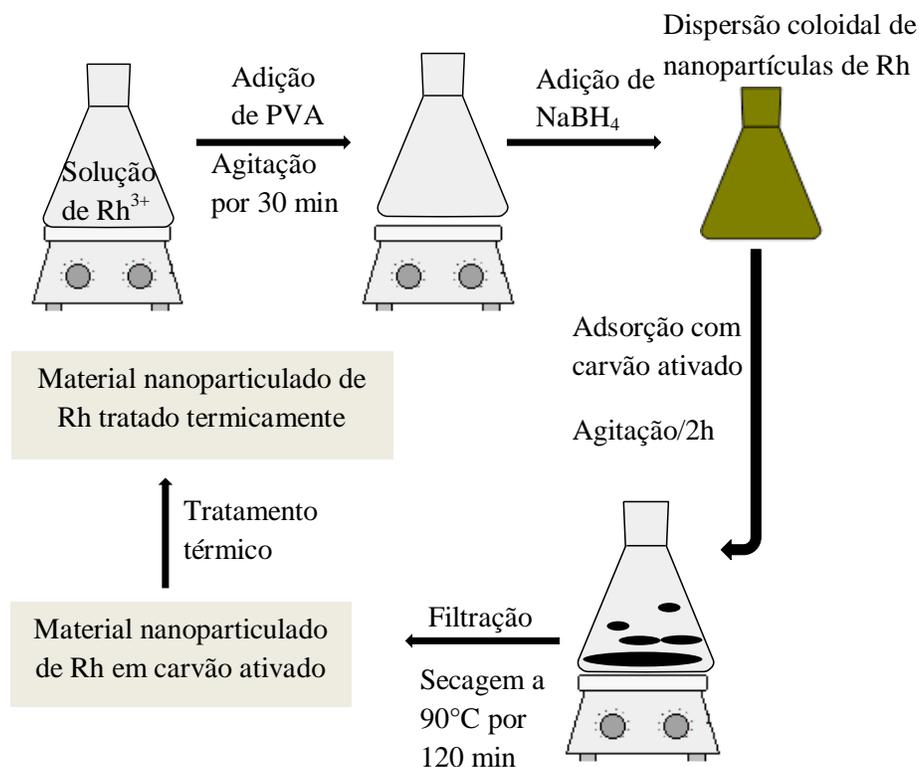


Figura 5 Esquema de preparo de nanopartículas de ródio através da adsorção após formação de uma dispersão coloidal

Evidentemente, o material obtido no final do esquema mostrado na Figura 5 apresenta tanto nanopartículas de Rh bem como PVA e íons presentes na solução, podendo o mesmo ser submetido, por exemplo, a um tratamento térmico objetivando-se a retirada dessas substâncias.

Um aspecto em destaque na Figura 5 é a mudança na coloração quando ocorre a formação da dispersão coloidal. Esse fenômeno tem sido observado para praticamente todas as nanopartículas metálicas produzidas, uma vez que, para metais nessa ordem de tamanho, a radiação eletromagnética é absorvida pelos elétrons livres e a mudança de coloração é causada pelo efeito de ressonância plasmônica de superfície. Estudos recentes mostraram que esse

comprimento de onda no qual a absorvância ocorre em maior intensidade é dependente do tamanho das partículas, ou seja, é possível realizar a caracterização no material nanoparticulado por meio de espectrofotometria no UV-vis (NUNES, 2011).

Além da utilização da técnica espectrofotométrica na caracterização das nanopartículas metálicas, várias técnicas têm sido utilizadas para esse fim. Nesse campo destacam-se a espectroscopia de Raman, a difratometria de raios x (DRX), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, ainda, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), capaz de realizar estimativa do formato e do tamanho das nanopartículas (BAEZA et al., 2014; NUNES, 2011).

1.5 Reações de oxidação de olefinas

A reação de oxidação de olefinas pode ocorrer na presença de diversos agentes químicos. O peróxido de hidrogênio é considerado um oxidante ideal quando se trata da indústria química. É obtido em escala industrial pelo processo da antraquinona, em que uma alquil-antraquinona se reduz para hidroquinona por meio da reação com H_2 (GOOR, 1992).

A oxidação de olefinas a partir do peróxido de hidrogênio é proveniente dos complexos denominados metal-peroxo. Tais complexos *peroxo* são capazes de transferir um átomo de oxigênio para epoxidação de olefinas, conforme Figura 8 (STRUKUL, 1992). Os epóxidos, conhecidos também como oxiranos, se caracterizam pela presença do anel oxirânico, como pode ser visto na Figura 9 (TEIXEIRA, 2001).

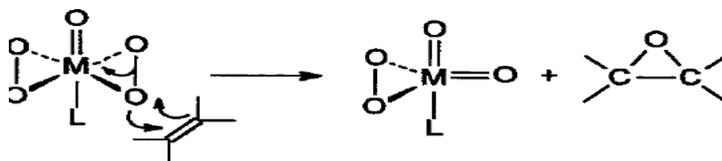


Figura 6 Esquema de epoxidação de olefinas a partir do complexo peroxo
Fonte: Teixeira (2001)

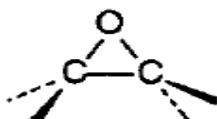


Figura 7 Representação do anel oxirânico
Fonte: Teixeira (2001)

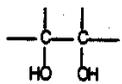
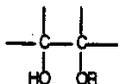
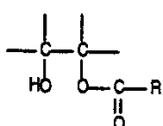
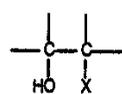
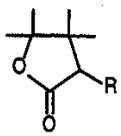
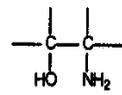
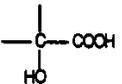
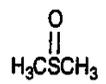
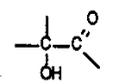
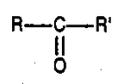
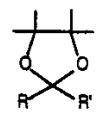
Os epóxidos apresentam alta polaridade e a alta tensão no anel permite que tais compostos orgânicos se tornem bastante reativos, permitindo, assim, que sejam convertidos em diversos compostos, como glicóis, ésteres e aminas, por meio do ataque nucleofílico seguido da abertura do anel oxirânico (ELINGS, 1997).

As reações de epoxidação são consideradas estereosseletivas, uma vez que as olefinas com substituintes *cis* se transformam em epóxidos com estrutura também *cis*. O mesmo ocorre com estruturas do tipo *trans*. As olefinas que são internas, como, por exemplo, 2-buteno, se epoxidam de forma mais rápida que as olefinas terminais (CAREY; SUNDBERG, 2008).

Os epóxidos que se formam durante o início de um processo são utilizados para gerar produtos que são de grande importância para a indústria, como, por exemplo, os tensoativos, os agentes anticorrosivos e os antiestáticos, as resinas, os óleos lubrificantes, os têxteis e os cosméticos (SIENEL, 1987).

Na Tabela 2 apresentam-se algumas reações de epoxidação clássicas, constando os reagentes e os produtos obtidos em cada exemplo.

Tabela 1 Exemplo de reações de epoxidação

Reagente	Produto	Nome
H ₂ O		diol vicinal
ROH		β-hidróxi-éter
RCOOH		β-hidróxi-éster
HX		haloidrina
R-CH ₂ -CO ₂ Et		lactona
NH ₃		amino-álcool
Agente oxidante		ácido α-hidróxi-carboxílico
		α-hidróxi cetona
		1,3-dioxolano

Fonte: Teixeira (2001)

Os oxidantes mais comuns e ativos na epoxidação são o peróxido de hidrogênio, o perácido orgânico, o alquil-hidroperóxido e o oxigênio molecular cujas estruturas estão representadas na Figura 10.

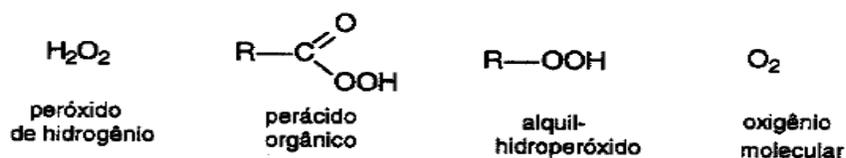


Figura 8 Oxidantes ativos na epoxidação de olefinas
Fonte: Teixeira (2001)

A epoxidação com perácidos é um dos métodos mais utilizados na indústria para se obter epóxidos. Os perácidos também são utilizados na epoxidação de olefinas, óleos vegetais, ésteres ácidos insaturados, polímeros naturais e sintéticos, entre outros. Os ácidos percarboxílicos, em geral, são utilizados em síntese orgânica em quantidades estequiométricas, uma vez que são espécies capazes de transferir oxigênio para olefinas.

Os perácidos são gerados *in situ* a partir da reação do peróxido de hidrogênio com um ácido carboxílico correspondente. Este tipo de epoxidação é também chamado de reação de Prilezhaev, sendo o método mais utilizado industrialmente para se obter epóxidos de alta massa molecular (SINEL, 1987; SWERN, 1971).

Neste tipo de epoxidação, pode-se observar que não há influência sob a velocidade por causa do impedimento estérico, mas, sim, devido à sensibilidade a efeitos eletrônicos. Dessa forma, se a densidade eletrônica da olefina aumenta ou, ainda, a densidade da nuvem eletrônica do perácido diminui, acaba provocando um aumento na velocidade da reação. Assim, observa-se que o oxigênio envolvido nesta reação é transferido do perácido para a olefina e de caráter eletrofílico (Figura 11).

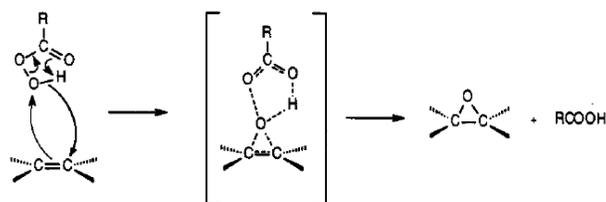


Figura 9 Epoxidação por perácidos
Fonte: Teixeira (2001)

A utilização de perácidos no processo de epoxidação de olefinas apresenta algumas desvantagens, entre as quais se podem citar:

- geração de grandes quantidades de resíduos (rotas estequiométricas);
- exigência de cuidado ao longo de toda operação, uma vez que se trata de um processo exotérmico;
- a desativação do perácido favorece a formação de ácido carboxílico, irá atacar o epóxido e gerar mono-ésteres e dióis vicinais.

O peróxido de hidrogênio e os alquil-hidroperóxidos presentes em sistemas catalíticos são utilizados na epoxidação de olefinas, juntamente com pequenas quantidades de compostos, os quais contêm metais de transição com alta valência.

A reação entre o peróxido de hidrogênio e uma olefina na presença de formadores de perácidos inorgânicos, entre eles o W, Mo e V, permite a epoxidação de olefinas de forma seletiva. Este tipo de reação envolve condições neutras ou levemente básicas que dióis não se formem (TEIXEIRA, 2001).

Um catalisador muito utilizado é o NaHWO_4 , tendo sido obtidos resultados promissores com olefinas solúveis em água, como, por exemplo, álcoois alílicos (Figura 12).

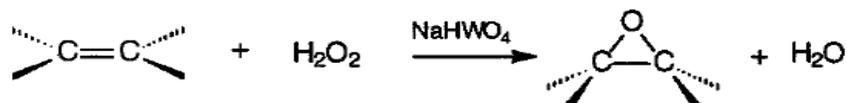


Figura 10 Epoxidação de olefinas com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaHWO}_4$
 Fonte: Teixeira (2001)

Novas perspectivas surgiram em relação à epoxidação de olefinas com H_2O_2 , no início da década de 1990, devido ao desenvolvimento de novos sistemas catalíticos baseados em óxidos organometálicos de rênio. No entanto, há algumas limitações para o peróxido de hidrogênio, mesmo se tratando de um oxidante limpo. Reações com peróxido de hidrogênio acontecem na presença de solventes polares que irão retardar a epoxidação. Além disso, quando o peróxido de hidrogênio se decompõe forma água que, além de retardar a reação, pode favorecer a conversão do epóxido formado em um glicol correspondente. A formação de glicóis pode ocorrer também pela própria ação do peróxido de hidrogênio, mesmo em condições anidra (COPÉRET; ADOLFSON; SHARPLESS, 1997).

Catalisadores homogêneos baseados em molibidênio (VI) – processo ARCO e heterogêneos baseados em titânio (IV)/sílica – processo SHELL podem ser aplicados para epoxidar de forma seletiva uma variedade de olefinas. Contudo, esses catalisadores apresentam alta sensibilidade à água, por causa do elevado estado de oxidação dos metais de transição que são utilizados e, por esse motivo, não podem ser utilizados em conjunto com o H_2O_2 . Portanto, nesses processos são utilizados os alquil-peróxidos, o que pode restringir a continuidade do emprego desses processos, dependendo do subproduto formado (ARENDS; SHELDON, 2002).

A oxidação direta de olefinas pode ser feita utilizando-se oxigênio (auto-oxidação) na ausência ou na presença de catalisadores. Elementos como Mo, V,

W, Cr e Ti podem ser usados como catalisadores, sendo bastante seletivos, mas apresentam baixa atividade.

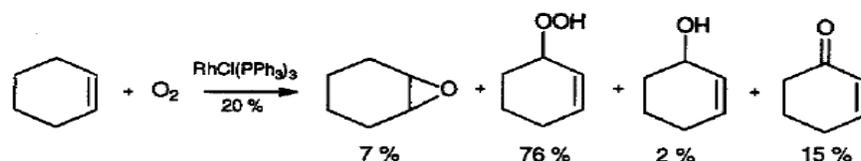


Figura 11 Oxidação direta de olefinas
Fonte: Teixeira (2001)

Como mostrado no esquema da Figura 13, durante oxidações de olefinas podem-se formar, além de epóxidos, produtos oxidados diversos, sendo a seletividade deles dependente do catalisador utilizado.

1.6 Óleos essenciais suas aplicações tecnológicas

Dentre as olefinas com interesse comercial destacam-se os óleos essenciais, os quais vêm despertando um interesse crescente, tanto da economia mundial quanto de diversas linhas de pesquisa. Suas propriedades medicinais, aliadas ao seu largo uso na indústria química, farmacêutica e, até mesmo, alimentícia, permitem que sejam utilizados como agentes aromatizantes, matéria-prima na produção de aromas e também como ingredientes de fragrâncias em sabão, loções, cremes, detergentes e perfumes (BIZZO, 2009; KOSHIMA, 2003).

A sua composição majoritária se dá por sesquiterpenos e fenilpropanoides que são os principais metabólitos que lhe conferem suas características organolépticas. Esses óleos podem ser extraídos de plantas por meio do arraste de vapor que, geralmente, é o método mais empregado, mas

também podem ser obtidos de frutos cítricos, como laranja, limão e tangerina, por meio de prensagem (BIZZO, 2009).

Estruturalmente, eles são considerados derivados do 2-metil-1,3-butadieno, também conhecido como isopreno, o qual era produzido a partir da decomposição desses derivados (BICAS; DIONÍSIO; PARTORE, 2009).

Os terpenos são constituídos por estruturas baseadas em um número variável de unidades isoprênicas, as quais são formadas por cinco átomos de carbono, sendo estas ligadas entre si pela sequência “cabeça-cauda” (ARAÚJO, 2011; BREITMAIER, 2006).

Óleos essenciais podem ser definidos como uma mistura complexa de aroma forte, constituída de compostos voláteis, líquidos e, geralmente, odoríferos, os quais podem ser sintetizados em diversas partes da planta, desde os brotos, caules e galhos, até flores, frutos, casca, sementes e raízes. Estes óleos podem estar armazenados em células secretoras, cavidades, canais, tricomas glandulares ou células epidérmicas (TEIXEIRA et al., 2013). Também são denominados óleos voláteis, óleos etéreos ou essências, por terem aparência oleosa à temperatura ambiente e, quando extraídos por arraste a vapor ou prensados dos pericarpos dos frutos cítricos, são incolores ou ligeiramente amarelados (OLIVEIRA, 2015).

A produção de óleos essenciais é influenciada por diversos fatores agronômicos, como clima, tipo de solo, estresse hídrico, propagação no caso das sementes, tensões advindas de insetos e microrganismos e também as práticas de cultivo (SCHIMIDT, 2010).

Os óleos essenciais, em sua maioria, são produzidos a partir de diferentes tipos de destilação ou prensagem a frio do material vegetal, como no caso dos óleos essenciais cítricos provenientes da casca de frutos cítricos (KUBECZKA, 2010).

Os óleos essenciais localizam-se nas glândulas ou nos bolsões de óleo que são de formato esférico e que ficam dentro da camada externa da casca ou no flavedo da fruta cítrica da qual o óleo será extraído. O corte transversal mostrado na Figura 14 mostra que o óleo essencial está presente também nas células do suco, mas em quantidade muito menor que a presente no flavedo (SCHIMIDT, 2010).

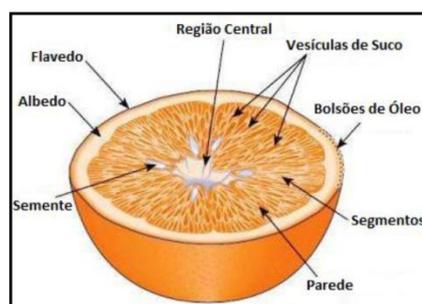


Figura 12 Corte transversal da laranja. Adaptado de Citrus BR (2015)

Os principais componentes do óleo de bergamota, *grapefruit*, laranja, limão e tangerina podem ser dispostos conforme a Tabela 3, destacando-se os teores de limoneno, linalol, neral e geranial presentes nos óleos citados anteriormente (FRANCESCHI et al., 2004; NAGY; SHAW; VELDHUIS, 1977b).

A partir da análise da Tabela 3 pode-se perceber que o limoneno é a substância de maior abundância em massa nos óleos cítricos; em contrapartida, linalol, citral, neral e geranial, que são os compostos oxigenados, variam muito para cada um desses óleos (FRANCESCHI et al., 2004; NAGY; SHAW; VELDHUIS, 1977b).

Em relação ao óleo essencial da laranja, ele é considerado uma mistura complexa, formada por mais de 200 substâncias, permitindo que possa ser estudado como uma mistura sintética de dois dos seus componentes principais,

limoneno e linalol, que representam a fração terpênica e a fração oxigenada, respectivamente. No entanto, o linalol apresenta certa dificuldade para ser separado, quando comparado ao limoneno, e, por isso, passa a ser o principal componente da fração oxigenada (MELO; ULLER; PESSOA, 1997).

