

