O limoneno é um líquido oleoso, volátil e incolor da família dos terpenos que é encontrado naturalmente nas cascas de limão, laranja e de alguns pinheiros. De fórmula molecular $C_{10}H_{16}$, sua nomenclatura, de acordo com a IUPAC, é 1-metil-4-isopropenilciclo-hex-1-eno. Além disso, tem dois isômeros ópticos que são o D-limoneno, que irá desviar a luz para a direita e o L-limoneno, que irá desviar a luz para a esquerda. A existência desses dois isômeros é possível devido à presença de um carbono quiral ligado a quatro substituintes diferentes entre si no seu anel ciclo-hexeno, conforme Figura 15. É estável e resistente à hidrólise, sendo utilizado como solvente biodegradável e componente aromático. Tem sido muito empregado na síntese de novos compostos, medicamentos (com possível efeito antitumoral), alimentos (como aromatizantes), perfumes e química fina (atuando como precursor de compostos químicos como carvona), entre diversas outras aplicações (LIMONENO, 2015).

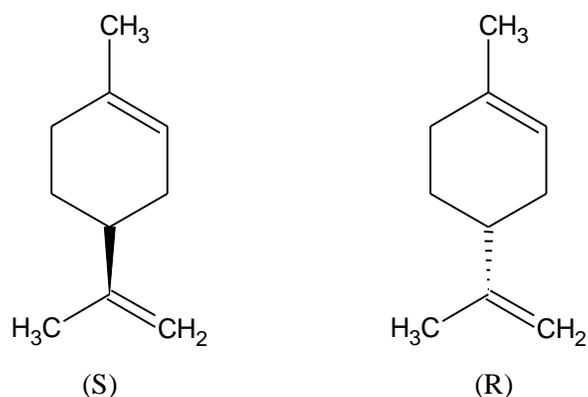


Figura 13 Estruturas químicas dos isômeros (R) e (S) do limoneno

O linalol é um álcool de cadeia aberta encontrado nos óleos essenciais de diversas espécies vegetais, como pau-rosa, sacaca e manjeriço. É um álcool terciário, de cheiro doce, de nome oficial 3,7-dimetil-octa-1,6-dien-3-ol. Possibilita a existência de dois enantiômeros, por conta de seu átomo assimétrico (figura 16), sendo linalol positivo de caráter adocicado, cítrico e herbáceo, enquanto o linalol negativo apresenta odor amadeirado, floral e refrescante. O produto proveniente desses dois isômeros é considerado nobre e se caracteriza por ser um líquido amarelado que há muitos anos é utilizado pela indústria de perfumaria como ingrediente floral. Um exemplo clássico é sua utilização na fabricação do fino Chanel nº 5, clássico da perfumaria mundial. O linalol também é precursor de alguns compostos aromáticos de valor para a indústria de fragrâncias. Anualmente, a indústria consome toneladas de linalol, proveniente de diversos óleos essenciais, como pau-rosa e também por isomerização do geraniol e redução do citral, que são extraídos do *lemongrass* (LINALOL, 2015).

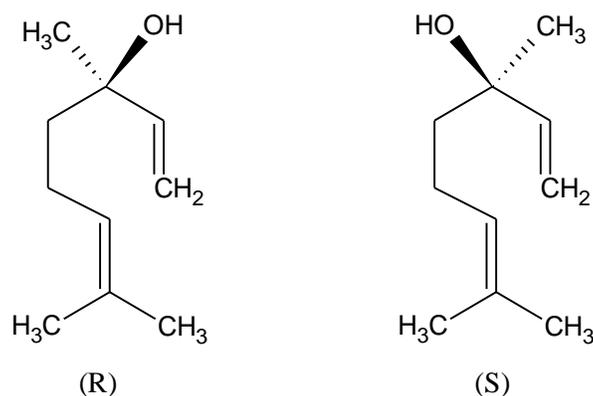


Figura 14 Estruturas dos isômeros do linalol

Os terpenos citados são entendidos como metabólitos secundários originários de plantas e que são produzidos, em parte, como uma defesa contra

microrganismos e insetos, além de serem atraentes polinizadores (ARAÚJO, 2011; BREITMAIER, 2006).

Os terpenos mais simples (mono- e sesquiterpenos) são os principais constituintes dos óleos essenciais, enquanto os outros terpenos são componentes de bálsamos, resinas, ceras e borrachas. Os monoterpenos são sintetizados a partir da combinação de duas unidades isoprênicas isoméricas, o pirofosfato de isopentenila e o pirofosfato de dimetilalila, conforme Figura 20 (ARAÚJO, 2011; BICAS; DIONÍSIO; PASTORE, 2009; BREITMAIER, 2006).

Nesse sentido, desenvolver tecnologias a fim de valorizar os terpenos como matéria-prima de origem natural, em que se empregam processos com alta competitividade, os quais atualmente vêm propondo novas rotas de síntese cujos produtos apresentam propriedades organolépticas diferentes.

Terpenos são descritos na literatura como percussores para diversas substâncias de interesse comercial (BUENO, 2012). Dentre as reações que têm despertado muito interesse e que têm sido reportadas na literatura, destaca-se a conversão de monoterpenos para a produção de produtos de interesse industrial utilizando-se catalisadores nanoparticulados, sendo mostrados trabalhos recentes visando à transformação de limoneno a produtos de maior valor comercial. Dentre os produtos identificados e destacados como relevantes para a indústria atual estão t-carveol, iso-pinocanfenol, geraniol e t-sobrerol (COSTA, 2011).

Reações de hidrogenação de terpenos também são descritas na literatura recente, mostrando-se promissoras para a produção de substâncias de interesse comercial. A conversão de pineno a produtos hidrogenados é mostrada, por exemplo, utilizando-se nanopartículas de ródio. Produtos como citronelal, menteno e di-hidrolinalol foram obtidos com valores de conversão acima de 90%, por meio de reações de hidrogenação (AGARWAL; GANGULI, 2013).

REFERÊNCIAS

AGARWAL, S.; GANGULI, J. N. Selective hydrogenation of monoterpenes on Rhodium (0) nanoparticles stabilized in Montmorillonite K-10 clay. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 372, p. 44-50, June 2013.

ARAÚJO, M. E. M. **Terpenóides**. Disponível em:
<[http://www.slidefinder.net/Q/QPN_\(12\)Terpenoides\(1\)_10_11/32049559](http://www.slidefinder.net/Q/QPN_(12)Terpenoides(1)_10_11/32049559)>.
Acesso em: 26 dez. 2011.

ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A. Recent developments in selective catalytic epoxidations with H₂O₂. **Topics in Catalysis**, New York, v. 19, n. 1, p. 133-141, Mar. 2002.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. v. 3, 277 p.

BAEZA, J. A. et al. Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 240, p. 271-280, Mar. 2014.

BICAS, J. L.; DIONÍSIO, A. P.; PASTORE, G. M. Bio-oxidation of Terpenes: an approach for the flavor industry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 9, p. 4518-4531, July 2009.

BIZZO, H. R. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.

BORODKO, Y. et al. Charge-Transfer Interaction of poly(vinylpyrrolidone) with Platinum and Rhodium Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 17, p. 6288-6295, May 2007.

BREITMAIER, E. Terpenes: importance, general structure, and biosynthesis. In: _____. **Terpenes**. Berlin: Wiley-VCH, 2006. p. 1-9.

BUENO, A. C. **Oxidação aeróbica de olefinas catalisada por sistemas baseados em paládio e/ou em benzoquinona**. 2012. 121 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced organic chemistry**. 5th ed. New York: Academic, 2008. 1203 p.

CITRUS BR. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com>>. Acesso em: 30 jun. 2015.

COPÉRET, C.; ADOLFSON, H.; SHARPLESS, K. B. A simple and efficient method for epoxidation of terminalalkenes. **Chemical Communications**, Cambridge, p. 1565-1566, 1997.

COSTA, V. V. **Transformações de substratos terpênicos catalisadas por rutênio e heteropoliácidos**: síntese de produtos de química fina. 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

DONG, G. et al. Primary alcohols from terminal olefins: formal anti-markovnikov hydration via triple relay catalysis. **Science**, New York, v. 333, n. 6049, p. 1609-1612, Sept. 2011.

ELINGS, S. **Solid acid catalysed reactions with epoxides and allyl aryl ethers**. 1997. 196 p. Thesis (Ph.D.) - Delft University, Delft, 1997.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise . **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

FINOCCHIO, E. et al. State of supported rhodium nanoparticles for methane Catalytic Partial Oxidation (CPO): FT-IR studies. **Langmuir**, Morgantown, v. 23, n. 20, p. 10419-10428, Sept. 2007.

FRANCESCHI, E. et al. Phase behavior of lemon and bergamot peel oils in supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 226, n. 1, p. 1-8, Dec. 2004.

GELESKY, M. A. **Nanopartículas de ródio em cápsulas em sílica utilizando líquidos iônicos e aplicações em reações de hidrogenação**. 2008. 87 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

GOOR, G. **Catalytic oxidation with peroxide as oxidant**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1992. 398 p.

GUHA, N. R.; BHATTACHERJEE, D.; DAS, P. Solid supported rhodium(0) nanoparticles: an efficient catalyst for chemo- and regio-selective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines under microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, Elmsford, v. 55, n. 18, p. 2912-2916, Apr. 2014.

HARADA, M.; ABE, D.; KIMURA, Y. Synthesis of colloidal dispersions of rhodium nanoparticles under high temperatures and high pressures. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 292, n. 1, p. 113-121, Dec. 2005.

HARRAZA, F. A. et al. Catalytic hydrogenation of crotonaldehyde and oxidation of benzene over active and recyclable palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 370, p. 182-188, Apr. 2013.

KOSHIMA, C. C. **Desterpenação de óleos essenciais de bergamota e limão: determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica de sistemas de modelo, a 25°**. 2003. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia dos Alimentos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

KUBECZKA, K. H. History and sources of essential oil research. In: BASER, K. H. C.; BUCHBAUER, G. (Ed.). **Handbook of essential oils**. Boca Raton: CRC, 2010. chap. 2, p. 3-39.

LIMONENO. Disponível em: <<http://www.oleosessenciais.org/limoneno/>>. Acesso em: 30 maio 2015.

LINALOL. Disponível em: <<http://www.oleosessenciais.org/linalol/>>. Acesso em: 30 maio 2015.

LIU, Y. et al. *In situ* Raman study on the partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 256, n. 2, p. 192-203, June 2008.

MELLO, S. A. B. V.; ULLER, A. M. C.; PESSOA, F. L. P. Modelagem e simulação da desterpenação do óleo da casca de laranja com CO₂ supercrítico em modo semi-contínuo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 475-480, 1997.

MELO JÚNIOR, M. A. et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.

MITTENDORFER, F. et al. Morphology of mesoscopic Rh and Pd nanoparticles under oxidizing conditions. **Physical Review B**, New York, v. 76, n. 23, p. 233-413, Dec. 2007.

MOTOYAMA, Y. et al. Rhodium nanoparticles supported on carbon nanofibers as an arene hydrogenation catalyst highly tolerant to a coexisting epoxide group. **Organic Letters**, Washington, v. 11, n. 21, p. 5042-5045, 2009.

MÚNERAA, J. et al. Supported Rh nanoparticles on CaO-SiO₂ binary systems for reforming of methane by carbon dioxide in membrane reactors. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 474, p. 114-124, Mar. 2014.

NAGY, S.; SHAW, P. E.; VELDHUIS, M. K. **Citrus science and technology**. Westport: The AVI, 1977. v. 2, 304 p.

NEIER, R. A two-catalyst photochemistry route to homochiral rings. **Science**, New York, v. 344, n. 6182, p. 368-369, Apr. 2014.

NOLTE, P. et al. Shape changes of supported Rh nanoparticles during oxidation and reduction cycles. **Science**, New York, v. 321, n. 5896, p. 1654-1658, Sept. 2008.

NUNES, C. A. **Estudos quimiométricos da oxidação de glicerol usando nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado como catalisador**. 2011. 104 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

OLIVEIRA, C. M. de. **Caracterização química, atividade antibacteriana, antitumoral e ensaios antioxidantes do óleo essencial das flores e folhas de *Callistemon viminalis***. 2015. 111 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

PAN, H. B.; CHIEN, M.; WAI, C. M. Sonochemical one-pot synthesis of carbon nanotube-supported rhodium nanoparticles for room-temperature hydrogenation of arenes. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 46, p. 19782-19788, Nov. 2009.

RASHTIZADEH, E.; FARZANEH, F.; TALEBPOUR, Z. Synthesis and characterization of Sr₃Al₂O₆ nanocomposite as catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 154, p. 32-37, Feb. 2014.

SANKAR, M. et al. Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles. **ChemSusChem**, New York, v. 2, n. 12, p. 1145-1151, Dec. 2009.

SARMAH, P. P.; DUTTA, D. K. Stabilized Rh⁰-nanoparticles-Montmorillonite clay composite: synthesis and catalytic transfer hydrogenation reaction. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 470, p. 355-360, Jan. 2014.

SAXENA, A.; KUMAR, A.; MOZUMDAR, S. Ni-nanoparticles: an efficient green catalyst for chemo-selective oxidative coupling of thiols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 269, n. 1/2, p. 35-40, May 2007.

SCHMIDT, E. Production of essential oils. In: BASER, K. H. C.; BUCHBAUER, G. (Ed.). **HandBook of essential oils**. Boca Raton: CRC, 2010. chap. 4, p. 83-119.

SHARMA, R. V.; BAROI, C.; DALAI, A. K. Production of biodiesel from unrefined canola oil using mesoporous sulfated Ti-SBA-15 catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 237, p. 3-12, Nov. 2014.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. **Green chemistry and catalysis**. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. 447 p.

SIENEL, G. et al. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: VHC, 1987. v. A9.

STRUKUL, G. **Catalytic oxidation with hydrogen peroxide as oxidant**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1992. 384 p.

SWERN, D. **Organic Peroxides**. New York: Wiley-Interscience, 1971. v. 3, 963 p.

TEIXEIRA, B. et al. Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. **Industrial Crops and Products**, London, v. 43, p. 587-595, May 2013.

TEIXEIRA, E. L. **Produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de andiroba (Carapa guianensis, Aubl.) via Catalise Heterogenea Acida**. 2011. 88 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

TEIXEIRA, S. **Heterogeneização de catalisadores de molibidênio ativos na epoxidação de olefinas através do processo sol-gel.** 2001. 50 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

VITULLI, G. et al. Supported rhodium nanoparticles in catalysis: the role of stabilizers on catalytic activity and structural features. **Journal of Organometallic Chemistry**, New York, v. 681, n. 1/2, p. 37-50, Sept. 2003.

ZAHMAKIRAN, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; ZHANG, Y. Rhodium(0) nanoparticles supported on amorphous hydroxyapatite: highly effective catalytic system for the solvent-free hydrogenation of aromatics at room temperature. **Langmuir**, Morgantown, v. 28, n. 1, p. 60-64, Jan. 2012.

ZETTSU, N. et al. Synthesis, stability, and surface plasmonic properties of rhodium multipods, and their use as substrates for surface-enhanced raman scattering. **Angewandte Chemie International**, Weinheim, v. 45, n. 8, p. 1288-1292, Feb. 2006.

CAPÍTULO 2

NANOPARTÍCULAS DE RÓDIO SUPORTADAS EM CARVÃO ATIVADO COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

RESUMO

Neste estudo foram realizadas a síntese e a caracterização de catalisadores nanoparticulados de ródio, mediante redução da espécie oxidada seguida de adsorção em carvão ativado. A caracterização por espectrofotometria UV-vis mostrou coerência com os dados da literatura para o metal nanoparticulado, assim como os dados de difração de raios X (DRX), os quais mostraram picos coerentes com o material sintetizado. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector por dispersão de energia (EDS) indicaram uma boa distribuição do metal no suporte carbonáceo, bem como apontaram presença de ródio no material. O diâmetro aproximado das nanopartículas foi determinado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), chegando-se a um valor de, aproximadamente, 2,4 nm. A atividade catalítica foi realizada mediante reação de oxidação de azul de metileno em presença de peróxido, conseguindo-se uma degradação de, aproximadamente, 99% após o primeiro ciclo e de cerca de 30% após dez reações consecutivas. Foi constatado, ainda, que o catalisador nanoparticulado de Rh atua nessa reação por via radicalar, porém, não foram identificados produtos de oxidação no meio reacional por espectrometria de massas com fonte electrospray (ESI/MS). A perda da atividade catalítica foi atribuída à oxidação do metal na superfície, sendo identificadas por DRX bandas relativas a óxidos de ródio formados durante a reação. Realizou-se, ainda, um tratamento térmico com o catalisador em atmosfera de ar sintético, obtendo-se uma degradação do azul de metileno bem próxima ao material não calcinado. Mesmo não sendo observada uma maior capacidade oxidativa do corante, foi constatada, para o material calcinado, maior estabilidade no metal na superfície, não sendo verificada, por DRX, presença de Rh^{3+} adsorvido no carvão ativado, sugerindo que o tratamento térmico teria provocado uma estabilização nas nanopartículas no suporte. Para o material calcinado, a redução na atividade catalítica após 10 ciclos foi atribuída a uma possível lixiviação no metal, perdendo, assim, sua capacidade oxidativa no meio reacional.

Palavras-chave: Nanopartículas. Ródio. Catálise.

ABSTRACT

In this work was performed the synthesis and characterization of nanoparticle catalysts rhodium by reducing the oxidized species followed by adsorption in activated carbon. The characterization by UV-vis spectrophotometry showed consistent with the literature for Rh nanoparticles well as data from X-ray diffraction (XRD), which showed bands consistent with the synthesized material. Analyses by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive detector (EDS) indicated good metal distribution in the carbonaceous support and pointed out the presence of rhodium in the material. The approximate diameter of the nanoparticles was determined by transmission electron microscopy (TEM) to a value of approximately 2.4 nm. The catalytic activity was evaluated by methylene blue oxidation reaction in presence of peroxide. The dye degradation was approximately 99% after the first cycle and 30% after ten consecutive reactions. It was observed that the rhodium nanoparticles acts through radical mechanism, but did not identify himself oxidation products in the reaction medium by mass spectrometry with electrospray source (ESI / MS). The loss in catalytic activity was attributed to oxidation of the metal surface, being identified by XRD bands for rhodium oxide formed during the reaction. Was further performed a heat treatment with a catalyst in synthetic air atmosphere getting up a degradation of methylene blue near to the uncalcined material. Although not observed a greater oxidative capacity of the dye was observed for the calcined material, greater stability on the metal surface, not being verified by XRD, presence of Rh³⁺ adsorbed on activated carbon, suggesting that the heat treatment had caused a stabilization in nanoparticles in the support. To the calcined material, the reduction of the catalytic activity after 10 cycles was attributed to the possible leaching the metal losing their ability oxidative of the reaction medium.

Keywords: Nanoparticles. Rhodium. Catalysis

1 INTRODUÇÃO

A síntese de nanopartículas metálicas é uma das áreas de maior crescimento, devido a diversas propriedades, as quais diferem significativamente do material na forma macroestruturada. Um grande número de aplicações importantes das nanopartículas metálicas é reportado na literatura, tais como na eletrônica, no armazenamento de informações em alta densidade e em dispositivos de fotoluminescência e eletroluminescência (SCIRE et al., 2009).

No que se refere à catálise química, a utilização de materiais contendo nanopartículas metálicas também vem despertando muito interesse, devido à sua grande versatilidade e potencial catalítico, além de tornar as reações mais eficientes sob condições brandas, o que representa ganhos tecnológicos e ambientais muito atrativos (FERREIRA; RANGEL, 2009). Dentre os elementos mais utilizados, destacam-se os metais nobres, como Cu, Ag, Pd, Pt, Rh e Au (ALVES et al., 2009; DIMITRATOS et al., 2009; GUPTA; SINGH; SHARMA, 2011; HARRAZ et al., 2013; SANKAR et al., 2002; ZHENG; CHEN; SHEN, 2018). Esses metais, em escala manométrica, podem apresentar considerável atividade catalítica para inúmeras reações orgânicas, incluindo oxidação (CARRETTIN et al., 2002). É relatado que a metodologia de síntese do catalisador influencia fortemente o tamanho das nanopartículas, bem como a capacidade de oxidação de moléculas orgânicas (BAEZA et al., 2014; NUNES; GUERREIRO, 2013). Os elevados potenciais de redução dos metais nobres facilitam a produção de nanopartículas, devido a uma fácil redução dos íons metálicos durante o preparo dos materiais e para a sua estabilidade no meio reacional (NUNES; GUERREIRO, 2013).

Dentre os metais com potenciais aplicações, como nanocatalisadores, o ródio apresenta grande potencial para ser utilizado na forma de nanopartículas. As aplicações em reações químicas são bem variadas, como a hidrogenação

aromática (MOTOYAMA et al., 2009) e nitroarenos (GUHA; BHATTACHERJEE; DAS, 2014) e a reação de conversão de CO em metano (MÚNERA et al., 2014). Outras reações nas quais os catalisadores de ródio têm se mostrado eficientes são a oxidação parcial de metano a H₂ e CO (NUNES; GUERREIRO, 2013) e as reações de redução (JIN et al., 2010). Apesar de os resultados publicados serem promissores, o uso de catalisadores à base de nanopartículas de ródio ainda é um campo pouco explorado.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de sintetizar e caracterizar nanopartículas de ródio suportadas em carvão ativado, avaliando a atividade catalítica para a reação de oxidação de azul de metileno. Os possíveis intermediários formados foram monitorados por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI/MS) e dessorção térmica, e análise por espectrometria de massas com ionização por elétrons (EI).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Para a síntese do catalisador utilizou-se cloreto de ródio III tri-hidratado ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) marca Jhonson Mattley, álcool polivinílico (PVA) adquirido da VETEC e boro hidreto de sódio (NaBH_4) marca Nuclear. Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se como molécula modelo o composto azul de metileno (VETEC) e peróxido de hidrogênio (Synth, 50%).

2.2 Preparo do catalisador

Para o preparo do catalisador, utilizaram-se 800 mL de uma solução aquosa de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na presença de 2,5 mL de álcool polivinílico 1% (m/v), sob agitação contínua. Em seguida, foi realizado um processo de redução dos íons metálicos, utilizando-se 5 mL de solução de NaBH_4 0,38% (m/v), obtendo-se uma dispersão de nanopartículas de ródio em água. Uma vez as nanopartículas já sintetizadas, foi feita uma suspensão pela mistura de 2,0 g de carvão ativado à solução, tendo o sistema permanecido em agitação magnética constante durante duas horas. O material impregnado em carvão ativado foi filtrado e submetido a sucessivas lavagens com água destilada. O material de interesse foi seco em estufa, a 120 °C, por 12 horas. Com a utilização desse procedimento o material produzido passou a apresentar cerca de 0,52% em massa de nanopartículas de ródio, sendo denominado CA-Rh1.

2.3 Materiais obtidos a partir do catalisador

Para a realização dos testes catalíticos e avaliação da influência da capacidade adsortiva, o material CA-Rh1 foi saturado com azul de metileno 1.000 mg/L, sendo, então, denominado CA-Rh2. Após os sucessivos ciclos de reação, o catalisador foi denominado como CA-Rh3.

Para avaliar o efeito térmico sobre o catalisador, o mesmo foi calcinado em forno de atmosfera de ar sintético sob temperatura constante de 430 °C, durante 2 horas, seguido de aquecimento em atmosfera inerte, por 1 hora, na mesma temperatura. O material resultante foi denominado CA-Rh-c. A temperatura de calcinação foi determinada mediante estudos por calorimetria exploratória diferencial (DSC), objetivando-se retirar álcool polivinílico do adsorvido no suporte. Da mesma forma, esse material foi submetido a ciclos de reação com azul de metileno, obtendo-se, no final, o catalisador recuperado por filtração, denominado CA-Rh-cf.

Na Figura 19 mostra-se, esquematicamente, o procedimento de preparo dos materiais, sendo os mesmos apresentados na Tabela 5

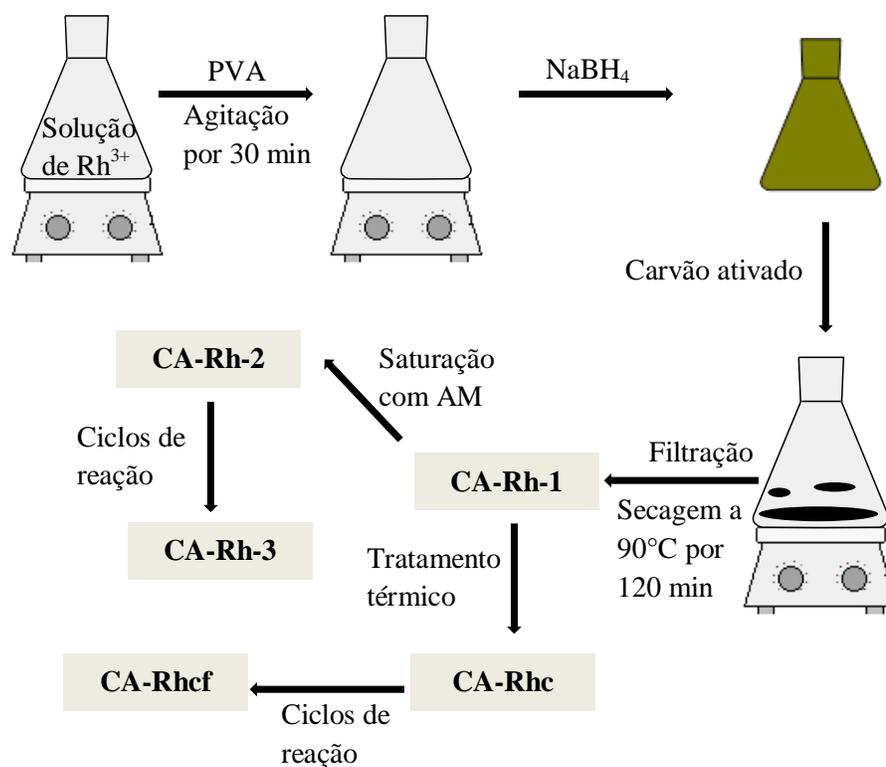


Figura 15 Esquema de preparo dos materiais utilizados

Tabela 2 Materiais preparados e caracterizados durante o trabalho

<i>Material</i>	<i>Características</i>
CA-Rh1	Carvão ativado contendo nanopartículas de Rh
CA-Rh2	Material CA-Rh1 saturado com azul de metileno
CA-Rh3	Material CA-Rh2 após sucessivos ciclos de reação
CA-Rh-c	Material CA-Rh1 após tratamento térmico
CA-Rh-cf	Material CA-Rh-c após sucessivos ciclos de reação

2.4 Caracterização dos materiais

2.4.1 Difractometria de raios x (DRX)

Para a caracterização do material utilizaram-se difratômetros Rigaku modelo DMax 2500PC (radiação Cu K α), com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, operando na faixa de 2θ de 5° a 85° , com velocidade de passo de $0,01^\circ$ e tempo de passo de 1 segundo. As análises por DRX foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise dos materiais por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) foi utilizada mediante mapeamento da superfície, seguida de análise da constituição química. No experimento foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO40, do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras (UFLA) e do Centro de Microscopia da UFMG.

2.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizou-se um microscópio marca Philips, modelo CM120, instalado no Departamento de Química da UFSCar. O preparo das amostras para a obtenção das imagens consistiu na dispersão de uma pequena quantidade de amostra em etanol, com um ultrassom, durante 10 minutos e, posteriormente, uma alíquota de $20 \mu\text{L}$ das amostras foi depositada em uma grade de cobre. Para a estimativa do tamanho

das nanopartículas observadas nas micrografias, foi utilizado o software Golden Ratio.

2.4.4 Calorimetria exploratória diferencial

Os materiais foram submetidos à análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), objetivando-se conhecer a influência da temperatura sobre o suporte, bem como parasobre os contaminantes. Para este estudo utilizou-se um aparelho Shimadzu, modelo DSC-60A.

2.5 Testes catalíticos

Para a comprovação da atividade catalítica do material, foram realizados testes de evolução de oxigênio e degradação do azul de metileno. O processo de decomposição do corante foi acompanhado pela técnica de espectrofotometria UV-vis, utilizando-se um equipamento marca Shimadzu, modelo UV 1800, com leitura de 200 a 800 nm, em cela de quartzo de 1,0 cm. Em ambos os processos, foram utilizados 10 mL de solução 150 mg/L do corante, juntamente com 10 mg do material CA-Rh2, 0,4 mL de peróxido de hidrogênio 0,1% em volume e 0,5 mL de solução de NaOH 0,1% massa em volume. A degradação do azul de metileno foi testada em sucessivos ciclos reacionais, a fim de se avaliar a possibilidade de reutilização do material. Após perda de atividade, o carvão impregnado com ródio foi filtrado e seco em estufa, a 120 °C, por 2 horas, sendo denominado CA-Rh3.

2.6 Análise do material catalítico por espectrometria de massas com ionização por elétrons

Foram realizados experimentos de dessorção térmica com os materiais por meio de introdução direta das amostras sólidas em um espectrômetro de massas marca Shimadzu, modelo QP2010 plus, com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 350 °C, monitorando-se íons de razão m/z de 50 a 400 Da, durante o processo.

2.7 Análise do meio reacional por espectrometria de massas com ionização electrospray

Para a identificação dos intermediários nas reações de degradação do azul de metileno pelo catalisador, foram retiradas, em intervalos de tempos pré-determinados, alíquotas de 10 µL da solução do corante e adicionadas a 750 µL de metanol e 750 µL de água ultrapura (Milli-Q). A mistura resultante foi analisada em um espectrômetro de massas Agilent 1100-LC/MSD-Trap nos modos positivo e negativo. Nas análises por ESI/MS utilizou-se fluxo de N_{2(g)} igual a 5L min⁻¹, tensão do capilar de 3,5 kV e no skimmer de 35 V.

2.8 Reativação do catalisador

Após o 10º ciclo reacional do azul de metileno com o CA-Rh2 e H₂O₂, o catalisador foi filtrado e colocado sob agitação com uma solução aquosa de NaBH₄, durante 1 hora, à temperatura ambiente (25,0±1,0° C), para avaliação da capacidade de regeneração do material. O sólido foi filtrado, seco em estufa e submetido novamente a testes catalíticos de degradação, conforme descrito no item 2.4.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das nanopartículas por UV-vis

A dispersão de nanopartículas de Rh foi caracterizada por espectrofotometria UV-vis, mostrada na Figura 20b. Os dados do espectro de varredura mostraram um espectro típico de íons de ródio e do metal na forma nanoparticulada, conforme descrito na literatura (HARADA; ABE; KIMURA, 2005).

Verificou-se um máximo de absorção para a solução de Rh^{3+} próximo a 200 nm, devido à presença, nesse íon, de orbitais d vazios, os quais são preenchidos durante a redução para Rh^0 , não existindo mais a transição eletrônica. A banda de transição eletrônica do metal nanoparticulado correspondente à ressonância plasmônica foi observada em baixa intensidade, conforme dados publicados (HARADA; ABE; KIMURA, 2005).

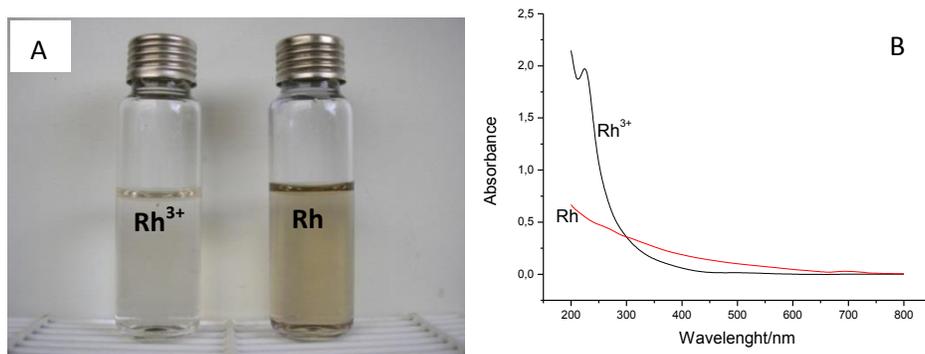


Figura 16 (A) Fotografia da solução aquosa de Rh^{3+} e da dispersão de nanopartículas metálicas de Rh. (B) Espectro UV-vis para a solução e dispersão mostradas em (a)

3.2 Caracterização dos catalisadores sólidos

Os catalisadores CA-Rh1, CA-Rh2, CA-Rh3, CA-Rh-c e CA-Rhcf foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sonda de EDS, difratometria de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), obtendo-se importantes informações com relação à constituição química e morfológica dos materiais antes e após reação.

3.2.1 Material não calcinado

3.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do material foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os dados mostrados na Figura 21 mostram uma disposição irregular do carvão, com partículas assimétricas e pequena granulometria no material CA-Rh1. Para verificar a presença de ródio no material, realizou-se uma varredura da superfície do catalisador com uma sonda EDS, efetuando-se a análise química do percentual de Rh impregnado no suporte carbonáceo.

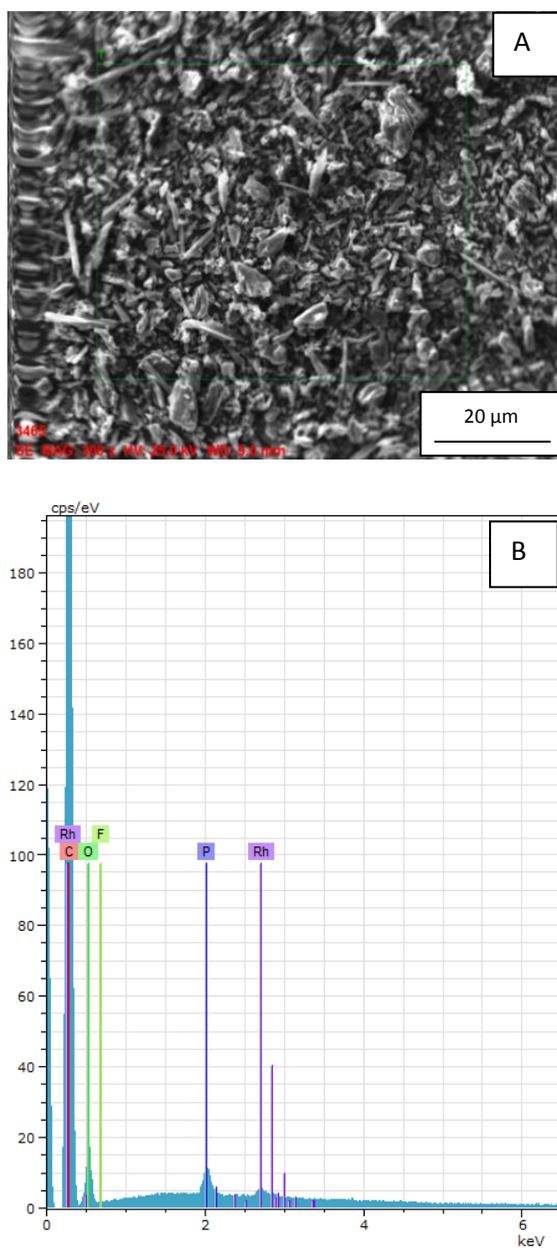


Figura 17 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) do material CA-Rh1 mostrando: (A) superfície geral do material e (B) análise por EDS no catalisador

A análise por MEV-EDS permitiu identificar no material CA-Rh1 uma concentração de aproximadamente 0,46% em massa de Rh, o que se aproxima muito da concentração de Rh^{3+} na solução. Na Figura 22 apresentam-se as imagens do material CA-Rh2, mostrando a superfície do material, bem como o gráfico da análise dos constituintes na amostra.

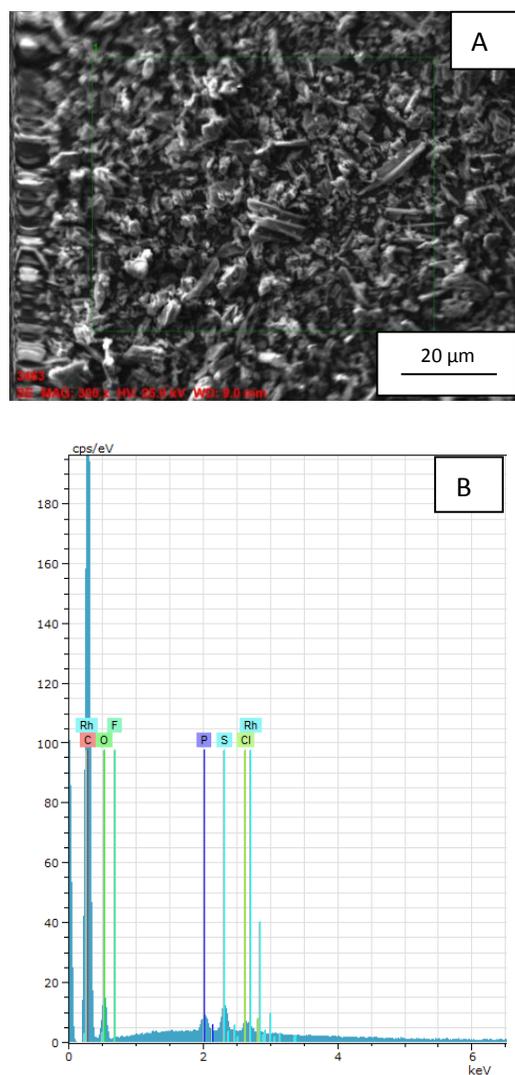


Figura 18 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) do material CA-Rh2 mostrando: (a) morfologia da superfície geral do catalisador e (b) análise por EDS da área demarcada na imagem em (a)

Na Figura 22 observam-se sinais de enxofre e cloro, sugerindo a presença do corante azul de metileno adsorvido na superfície do material. A análise do material CA-Rh3 também foi realizada pela técnica de MEV-EDS, obtendo-se os dados mostrados na Figura 23.

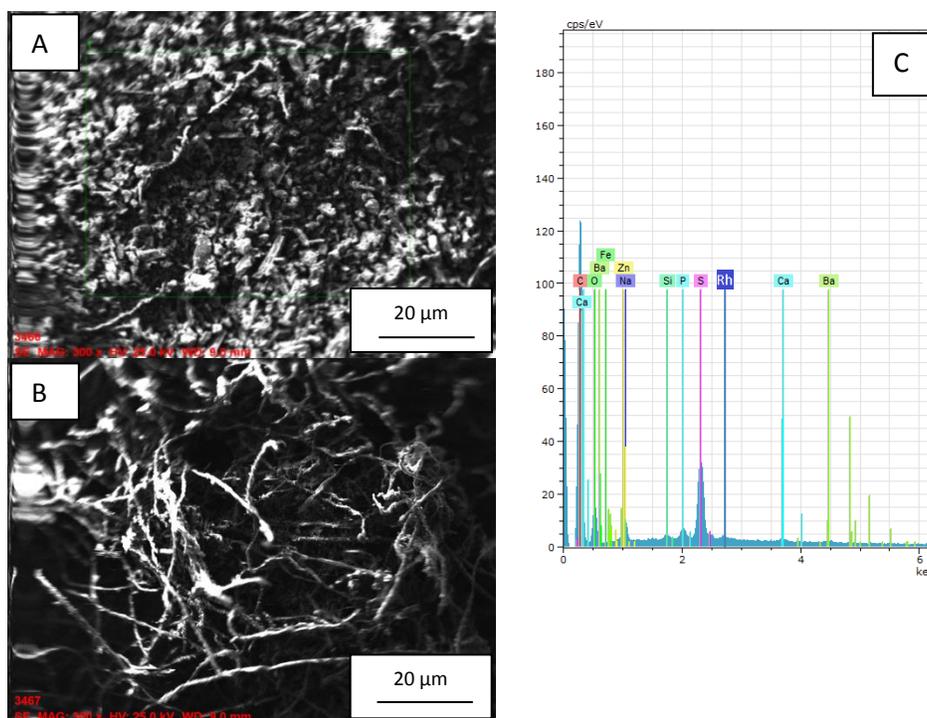


Figura 19 (A e B) Microscopia eletrônica varredura (MEV-EDS) do material CA-Rh3 e (C) o gráfico de composição química do catalisador

A caracterização por MEV/EDS permitiu observar uma boa dispersão de Rh sobre o material CA-Rh 1 e CA-Rh 2, bem como sua concentração no catalisador que se encontra coincidente com as condições experimentais. Verificou-se, no material CA-Rh3, uma morfologia distinta dos materiais anteriores, porém, com presença de Rh, fato esse corroborado pela utilização de outras técnicas de caracterização.

3.2.1.2 Difractometria de raios x

Para a averiguação de possíveis alterações no arranjo estrutural na superfície do catalisador, foi realizada análise por difratometria de raios x (DRX), obtendo-se os difratogramas mostrados na Figura 24.

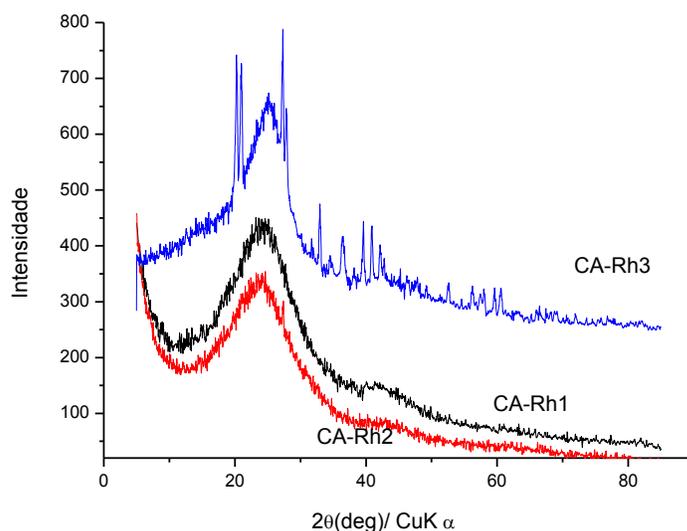


Figura 20 Difratograma dos materiais CA-Rh1, CA-Rh2 e CA-Rh3

Observou-se, no difratograma dos materiais CA-Rh1 e CA-Rh2, uma discreta reflexão em 2θ igual a 40,5, característica do plano de difração de índice (111) de Rh metálico nanoparticulado. Esse sinal observado juntamente com outro discreto no plano de difração de índice (200) em 2θ igual a 40,9 confirma a presença de Rh nanoparticulado no material com estrutura cúbica de face centrada (fcc) (PAN; WAI, 2009; SARMAH; DUTTA, 2014). A ausência das demais difrações características do metal em arranjos cristalinos, bem como a baixa intensidade e o alargamento dos sinais anteriormente mencionados, pode ser explicada devido à pequena concentração e à grande dispersão do metal no

carvão ativado (<0,5% em massa), como descrito na literatura (MULUKUTLA et al., 2002).

A análise do difratograma do material CA-Rh3 mostra a presença de novas reflexões, diferentemente do perfil do CA-Rh1 e CA-Rh2. Para o material após os sucessivos ciclos, pode-se observar, de acordo com dados da Figura 24, um material com cristalinidade diferente dos demais, em que sinais característicos de Rh^{3+} podem ser visualizados, como aquele em 2θ igual a $35,4^\circ$ (MUSIC et al., 2009). A reflexão intensa para esse material em 2θ igual a $27,3^\circ$ foi atribuída à substância $NaRhO_2$, que facilmente pode ser formada durante a reação, devido à elevada concentração de hidróxido de sódio no meio reacional.

Os resultados por DRX mostraram presença de ródio em estado de oxidação elevado na estrutura do material CA-Rh3, possivelmente na forma trivalente, sugerindo uma tendência de oxidação do metal durante as reações.

3.2.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A análise dos diâmetros médios das nanopartículas de ródio na estrutura foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), obtendo-se para o material CA-Rh1, os dados mostrados na Figura 25.

Verificou-se, para o material CA-Rh1, uma boa distribuição das partículas de Rh por toda superfície, apresentando uma distribuição gaussiana para o diâmetro médio das partículas de Rh, centrada em, aproximadamente, 2,44 nm. O material CA-Rh2 apresentou micrografia idêntica ao do anterior, verificando-se que a presença de azul de metileno na superfície do catalisador não teria interferido na dispersão das nanopartículas do material CA-Rh2 e, conseqüentemente, na perda do metal para o meio aquoso.

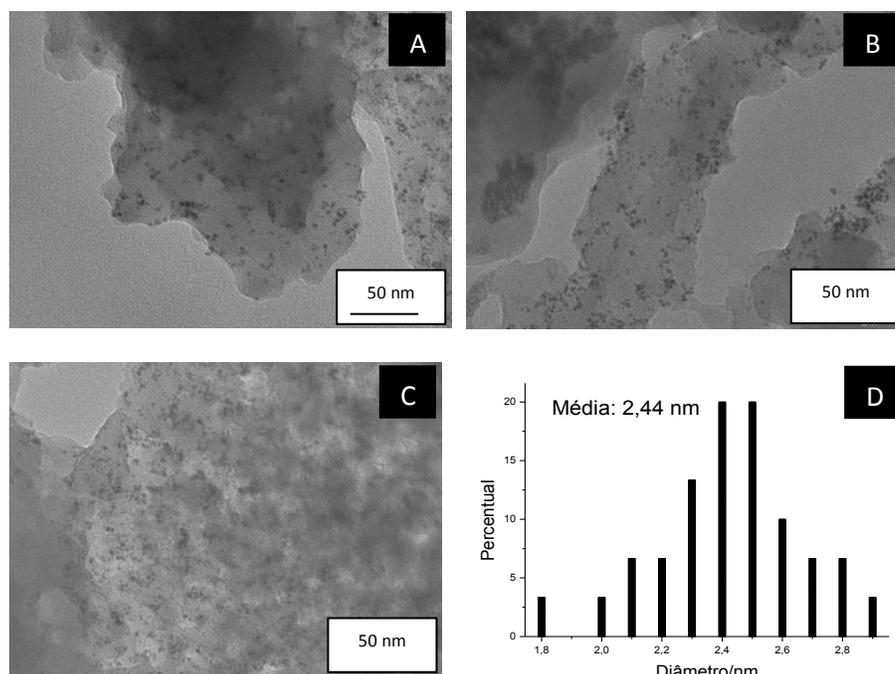


Figura 21 (A, B e C) Micrografias do material CA-Rh1 obtida por TEM, (D) diâmetro das partículas de Rh no material CA-Rh1

A análise da TEM para o material CA-Rh 3, mostrado na Figura 26, permite concluir sobre a presença de nanopartículas de Rh no material CA-Rh3, porém, de maneira não uniforme, como observado no material antes da reação, apresentando áreas com quantidades menores de Rh. Para esse material verificou-se um tamanho médio das partículas de 2,41 nm, ficando bem próximo do material de partida. Foi constatada, ainda, nessas micrografias, presença de aglomerados de formato irregular e tamanho entre 15 e 20 nm, as quais não foram consideradas para o cálculo da média de diâmetro. Tais aglomerados são mostrados na micrografia da Figura 26 por pontos maiores e escuros.

As análises por TEM permitem supor que, após as reações, as nanopartículas de ródio migraram para regiões específicas no material, possivelmente para formar aglomerados de maior tamanho, o que, juntamente com análise de outras técnicas, permite explicar a diminuição da eficiência como catalisador.

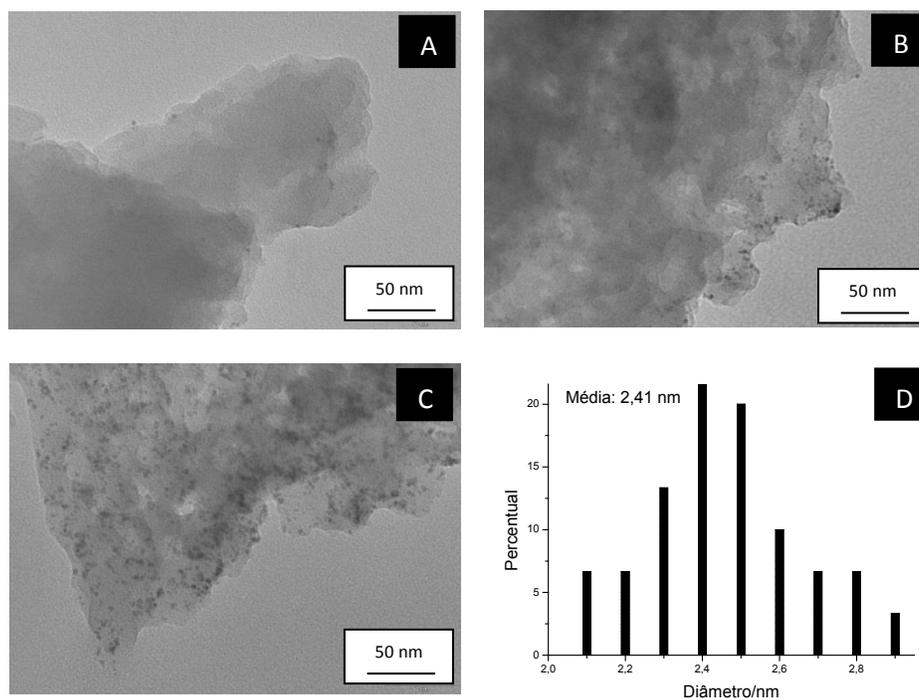


Figura 22 (A, B e C) Micrografias do material CA-Rh3 obtida por TEM, (D) diâmetro das partículas de Rh no material CA-Rh3

3.2.2 Material calcinado

Objetivando-se melhorar o desempenho catalítico do material CA-Rh1, o mesmo foi submetido a um tratamento térmico, conforme metodologia descrita no item 2.3. Esse procedimento, denominado calcinação, é frequentemente

utilizado para remover substâncias indesejáveis da superfície do suporte, as quais podem influenciar na potencialidade do material (HARRAZ et al., 2013).

3.2.2.1 Calorimetria exploratória diferencial

O procedimento de calcinação do material CA-Rh1 foi realizado após estudo prévio do comportamento térmico do suporte (carvão ativado), álcool polivinílico (PVA) e material CA-Rh1. Tal estudo foi avaliado mediante utilização da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na Figura 27 mostram-se os gráficos obtidos no referido estudo.

A análise das curvas de DSC permitiu identificar um pico exotérmico para o carvão ativado, iniciando em aproximadamente 450 °C, correspondente à combustão do mesmo em atmosfera de ar sintético. Essa temperatura é mantida no material CA-Rh1, verificando-se a baixa influência do material nanoparticulado no comportamento térmico do material.

O estudo térmico do álcool polivinílico (PVA) apresentado na Figura 26 (b) mostra picos endotérmicos em 200 °C e 320 °C, atribuídos à quebra de ligações interatômicas e um pico exotérmico em 410 °C, correspondente à combustão da substância.

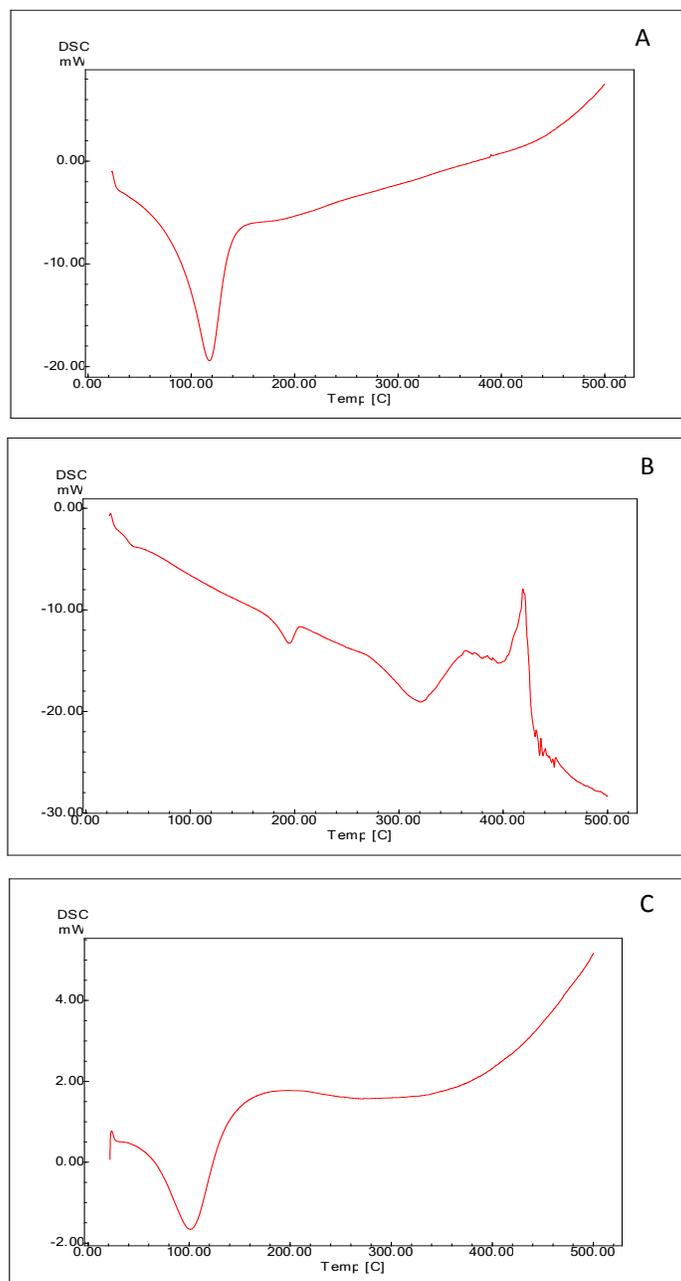


Figura 23 Calorimetria exploratória diferencial. (A) carvão ativado. (B) PVA e (C) CA-Rh1

Tendo em vista os valores apresentados, foi definida uma temperatura de calcinação para o material CA-Rh1 a 430 °C, sendo, dessa forma, realizada a retirada do resíduo de PVA do material, mantendo-se inativa a combustão do suporte.

3.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do material calcinado (CA-Rhc) foi também avaliada por microscopia eletrônica de varredura, sendo os resultados mostrados na Figura 28. A determinação de ródio no catalisador também foi realizada mediante varredura da superfície com uma sonda EDS.

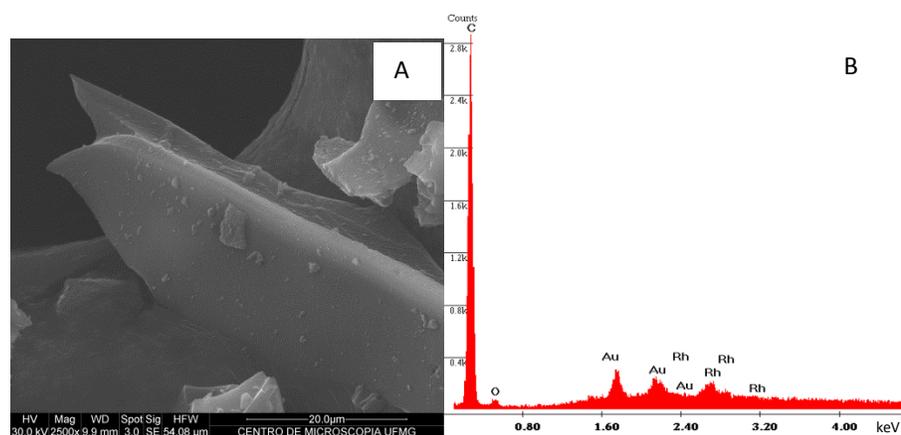


Figura 24 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material CA-Rhc, mostrando: (A) superfície geral do material e (B) análise por EDS no catalisador

Assim como no material não calcinado, o catalisador após tratamento térmico (Ca-Rhc) foi submetido a sucessivos ciclos de reações e, após recuperação final, foi caracterizado por MEV/EDS, conforme Figura 28.

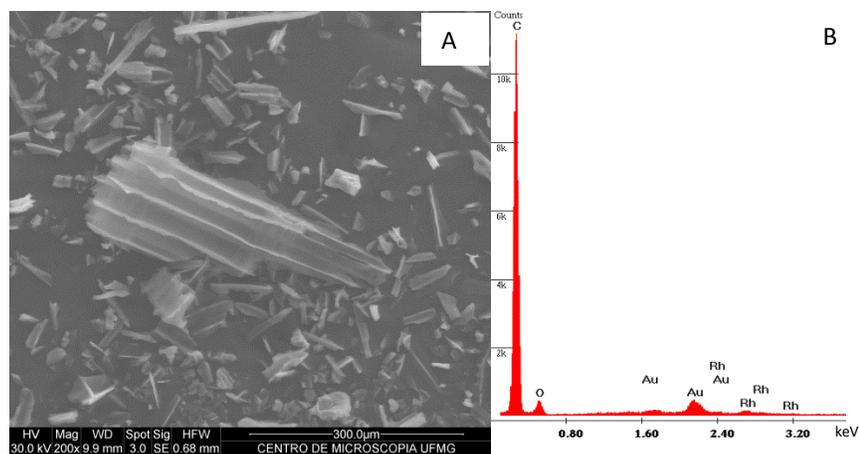


Figura 25 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material CA-Rhcf, mostrando (A) superfície geral do material e (B) análise por EDS no catalisador

Como ocorrido com o material sem tratamento térmico, o catalisador após calcinação, ao ser submetido aos ciclos reacionais, mostrou presença de ródio em sua superfície. Na Figura 30 apresenta-se o mapeamento na superfície do material, realizada pela mesma técnica, podendo-se observar, na coloração amarela, a dispersão de Rh pelo material CA-Rhcf.

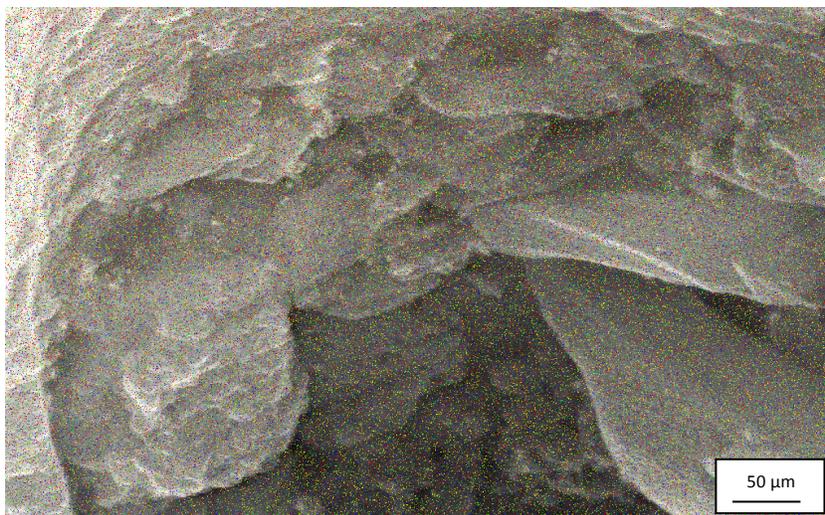


Figura 26 Mapeamento da superfície do material CA-Rhcf, mostrando, na coloração amarela, a dispersão de Rh pela superfície do catalisador

3.2.2.3 Difratometria de raios x

O material calcinado foi submetido à análise por difratometria de raios x (DRX), para avaliar alterações no arranjo estrutural em sua superfície. Os dados obtidos são apresentados na Figura 30.

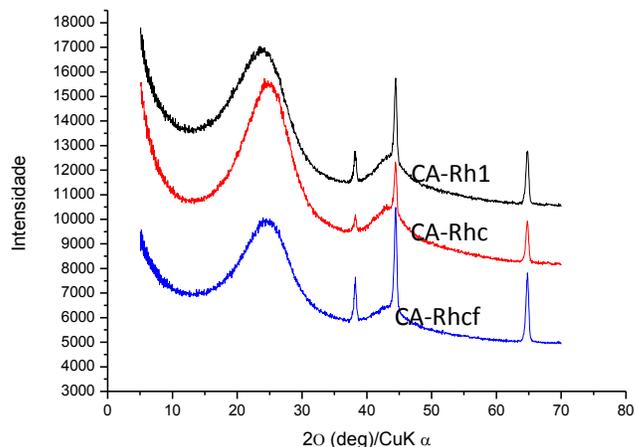


Figura 27 Difratoograma dos materiais CA-Rh1, CA-Rh-c e CA-Rh-cf

A análise dos difratogramas da Figura 30 permite visualizar discretas reflexões em 2θ igual a 40,5, característica do plano de difração de índice (111) de Rh metálico nanoparticulado e em 2θ igual a 41,1, condizente com o plano de difração de índice (200) com estrutura cúbica de face centrada (fcc) de ródio nanoparticulado (PAN; WAI, 2009; SARMAH; DUTTA, 2014). Como relatado para o material sem tratamento térmico, não foram observadas as demais difrações características do metal devido à pequena concentração no suporte (MULUKUTLA et al., 2002).

O difratograma do material após reação (CA-Rh-cf) não apresentou as reflexões características de Rh^{3+} , como observado para o material CA-Rh3, sugerindo que o metal nanoparticulado permaneceu no suporte em sua forma reduzida. Essa hipótese pode ser levantada mediante ausência das bandas em 2θ igual a 35,4° e a 27,3°, como constatado para o catalisador sem tratamento térmico (MUSIĆ et al., 2009). Os picos em 2θ igual 38, 44,5 e 65 não foram atribuídos a nenhuma substância de interesse.

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Evolução de oxigênio

Os materiais CA-Rh1 e CA-Rh-c foram avaliados quanto à capacidade catalítica na reação de azul de metileno em meio aquoso, utilizando-se peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Realizou-se, inicialmente, um estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio pelo material (evolução de oxigênio) com e sem a presença da substância orgânica, objetivando-se elucidar o mecanismo de oxidação dos catalisadores, conforme Figuras 32 e 33.

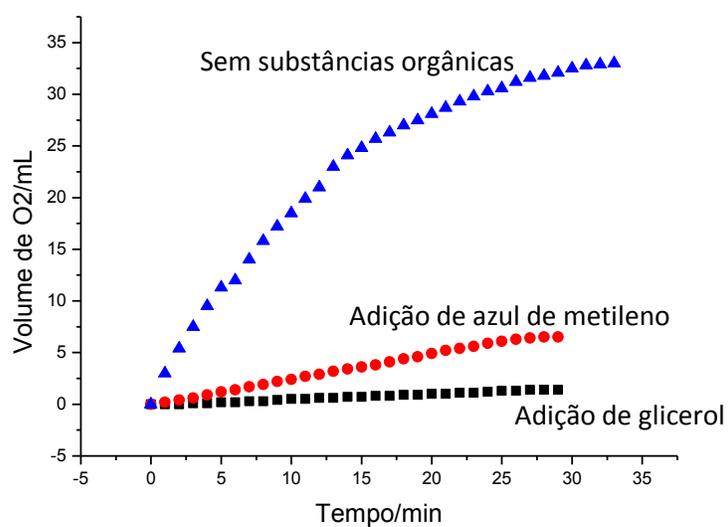


Figura 28 Monitoramento da evolução de O₂, proporcionada pelo catalisador CARh1, para uma solução de peróxido de hidrogênio em pH igual a 11

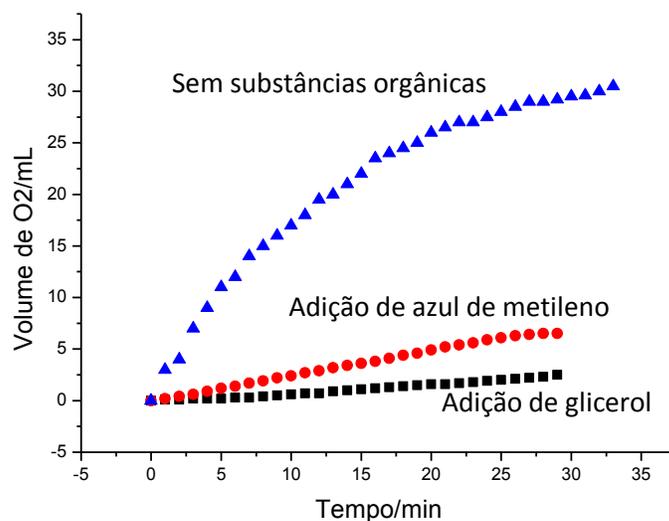


Figura 29 Monitoramento da evolução de O₂, proporcionada pelo catalisador CA-Rh-c, para uma solução de peróxido de hidrogênio em pH igual a 11

A análise das Figuras 32 e 33 mostra uma elevada produção de oxigênio no meio, evidenciando alta atividade do material sintetizado. Observou-se, ainda, redução na evolução de oxigênio pelo catalisador em presença de substâncias orgânicas, o que sugere que o mecanismo de oxidação ocorreria por via radicalar, já que tanto o corante AM como o glicerol são moléculas conhecidas como modelos de captadores de radicais OH.

3.3.2 Monitoramento da degradação do azul de metileno

Submeteu-se o corante azul de metileno à reação com os materiais CA-Rh2 e CA-Rh-c, em presença de peróxido de hidrogênio e pH 11, obtendo-se os resultados mostrados na sequência.

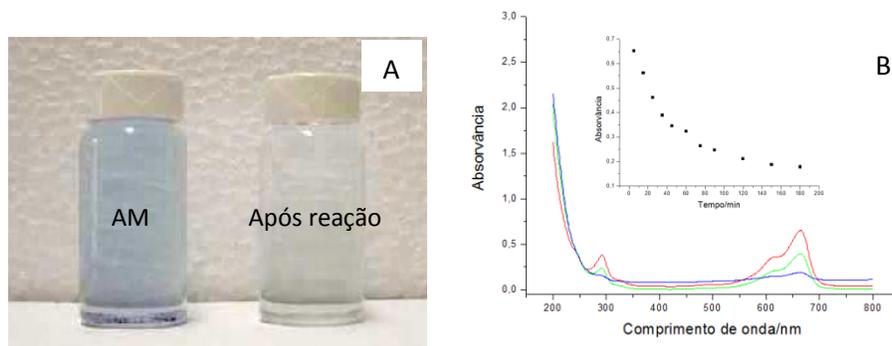


Figura 30 (A) Fotografias mostrando a descoloração da solução de azul de metileno em presença do CA-Rh2 e (B) monitoramento por UV-vis do processo de degradação pelo catalisador CA-Rh2, com destaque para o monitoramento cinético da solução do corante

Foi possível constatar que ocorreu a decomposição do corante azul de metileno nas condições utilizadas sem a formação de bandas em comprimentos de onda distintos do próprio corante, sugerindo uma possível mineralização ou, possivelmente, uma adsorção seletiva dos produtos de degradação. Outra possibilidade para o fato citado é que o provável produto formado não foi detectado pela técnica analítica utilizada.

3.3.3 Teste de reuso dos catalisadores

Para avaliar a possibilidade de reuso dos materiais sintetizados, foram realizados ensaios nos quais, após a decomposição do azul de metileno no primeiro ciclo, foi adicionada quantidades de peróxido, base e corante suficientes para atingir a situação inicial, podendo-se, assim, avaliar a capacidade de cada catalisador em atuar novamente na oxidação das espécies orgânicas.

A análise da Figura 35 mostra elevada degradação do corante nos primeiros ciclos do catalisador, a qual se reduz com o decorrer dos experimentos até o 10º ciclo, apresentando o valor de 30,48% de consumo do azul de metileno.

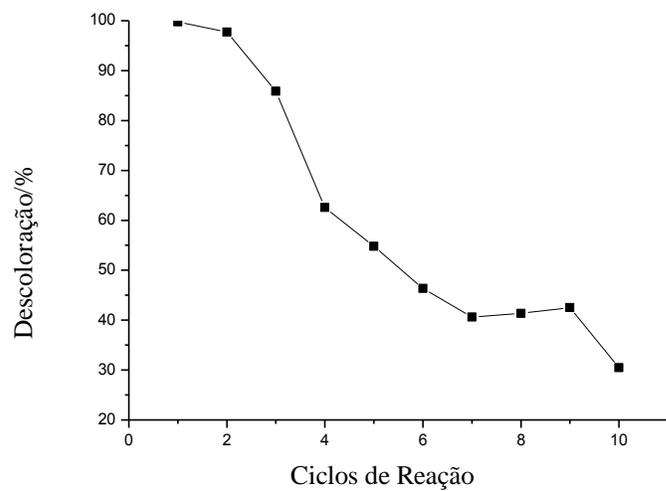


Figura 31 Ciclos do catalisador CA-Rh2 para a reação com azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio e meio alcalino

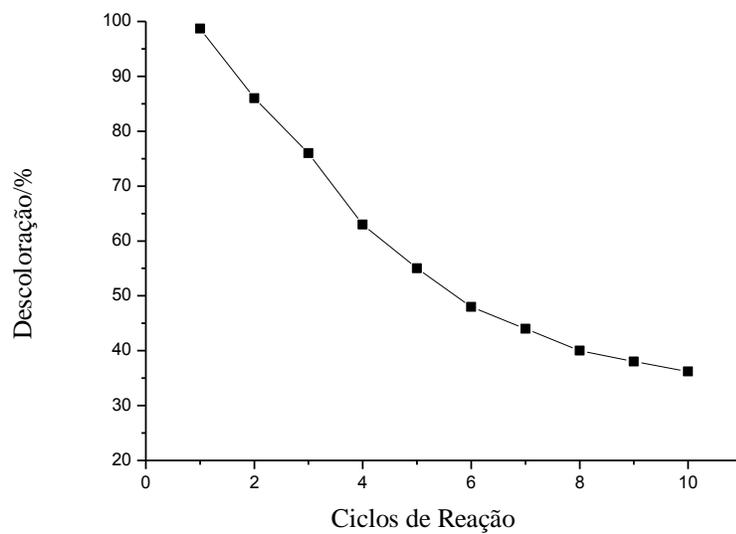


Figura 32 Ciclos do catalisador CA-Rh-c para a reação com azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio e meio alcalino

Os dados da Figura 36 sugerem que o catalisador após calcinação causa elevada degradação do corante nos primeiros ciclos, reduzindo com o decorrer dos experimentos até o 10º ciclo. Nesse ponto, verificou-se uma descoloração de 36,20% do corante. Na Tabela 6 apresenta-se o comparativo dos testes de reuso dos materiais, podendo-se constatar uma pequena melhora na eficiência do material calcinado, sugerindo que as nanopartículas foram estabilizadas na superfície do carvão ativado mediante tratamento térmico.

Tabela 3 Comparativo do teste de reuso dos catalisadores avaliados.

<i>Parâmetro/material</i>	<i>CA-Rh2</i>	<i>CA-Rh-c</i>
Degradação após 1º ciclo/%	99,77	98,7
Degradação após 5º ciclo/%	54,81	57,9
Degradação após 10º ciclo/%	30,48	36,2
Tempo de preparo/h	5	9

Foi possível constatar que ocorreu a decomposição do corante azul de metileno nas condições utilizadas sem a formação de bandas em comprimentos de onda distintos do próprio corante, sugerindo uma possível mineralização ou, possivelmente, uma adsorção seletiva dos produtos de degradação. Resultados semelhantes foram obtidos com o material calcinado (CA-Rh-c), podendo-se observar a descoloração da solução do corante com degradação de 98,7% contra 99,7% quando se utilizou o material CA-Rh2.

3.4 Análise da solução de AM por espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray

A investigação de possíveis intermediários de reação durante a degradação do azul de metileno foi realizada coletando-se frações da reação do

corante em presença de peróxido de hidrogênio e o catalisador CA-Rh2. Cada fração foi, então, analisada por espectrometria de massas com ionização por electropray (ESI-MS), nos modos positivo e negativo, em solução metanol:água (1:1) tamponada com formato de amônio. Nas Figuras 37 e 38 apresentam-se espectros obtidos com a técnica.

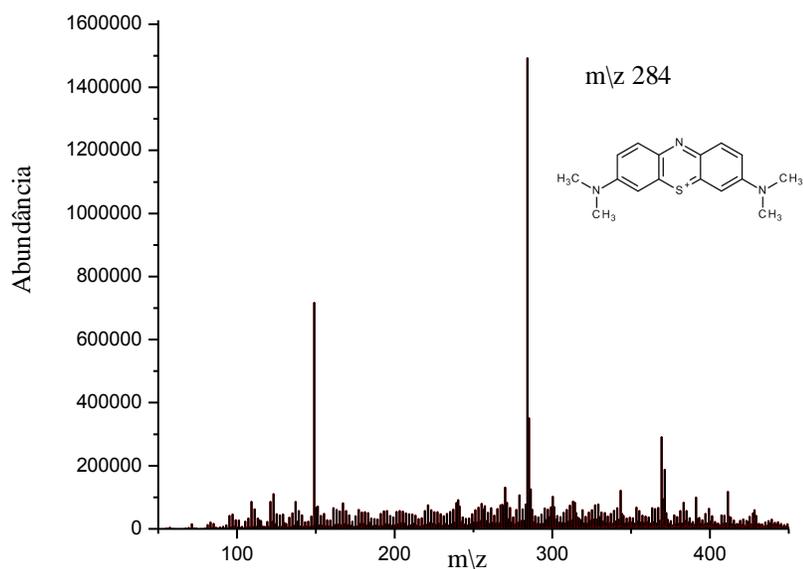


Figura 33 Espectro ESI(+) de uma solução de azul de metileno em metanol: água (1:1)

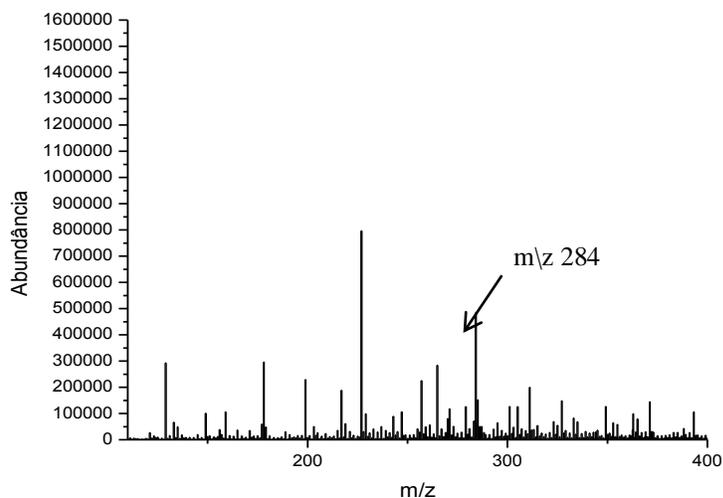


Figura 34 Espectro ESI(+) de uma solução de azul de metileno em metanol:água (1:1), após 30 minutos de reação com CA-Rh2

Analisando-se os espectros de massa das Figuras 37 e 38 nota-se que o azul de metileno é degradado com o decorrer da reação, haja vista a redução na intensidade do pico em m/z 284. Os picos aparentemente novos no espectro da Figura 38 não foram atribuídos a nenhum intermediário de interesse ou se encontram com intensidade muito baixa, próximo à linha base do equipamento. Além disso, analisando-se o espectro da Figura 37 observa-se que esses picos já existiam, porém, se encontravam suprimidos pela elevada abundância do pico em m/z 284.

3.5 Análise dos materiais sólidos por espectrometria de massas com ionização por elétrons

No intuito de investigar uma possível adsorção de produtos de oxidação nas reações, realizou-se a análise direta dos materiais CA-Rh2 e CA-Rh3 via

espectrometria de massas com ionização por elétrons, utilizando-se uma sonda de sólidos com aquecimento em gradiente. Esse aquecimento provoca uma dessorção térmica tanto no corante adsorvido na superfície do material CA-Rh2 quanto em possíveis produtos de oxidação que possam estar adsorvidos fortemente à superfície do carvão ativado.

Em cada temperatura previamente definida, um espectro de massas era gerado, sendo este, juntamente com perfil obtido pelo aquecimento dos materiais CA-Rh1 e CA-Rh2, comparado com aquele obtido para o azul de metileno puro.

Todos os perfis obtidos, bem como os espectros de massas para cada temperatura estudada, encontram-se nos anexos A, B e C.

Observou-se uma discreta diferença entre os espectros de massa do material após reação (CA-Rh3), comparando-se com os espectros do azul de metileno puro e também do material CA-Rh2. Tal diferença, mesmo que pequena, pode ser atribuída à formação de produtos de oxidação ou degradação do azul de metileno, não detectados por ESI-MS, possivelmente devido à adsorção na superfície do catalisador ou, mesmo, pela baixa concentração na superfície do carvão ativado.

3.6 Dessorção química e análise por ESI/MS

Objetivando-se investigar possíveis intermediários de reação adsorvidos na superfície do carvão, o material CA-Rh3 foi colocado sob agitação contínua, a 50 °C, em acetonitrila, seguida de análise da solução por ESI-MS. Comparando-se o espectro de massas obtido com aquele visualizado para o material CA-Rh2, não foram detectadas diferenças para serem atribuídas a algum intermediário de reação.

3.7 Reativação do catalisador após reação

Após o término do 10º ciclo de reação, o material CA-Rh3 apresentou baixa atividade catalítica, sendo necessário realizar uma reativação do mesmo. Sendo assim, o material foi colocado sobre agitação contínua com NaBH_4 em condições ambientes e, após filtração e secagem a 120 °C, o material resultante foi novamente testado com relação à sua atividade catalítica.

O material obtido pelo processo de reativação foi, então, colocado em frasco fechado com azul de metileno sob agitação contínua, juntamente com peróxido de hidrogênio em meio básico, proporcionando uma descoloração de 26,50% da solução do corante.

4 CONCLUSÕES

Utilizando-se a metodologia do presente trabalho foi possível sintetizar e suportar em carvão ativado, nanopartículas de ródio com tamanho aproximado de 2,44 nm, sendo os materiais completamente caracterizados pelas técnicas utilizadas. Verificou-se também que elas estariam inicialmente dispersas por todo material que apresentou excelente atividade catalítica, bem como boa possibilidade de reuso.

Nos testes catalíticos observou-se uma degradação das substâncias orgânicas por mecanismo radicalar, não sendo constatados, por ESI-MS, intermediários na degradação do corante AM, podendo-se inferir uma possível mineralização ou a adsorção seletiva de produtos de oxidação.

A perda na atividade catalítica observada para o CA-Rh1, depois de 10 ciclos de reação, pode ser explicada pela oxidação parcial nas nanopartículas de Rh, fato esse corroborado pela análise por TEM, que mostrou presença de aglomerados em determinadas regiões do material e, ainda, a presença de bandas características de Rh^{3+} , como constatado nos difratogramas. Mesmo não sendo obtido êxito na reativação do material CA-Rh3, trabalhos futuros poderão avaliar a reativação do material através de reações de redução dos íons metálicos de Rh^{3+} .

Quanto ao tratamento térmico para a obtenção do material CA-Rh-c, verificou-se uma pequena melhora na atividade catalítica após sucessivos ciclos, possivelmente pela estabilidade das nanopartículas no material, comprovada pela análise por EDS do material CA-Rh-cf. A perda na atividade do material calcinado ocorreu como no material sem tratamento térmico, pois, mesmo com as nanopartículas sendo estabilizadas e não oxidarem a Rh^{3+} , possivelmente elas foram lixiviadas para o meio aquoso, perdendo sua atividade catalítica.

REFERÊNCIAS

- ALVES, D. et al. CuO nanoparticles: an efficient and recyclable catalyst for cross-coupling reactions of organic diselenides with aryl boronic acids. **Tetrahedron Letters**, Elmsford, v. 50, n. 48, p. 6635-6638, Dec. 2009.
- BAEZA, J. A. et al. Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 240, p. 271-280, Mar. 2014.
- CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 7, p. 696-697, Mar. 2002.
- DIMITRATOS, N. et al. Oxidation of glycerol using gold-palladium alloy-supported nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 25, p. 4952-4961, Apr. 2009.
- FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- GUHA, N. R.; BHATTACHERJEE, D.; DAS, P. Solid supported rhodium(0) nanoparticles: an efficient catalyst for chemo- and regio-selective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines under microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, Elmsford, v. 55, n. 18, p. 2912-2916, Apr. 2014.
- GUPTA, N.; SINGH, H. P.; SHARMA, R. K. Metal nanoparticles with high catalytic activity in degradation of methyl orange: an electron relay effect. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 335, n. 1/2, p. 248-252, Feb. 2011.
- HARADA, M.; ABE, D.; KIMURA, Y. Synthesis of colloidal dispersions of rhodium nanoparticles under high temperatures and high pressures. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 292, n. 1, p. 113-121, Dec. 2005.
- HARRAZ, F. A. et al. Catalytic hydrogenation of crotonaldehyde and oxidation of benzene over active and recyclable palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 370, p. 182-188, Apr. 2013.

JIN, C. et al. Rh–RhS_x nanoparticles grafted on functionalized carbon nanotubes as catalyst for the oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry**, Amsterdam, v. 20, n. 4, p. 736-742, Nov. 2010.

MOTOYAMA, Y. et al. Rhodium nanoparticles supported on carbon nanofibers as an arene hydrogenation catalyst highly tolerant to a coexisting epoxido group. **Organic Letters**, Washington, v. 11, n. 21, p. 5042-5045, Sept. 2009.

MULUKUTLA, R. S. et al. Characterization of rhodium oxide nanoparticles in MCM-41 and their catalytic performances for NO–CO reactions in excess O₂. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 228, n. 1/2, p. 305-314, Mar. 2002.

MÚNERA, J. et al. Supported Rh nanoparticles on CaO-SiO₂ binary systems for the reforming of methane by carbon dioxide in membrane reactors. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 474, p. 114-124, Mar. 2014.

MUSIĆ, S. et al. Formation and characterisation of nanosize α -Rh₂O₃ particles. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 924/926, p. 221-224, Apr. 2009.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Chemometric approaches on glycerol oxidation with H₂O₂ over supported gold nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 370, p. 145-151, Apr. 2013.

PAN, H.; WAI, C. M. Sonochemical one-pot synthesis of carbon nanotube-supported rhodium nanoparticles for room-temperature hydrogenation of arenes. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 113, n. 46, p. 19782-19788, Oct. 2009.

SANKAR, M. et al. Hutchings oxidation of glycerol using gold-palladium alloy-supported nanocrystals. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 11, p. 696-697, July 2002.

SARMAH, P. P.; DUTTA, D. K. Stabilized Rh⁰-nanoparticles-Montmorillonite clay composite: synthesis and catalytic transfer hydrogenation reaction. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 470, p. 355- 360, Jan. 2014.

SCIRE, S. et al. Supported silver catalysts prepared by deposition in aqueous solution of Ag nanoparticles obtained through a photochemical approach. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 367, n. 1/2, p. 138-145, Oct. 2009.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, Washington, v. 108, n. 12, p. 5253-5277, Dec. 2008.

CAPÍTULO 3

OXIDAÇÃO DE OLEFINAS A PARTIR DE CATALISADORES NANOPARTICULADOS DE RÓDIO

RESUMO

No presente trabalho foi estudada a eficiência de catalisadores nanoparticulados de ródio na oxidação do ciclo-hexeno e limoneno em meio de peróxido de hidrogênio sob temperatura ambiente. A identificação dos produtos de oxidação foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Para o ciclo-hexeno foi conseguida uma taxa de conversão que variou de 55% a 58,2%, quando se utilizaram, respectivamente, o material não calcinado e aquele tratado termicamente. A seletividade conseguida para essa reação foi de 73,7%, para o produto hidroxilado na posição alílica à dupla ligação, por substituição de um átomo de hidrogênio. Produtos em menores proporções também foram identificados nessa reação como derivados hidroxilados e, ainda, o epóxido correspondente, o qual apresentou baixa seletividade com o meio catalítico utilizado. Os resultados para a reação do limoneno seguiram o mesmo princípio, obtendo-se maior abundância para produtos advindos de hidroxilação alílica, com destaque para a substância linalol, produto de elevado interesse comercial, o qual foi obtido com uma seletividade de 45,9%. Neste último, foi realizada uma otimização dos experimentos chegando-se a 48,35% de conversão do substrato na presença do catalisador e o meio oxidativo. Importante citar que a formação do linalol a partir do limoneno trata-se de uma proposta inédita, sendo, portanto, ponto de partida para futuros estudos. A identificação dos produtos no presente estudo foi útil para elucidar o mecanismo de ação do catalisador, o qual forma radicais OH[•] no meio reacional, justificando, assim, as abundâncias relativas das substâncias constatadas com base nas suas estabilidades químicas.

Palavras-chave: Olefinas. Oxidação. Nanopartículas.

ABSTRACT

In this work was studied the efficiency of catalysts nanoparticles rhodium in the oxidation of cyclohexene and limonene in the midst of hydrogen peroxide at room temperature. The identification of the oxidation products was carried out by gas chromatography coupled to mass spectrometry. For to cyclohexene was achieved a conversion rate ranging from 58,2% to 55 % when used respectively, the calcined material and that does not heat treated. The selectivity achieved for this reaction was to 73,7% for the hydroxylated product at the allylic position by replacing a hydrogen atom. Products in smaller proportions were also identified in this reaction as hydroxylated derivatives and also the corresponding epoxide which showed low selectivity with the catalytic medium used. The results for the limonene reaction followed the same principle, obtaining a greater abundance for products coming from allylic hydroxylation, highlighting the substance linalool of high commercial interest, which was obtained with a selectivity of 45,9%. In the latter, an optimization of the experiments was made achieving a 48.35% of the substrate conversion in the presence of the catalyst and the oxidant. Important to mention that the formation of linalool from limonene, it is a novel proposal and therefore the starting point for further study. The identification of the products in this study was useful in elucidating the mechanism of action of the catalyst, which forms OH radicals. in the reaction medium, thus justifying the relative abundances of the substances detected on the basis of their chemical stability.

Keywords: Olefins. Oxidation. Nanoparticles.

1 INTRODUÇÃO

Reações de oxidação de olefinas têm sido estudadas nos últimos anos, objetivando-se sua conversão para produtos de maior interesse comercial. Nesse sentido, a catálise química tem papel fundamental, quando o objetivo é obter substâncias em condições reacionais mais brandas e com alta seletividade, sendo os catalisadores metálicos considerados os mais estudados nesse contexto (WANG; WANG; MI, 2005).

Nessa temática, a utilização de nanopartículas metálicas em reações orgânicas tem crescido, nos últimos anos, devido à sua grande seletividade e ao seu potencial catalítico, sendo relatada a utilização de metais diversos, como Cu, Ag, Pd, Pt, Rh e Au (FERREIRA; RANGEL, 2009; GUPTA; SINGH; SHARMA, 2011; SALAVATI-NIASARI, 2009).

Em diversos trabalhos têm sido avaliado o potencial catalítico de nanopartículas metálicas em reações orgânicas como hidrogenação e oxidação. A conversão de benzeno a fenol, por exemplo, é reportada utilizando-se um catalisador nanoparticulado de Pd em polietilenoglicol, obtendo-se valores elevados de conversão e seletividade (HARRAZ et al., 2013).

Estudos recentes mostram, ainda, a utilização de nanocatalisadores à base de Au, Pt, Ru e Rh, na oxidação de glicerol, para a obtenção de produtos com maior valor agregado, visando um gerenciamento desse resíduo em indústrias de biodiesel (HARRAZ et al., 2013; NUNES; GUERREIRO, 2013; ZHENG; CHEN; SHEN, 2010). Materiais contendo Rh nanoparticulado têm sido amplamente descritos, na literatura, como catalisadores em reações de hidrogenação de arenos a substâncias de interesse comercial (GUHA; BHATTACHERJEE; DAS, 2014; MOTOYAMA et al., 2009).

Trabalhos diversos têm reportado aplicações diversas de nanopartículas metálicas para reações de oxidação, como, por exemplo, na conversão de tióis

por níquel em escala nanoparticulada (SAXENA; KUMAR; MOZUMDAR, 2007).

A utilização de metais em reações de oxidação tem despertado interesse especialmente na oxidação de olefinas, destacando-se sua conversão para intermediários de interesse comercial como epóxidos, os quais podem ser utilizados como materiais de partida para uma infinidade de produtos (KAMATA et al., 2003; QI et al., 2014).

Uma reação que tem despertado muito interesse na área de catálise é a conversão de monoterpenos para a produção de produtos de interesse industrial utilizando-se catalisadores nanoparticulados, sendo mostrados trabalhos recentes visando à transformação de limoneno a produtos de maior valor comercial (COSTA, 2011).

A reação de hidrogenação de pineno, limoneno, citronelol, geranial e linalol, utilizando-se nanopartículas de ródio, foi estudada, obtendo-se alto percentual de conversão na transformação desses substratos para produtos de maior interesse, apresentando excelentes seletividades (COSTA, 2011).

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a eficiência de catalisadores nanoparticulados de ródio suportados em carvão ativado, em reações de oxidação do ciclo-hexeno e do limoneno, monitorando os produtos formados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos, utilizou-se um catalisador de Rh nanoparticulado suportado em carvão ativado devidamente preparado e caracterizado conforme capítulo 2, sendo avaliada a oxidação pelo material não calcinado, descrito como CA-Rh1 e pelo material calcinado, denominado CA-Rh-c. Nas reações utilizaram-se ciclo-hexeno VETEC/Química Fina, peróxido de hidrogênio P.A. marca êxodo, limoneno (+/-) da VETEC, hexano VETEC e tetralina fornecida pela Sigma.

2.2 Condições reacionais

Na reação com ciclo-hexeno foram utilizados 10 mL do alceno em frasco fechado, juntamente com 10 mg do catalisador e 2 mL de peróxido de hidrogênio. O sistema foi acondicionado sob temperatura de 25 °C, em agitação contínua, durante 60 minutos.

Para a oxidação do limoneno foi realizada uma otimização dos parâmetros reacionais, chegando-se a uma condição reacional de 100 µL do terpeno, 20 µL de peróxido de hidrogênio, 5 mg do catalisador e 1 mL de água deionizada sob agitação contínua.

2.3 Análises cromatográficas

A investigação dos produtos formados durante as reações de oxidação foi realizada em um cromatógrafo gasoso marca Shimadzu, modelo QP2010 plus, acoplado a um espectrômetro de massas marca Shimadzu, modelo QP2010

plus, utilizando-se uma coluna RTX-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m. Para os estudos de conversão durante as reações, utilizou-se cromatógrafo gasoso marca Shimadzu com detector de ionização de chama (FID), utilizando-se uma coluna RTX-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m.

As condições experimentais para a reação do ciclo-hexeno foram ajustadas para fluxo 0,68 mL/mim, temperatura do injetor de 200 °C e isoterma de 60 °C e Split de 300. A injeção do meio reacional líquido ocorreu após diluição em tetralina (1,2,3,4-tetra-hidronaftaleno), para evitar a volatilização de produtos de interesse. Quando da utilização do detector de massas (MS) utilizou-se uma temperatura na fonte de íons de 200 °C e energia de 70 eV para a fonte de elétrons.

Para os experimentos com o limoneno, utilizaram-se fluxo de 105 μ L/mim e temperatura do injetor de 220 °C. A programação da temperatura foi otimizada iniciando-se a 80 °C, com rampa de 4 °C/min, até 240 °C, permanecendo por 5 minutos nessa temperatura. Para a injeção no cromatógrafo, 100 μ L da fase orgânica do meio reacional foram diluídos em 10 mL de hexano e 1 mL da solução resultante, introduzida no equipamento mediante amostrador automatizado. As condições do espectrômetro de massas foram as mesmas utilizadas no experimento com ciclo-hexeno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Oxidação do ciclo-hexeno

3.1.1 Percentual de conversão e comparativo com métodos clássicos

Para o cálculo da conversão de ciclo-hexeno no meio reacional, utilizou-se a cromatografia gasosa com detector FID, realizando-se procedimentos comparativos com métodos clássicos de oxidação. No presente estudo, além da oxidação com o catalisador CA-Rh1, utilizaram-se, ainda, o sistema Fenton clássico e modificado e também peróxido de hidrogênio isoladamente, nas condições apresentadas na Tabela 7. Todas as reações foram realizadas a 25 °C, medindo-se a conversão do substrato pela redução da área do pico cromatográfico após 60 minutos de reação.

Tabela 4 Condições experimentais na oxidação do ciclo-hexeno

<i>Experimento</i>	<i>Sistema de oxidação</i>	<i>Conversão do ciclo-hexeno/%</i>
1	H ₂ O ₂	0,10
2	Fenton *	10,20
3	Fenton modificado **	18,40
4	CA-Rh1/H ₂ O ₂	55,10
5	CA-Rh-c/H ₂ O ₂	58,20

* Sistema contendo Fe²⁺, H₂O₂ e pH igual a 3

** Sistema contendo Fe³⁺, H₂O₂ e HCOOH

A análise dos dados constantes na Tabela 7 permite concluir que a conversão do alceno em presença somente do peróxido de hidrogênio é praticamente nula dentro do tempo estudado, sendo necessária a utilização de reagentes/catalisadores. A conversão do ciclo-hexeno foi bem mais elevada

quando se utilizaram os catalisadores contendo nanopartículas de ródio do que nos métodos clássicos, como o reagente de Fenton, indicando uma atividade catalítica mais intensa na presença do metal nanoparticulado.

O catalisador calcinado (CA-Rh-c) apresentou um desempenho próximo ao material sem tratamento térmico na conversão do ciclo-hexeno. Para o cálculo da conversão do substrato nesse último experimento, foi deduzida a adsorção do reagente na superfície do carvão ativado.

3.1.2 Seletividade do processo oxidativo

A identificação dos produtos formados durante a oxidação do ciclo-hexeno foi realizada por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Para este estudo utilizou-se o catalisador CA-Rh1, podendo-se observar, no cromatograma da Figura 39, alguns produtos formados durante a reação com o catalisador. Os valores de área e a consecutiva seletividade são apresentados na Tabela 8.

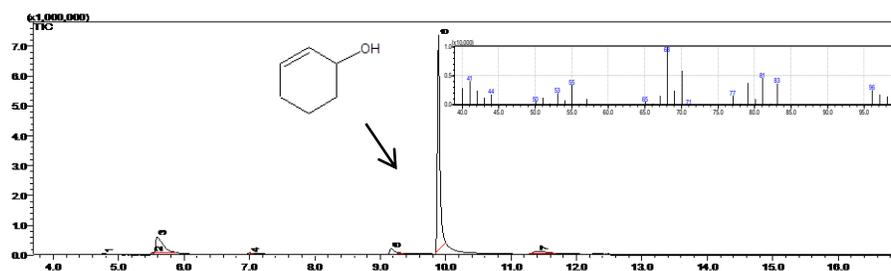


Figura 35 Cromatograma gasoso da mistura reacional de ciclo-hexeno com o catalisador CA-Rh1, em presença de peróxido de hidrogênio, após 60 minutos de reação. Em destaque, o principal produto de oxidação e seu espectro de massas

Tabela 5 Produtos obtidos na oxidação do ciclo-hexeno pelo catalisador nanoparticulado de ródio

<i>Substância</i>	<i>Tempo de retenção/min</i>	<i>Área</i>	<i>Seletividade/%</i>	<i>Substância atribuída</i>
1	4,767	255714	0,97	1, 2-epoxiciclo-hexano
2	5,516	129543	0,49	Ciclo-hexanol
3	5,587	4165724	15,83	3-ciclo-hexen-1-ol
4	7,042	181694	0,69	2-ciclo-hexen-1-ona
5	9,164	1040775	3,96	2,3-epoxiciclo-hexanona
6	9,891	19395780	73,71	2-ciclo-hexen-1-ol
7	11,416	1145632	4,35	1-ciclo-hexen-1-ol

A análise do espectro de massas para o produto 6 (Figura 39) permitiu atribuí-lo ao 2-ciclo-hexen-1-ol, pois o íon molecular de m/z 98 perde, por fragmentação via ionização por elétrons, uma molécula de etileno, levando à formação do íon estabilizado por ressonância em m/z 70 através do mecanismo de retro Diels-Alder. A formação do pico base em m/z 68 se dá pela mesma fragmentação, porém, originado do íon em m/z 96, formado pela perda de H_2 da molécula de 2-ciclo-hexen-1-ol.

Uma proposta para a oxidação do ciclo-hexeno no presente estudo é mostrada na Figura 41.

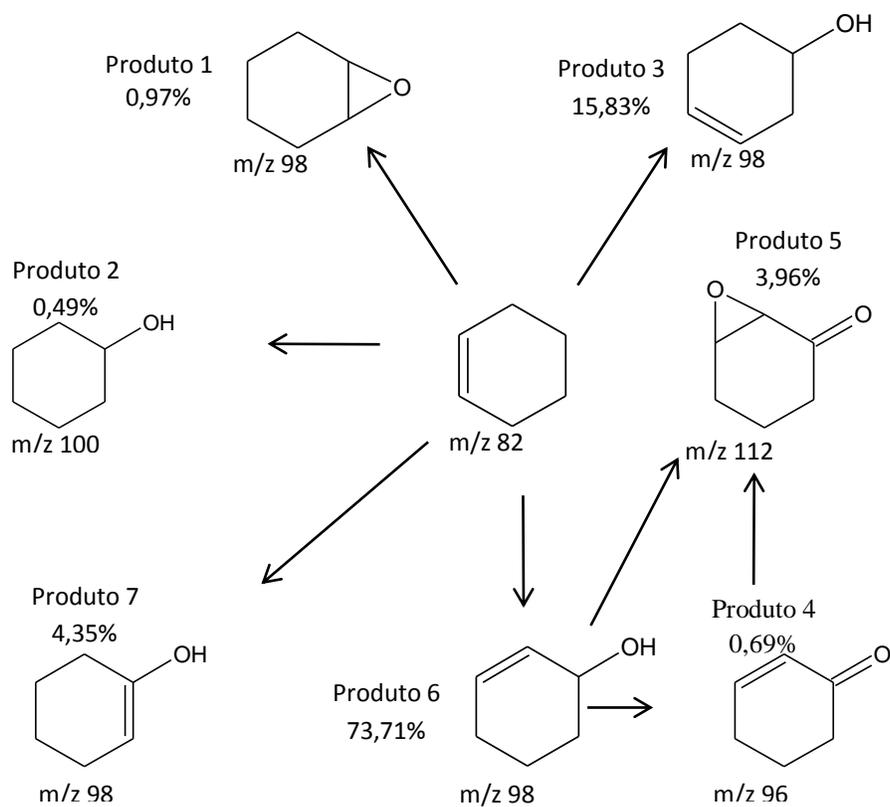
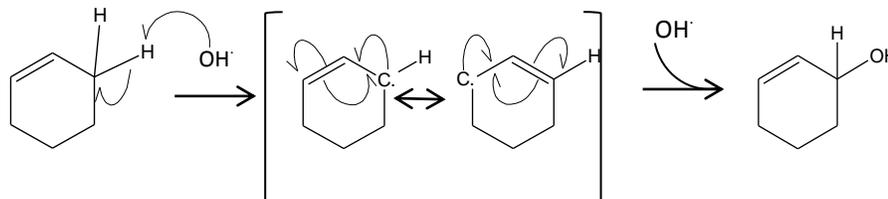


Figura 36 Distribuição de produtos de oxidação do ciclo-hexeno em presença do catalisador e peróxido de hidrogênio

A alta seletividade verificada para o produto 6 pode ser explicada pela reação de substituição favorável no carbono alílico, o qual, por ser mais ácido, forma, via radicalar, uma espécie estabilizada por ressonância, a qual pode ser atacada pelo radical OH produzido pelo catalisador no meio reacional, conforme esquema abaixo.



Esquema 1 – Mecanismo de oxidação do ciclo-hexeno para a formação do 2-ciclo-hexen-1-ol em presença de radicais OH^\cdot .

O baixo percentual constatado para o produto 7 pode ser explicado pela baixa estabilidade do radical vinílico intermediário, o que corrobora a hipótese do mecanismo de ação radicalar pelo catalisador. A reação de adição de água para formação do produto 2 também ocorre em baixa proporção, devido ao fato de a reação de substituição radicalar ser prioritária em virtude da grande concentração de espécies OH^\cdot no meio reacional.

Importante ressaltar que os resultados estão condizentes com as estabilidades dos radicais como são conhecidos, ou seja, o radical alílico intermediário na produção da substância 6 apresentou-se mais estável que o radical secundário na formação do produto 3 e este, mais abundante que o produto 7, formado a partir do intermediário vinílico.

A reação de epoxidação para a formação da substância 1 também ocorreu em baixas proporções, conforme esperado, devido ao fato de o ciclo-hexeno ser uma olefina não funcionalizada para esse tipo de reação. Já a abundância do produto 5 foi maior do que esse primeiro, já que o mesmo pode originar-se de duas rotas a partir das substâncias 6 e 4. Além disso, a epoxidação do 2-ciclo-hexen-1-ol é mais favorável que a do ciclo-hexeno, devido à presença do grupo OH na posição alílica, que atua como um ativador para a substância.

3.2 Oxidação do limoneno

3.2.1 Cálculo do percentual de conversão

A avaliação da capacidade catalítica do material foi testada na oxidação do limoneno, tendo em vista o grande interesse comercial nesse processo. Para este estudo, foi utilizado o catalisador nanoparticulado não calcinado (CA-Rh1), sendo realizada uma otimização do processo, como mostrado na Tabela 3, utilizando a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama. Tendo em vista a relação entre a conversão do limoneno e a proporção do catalisador/peróxido de hidrogênio, o experimento 3 mostrou-se mais eficiente, sendo utilizado, portanto, na reação para a identificação dos produtos de oxidação.

Tabela 6 Otimização do experimento de oxidação do limoneno pelo catalisador CA-Rh1, após 50 minutos de reação.

<i>Experimento</i>	<i>Limoneno/μL</i>	<i>H₂O₂/μL</i>	<i>CA-Rh/mg</i>	<i>H₂O/mL</i>	<i>Conversão/%</i>
1	100	80	5	1	47,20
2	100	80	10	1	48,35
3	100	20	5	1	35,55
4	100	20	10	1	36,47
5	100	40	5	1	40,12
6	100	40	10	1	41,77
7	100	10	5	1	22,95
8	100	10	10	1	24,58
9	100	10	0	1	4,25

Para o cálculo dos percentuais de conversão mostrados na Tabela 3 realizou-se, em paralelo com a reação, um experimento de adsorção para desconsiderar a quantidade de limoneno que seria adsorvida na superfície do

carvão ativado, sendo valores de conversão calculados a partir das áreas iniciais e após 50 minutos de reação com o catalisador.

3.2.2 Produtos de oxidação do limoneno

A identificação dos produtos formados durante a oxidação do limoneno foi realizada por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, sendo mostrados, respectivamente nas Figuras 42 e 43, os cromatogramas do substrato em hexano e meio reacional após 50 minutos de reação. O pico correspondente ao solvente nas Figuras 42 e 43 e aquele relativo ao limoneno na Figura 43 não são mostrados, devido à supressão dos mesmos durante a análise, uma metodologia comum para evitar saturação da coluna e detector, quando a quantidade das substâncias é elevada.

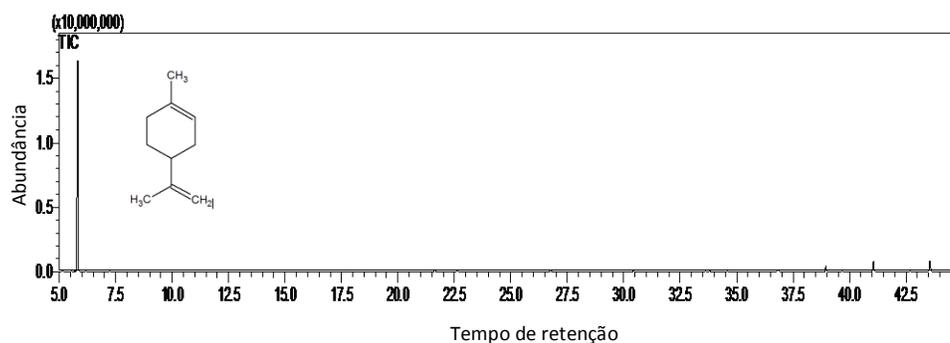


Figura 37 Cromatograma gasoso de uma solução de limoneno em hexano

Constatou-se, nos dados gráficos da Figura 42, um pico intenso no tempo de retenção de 5,79 minutos para a substância limoneno, suprimindo-se o pico do solvente (hexano) para evitar saturação da coluna. Após a reação com o catalisador em meio de peróxido de hidrogênio, notou-se o aparecimento de

diversos picos no cromatograma e, suprimindo-se o relativo ao substrato, foi possível identificar produtos de oxidação como mostrado na sequência.

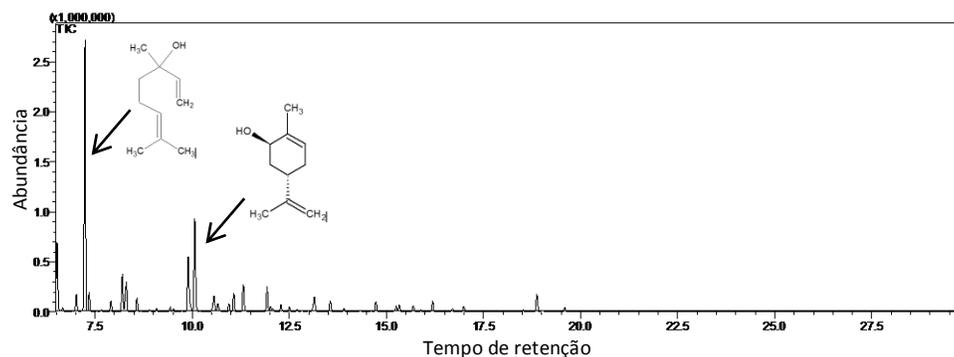


Figura 38 Cromatograma gasoso do meio reacional de limoneno com peróxido e catalisador CA-Rh1, após 50 minutos de reação

No cromatograma da Figura 43 é possível identificar diversos produtos de reação, com destaque para o pico majoritário em 7,23 minutos, correspondente à substância linalol, a qual apresentou seletividade de 45,90% para a reação. Na Tabela 10 mostram-se os principais produtos identificados pelos seus espectros de massa, bem como a seletividade dos mesmos.

A cinética para essa reação foi também estudada. Na Figura 44 é possível observar o monitoramento por GC/MS de alguns dos produtos formados. A partir a análise desses dados foi possível chegar a um tempo ideal de 50 minutos para a reação, pois, a partir daí, ocorre consumo do linalol e de outras substâncias de interesse, como os isômeros do carveol.

Tabela 7 Substâncias identificadas na oxidação do limoneno pelo catalisador CA-Rh1, após 50 minutos de reação

<i>Tempo de retenção/min</i>	<i>Área</i>	<i>Percentual/%</i>	<i>Substância atribuída</i>
7,23	5966468	45,90	Linalol
8,20	879962	6,77	Cis-óxido de limoneno
8,30	756730	5,822	Trans-óxido de limoneno
8,60	299661	2,31	Citrolenal
9,83	1094990	8,42	Terpineol
10,1	2359597	18,15	Trans-carveol
10,55	274478	2,11	Cis-carveol
11,30	754761	5,80	Carvona
11,90	611149	4,70	Citral

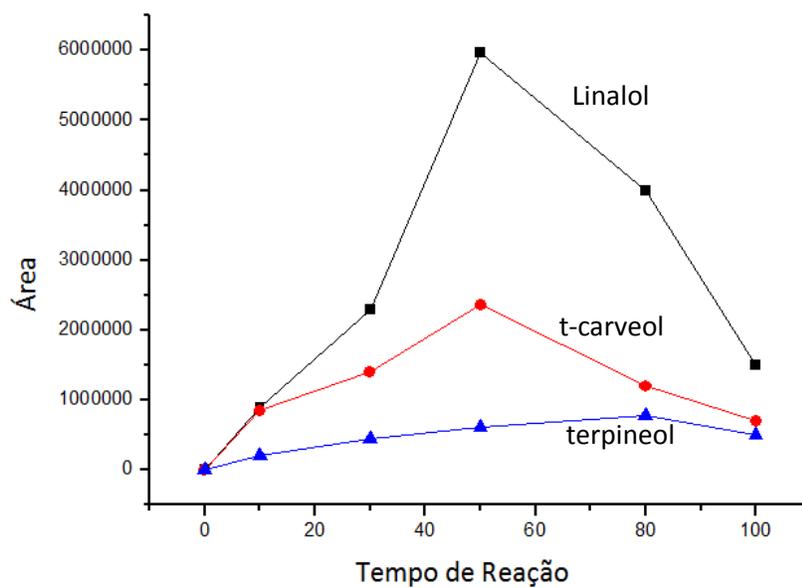


Figura 39 Cinética de reação mostrando alguns produtos de interesse na reação do limoneno com o catalisador CA-Rh1

O esquema proposto para a oxidação do limoneno é mostrado na Figura 45.

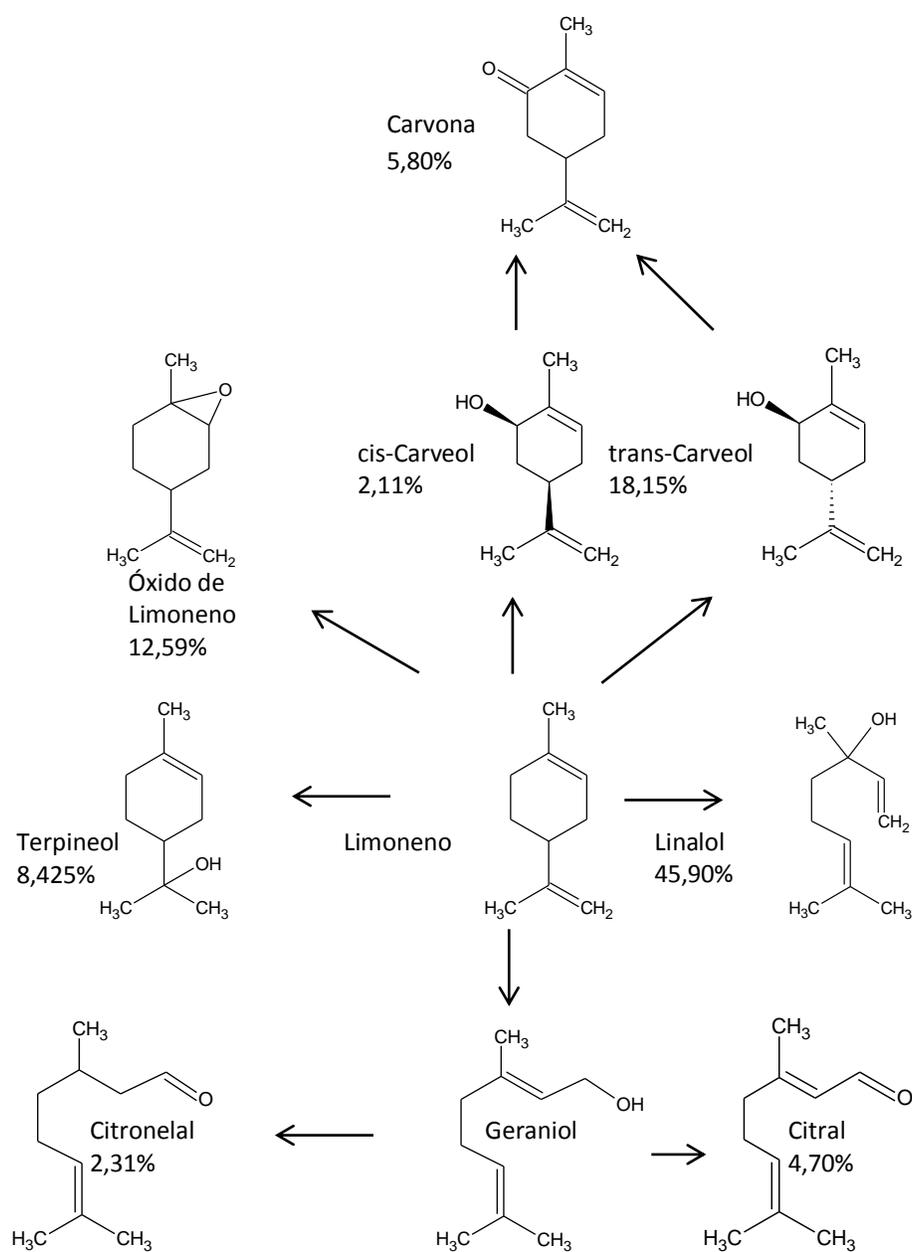
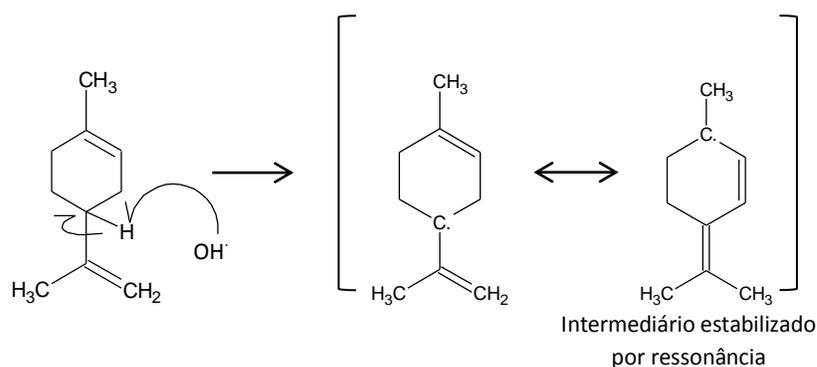


Figura 40 Proposta de oxidação do limoneno em presença de peróxido de hidrogênio e o catalisador CA-Rh1

A elevada seletividade à substância linalol pode ser explicada pela formação, a partir do limoneno, de um radical terciário alílico, o qual, por rearranjo, leva a uma espécie estabilizada por ressonância que pode, então, ser atacada pelo radical OH^\cdot existente no meio reacional, como mostrado no esquema 2. Esse intermediário pode, além de formar o linalol, originar as substâncias citronelal, geraniol e citral, devido à abertura do anel, em vez da hidroxilação alílica. Por esse caminho ser menos provável, observou-se uma pequena abundância para esses três compostos citados.



Esquema 2 – Proposta de radical estável intermediário na formação dos produtos identificados

A formação de carveol encontra-se coerente com o mecanismo radicalar proposto para o catalisador, já que, para a formação deste, é necessária a abstração de um hidrogênio do carbono alílico secundário, o qual é menos provável que o terciário na formação do linalol. Já a hidroxilação da dupla para a formação do terpineol ocorreu em baixas proporções, assim como na oxidação do ciclo-hexeno, já que o radical vinílico é menos estável que o alílico.

A reação de epoxidação foi também pouco relevante neste estudo, obtendo-se baixa seletividade para o óxido de limoneno, corroborando a hipótese de um mecanismo radicalar para a reação.

4 CONCLUSÕES

Utilizando-se a metodologia do presente trabalho foi possível identificar produtos de oxidação do ciclo-hexeno e limoneno mediante catálise por Rh nanoparticulado em carvão ativado, apresentando valores de conversão e seletividade relativamente elevados.

Para a oxidação do ciclo-hexeno, o produto principal obtido foi identificado como o 2-ciclo-hexen-1-ol com seletividade de 73,71%, condizente com o mecanismo radicalar proposto para o catalisador, sendo constatados, para os demais produtos oxidados, baixos valores de abundância, sugerindo uma oxidação alílica bastante favorável.

Na reação com o limoneno verificou-se a formação do produto majoritário linalolo, de extrema importância em sínteses e processos industriais devido ao seu valor comercial elevado. Mesmo tendo obtido valores baixos de conversão (< 50%), é importante ressaltar que a reação foi realizada de maneira branda com baixas quantidades de catalisador e peróxido de hidrogênio e sob temperatura ambiente.

Mesmo originando rotas reacionais distintas, foi possível observar, para ambos os substratos, uma tendência na oxidação alílica, sendo mais favorável no carbono terciário que no secundário. Oxidações vinílicas, epoxidações ou, ainda, reações de adição de água ocorreram em baixas proporções no meio reacional estudado, confirmando o mecanismo radicalar para o catalisador nanoparticulado utilizado.

REFERÊNCIAS

COSTA, V. V. **Transformações de substratos terpênicos catalisadas por rutênio e heteropoliácidos: síntese de produtos de química fina.** 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

GUPTA, N.; SINGH, H. P.; SHARMA, R. K. Metal nanoparticles with high catalytic activity in degradation of methyl orange: an electron relay effect. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 335, n. 1/2, p. 248-252, Feb. 2011.

GUHA, N. R.; BHATTACHERJEE, D.; DAS, P. Solid supported rhodium(0) nanoparticles: an efficient catalyst for chemo- and regio-selective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines under microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, Elmsford, v. 55, n. 18, p. 2912-2916, Apr. 2014.

HARRAZ, F. A. et al. Catalytic hydrogenation of crotonaldehyde and oxidation of benzene over active and recyclable palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 370, p. 182-188, Apr. 2013.

KAMATA, K. et al. Efficient epoxidation of olefins with (\geq)99% selectivity and use of hydrogen peroxide. **Science**, New York, v. 300, n. 5621, p. 964-966, May 2003.

MOTOYAMA, Y. et al. Rhodium nanoparticles supported on carbon nanofibers as an arene hydrogenation catalyst highly tolerant to a coexisting epoxido group. **Organic Letters**, Washington, v. 11, n. 21, p. 5042-5045, Sept. 2009.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Chemometric approaches on glycerol oxidation with H_2O_2 over supported gold nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 370, p. 145-151, Apr. 2013.

QI, B. et al. Catalytic epoxidation of alkenes over supported manganese oxide with hydrogen peroxide: effect of supports and manganese loading. **Catalysis Communications**, New York, v. 40, n. 8, p. 2973-2982, Oct. 2014.

SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis, characterization of cobalt(II) complex nanoparticles encapsulated within nanoreactors of zeolite-Y and their catalytic activities. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 310, n. 1/2, p. 51-58, Sept. 2009.

SAXENA, A.; KUMAR, A.; MOZUMDAR, S. Ni-nanoparticles: an efficient green catalyst for chemo-selective oxidative coupling of thiols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 269, n. 1/2, p. 35-40, May 2007.

WANG, Q.; WANG, L.; MI, Z. Influence of Pt–Pd/TS-1 catalyst preparation on epoxidation of olefins with hydrogen peroxide. **Catalysis Letters**, Basel, v. 103, n. 1/2, p. 161-164, Sept. 2005.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, Washington, v. 18, n. 12, p. 5223-5277, Dec. 2008.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Utilizando-se a metodologia do presente trabalho, foi possível sintetizar e caracterizar catalisadores nanoparticulados de ródio suportados em carvão ativado, apresentando ótimas atividades catalíticas e desempenho reacional em reações de oxidação.

Os materiais produzidos apresentaram elevados valores de conversão e seletividade para reações de oxidação tanto de ciclo-hexeno quanto para o limoneno, formando produtos de interesse como linalol, t-carvenol e terpineol.

Uma possível aplicação desses resultados é a conversão direta de limoneno bruto, obtido como resíduo industrial, a extrato misto de óleos essenciais, o qual poderá atuar como essência em produtos diversos ou, ainda, apresentar propriedades como antifúngico ou antisséptico.

Vale ressaltar que esta proposta de conversão de limoneno a linalol é inédita e não descrita na literatura para esse tipo de catalisador nanoparticulado, podendo ser futuramente estudada para a melhoria do processo reacional com a utilização de planejamentos fatoriais e alteração de parâmetros reacionais como pressão e temperatura.

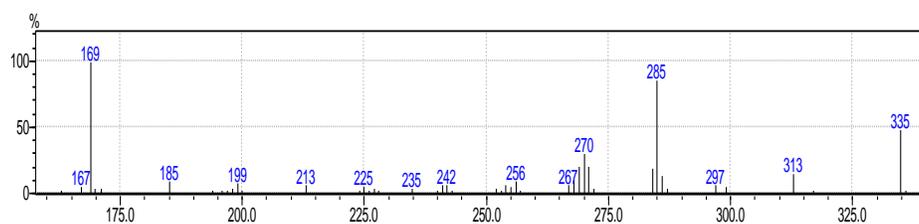
ANEXOS

ANEXO A

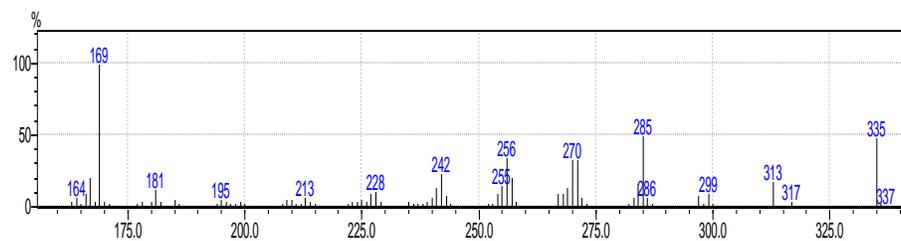
Dessorção térmica do corante azul de metileno



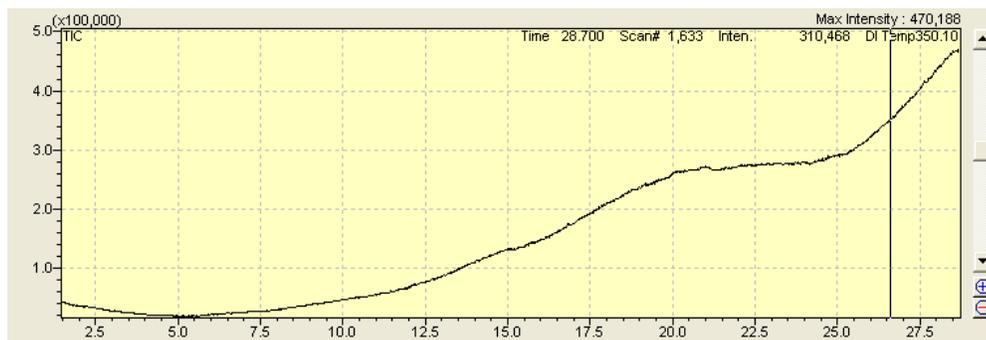
Perfil de aquecimento de azul de metileno sólido (PA), obtido por espectrometria de massas EI.



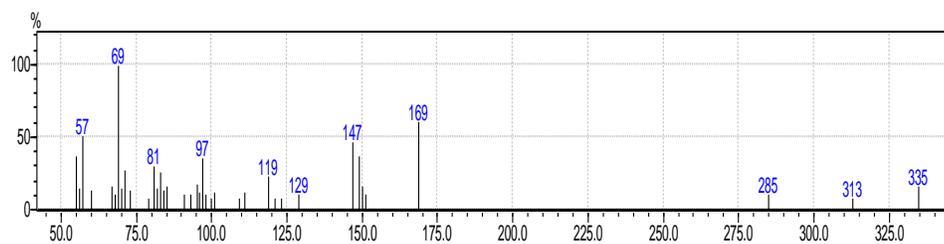
Espectro de massas EI, obtido por dessorção térmica do AM, a 250 °C.



Espectro de massas EI, obtido por dessorção térmica do AM, a 300 °C.

ANEXO B**Dessorção térmica do material CA-Rh2**

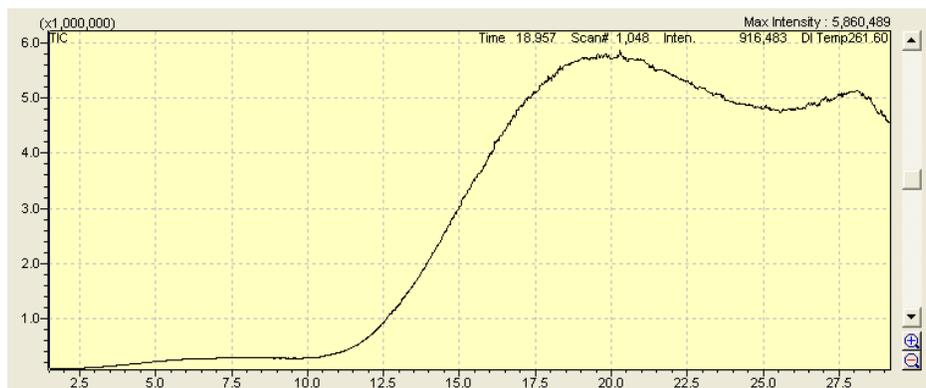
Perfil de aquecimento do material CA-Rh2, obtido por espectrometria de massas EI.



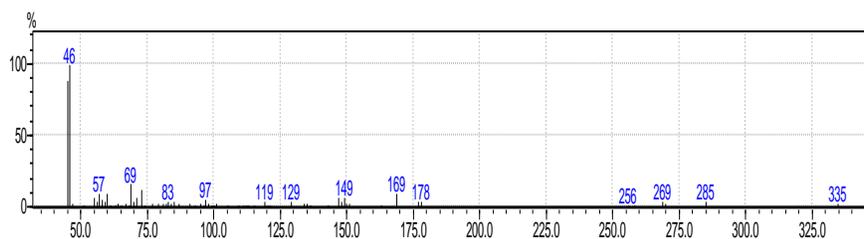
Espectro de massas EI, obtido por dessorção térmica do material CA-Rh2, a 140 °C.

ANEXO C

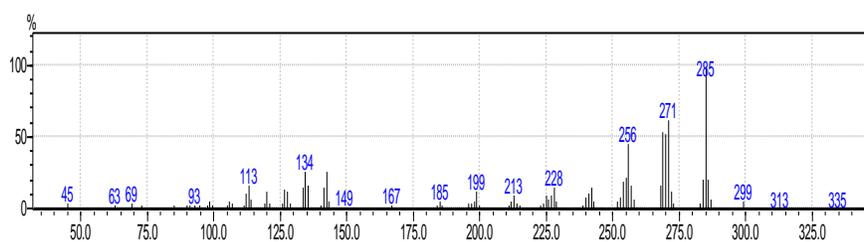
Dessorção térmica do material CA-Rh3



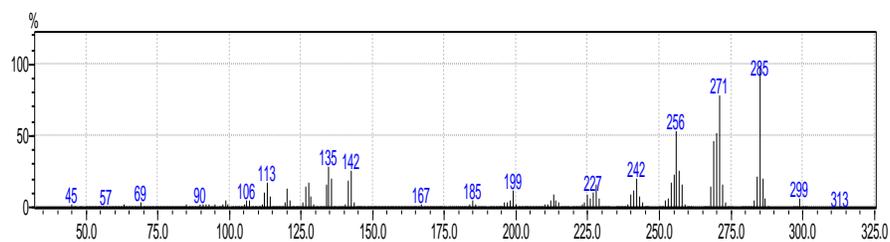
Perfil de aquecimento do material CA-Rh3, obtido por espectrometria de massas EI.



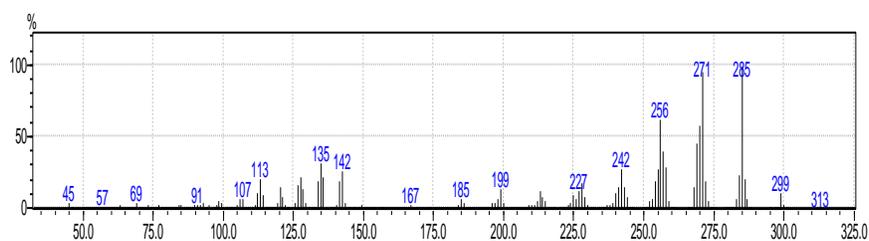
Espectro de massas EI, obtido por dessorção térmica do material CA-Rh3, a 170 °C.



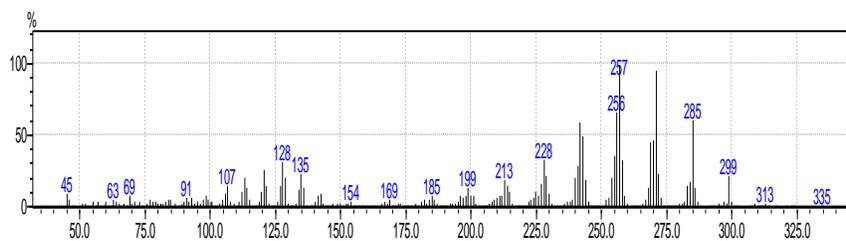
Espectro de massas EI, obtido por dessorção térmica do material CA-Rh3, a 240 °C.



Espectro de massas EI, obtido por dessorção térmica do material CA-Rh3, a 250 °C.



Espectro de massas EI, obtido por dessorção térmica do material CA-Rh3, a 265 °C.



Espectro de massas EI, obtido por dessorção térmica do material CA-Rh3, a 325 °C.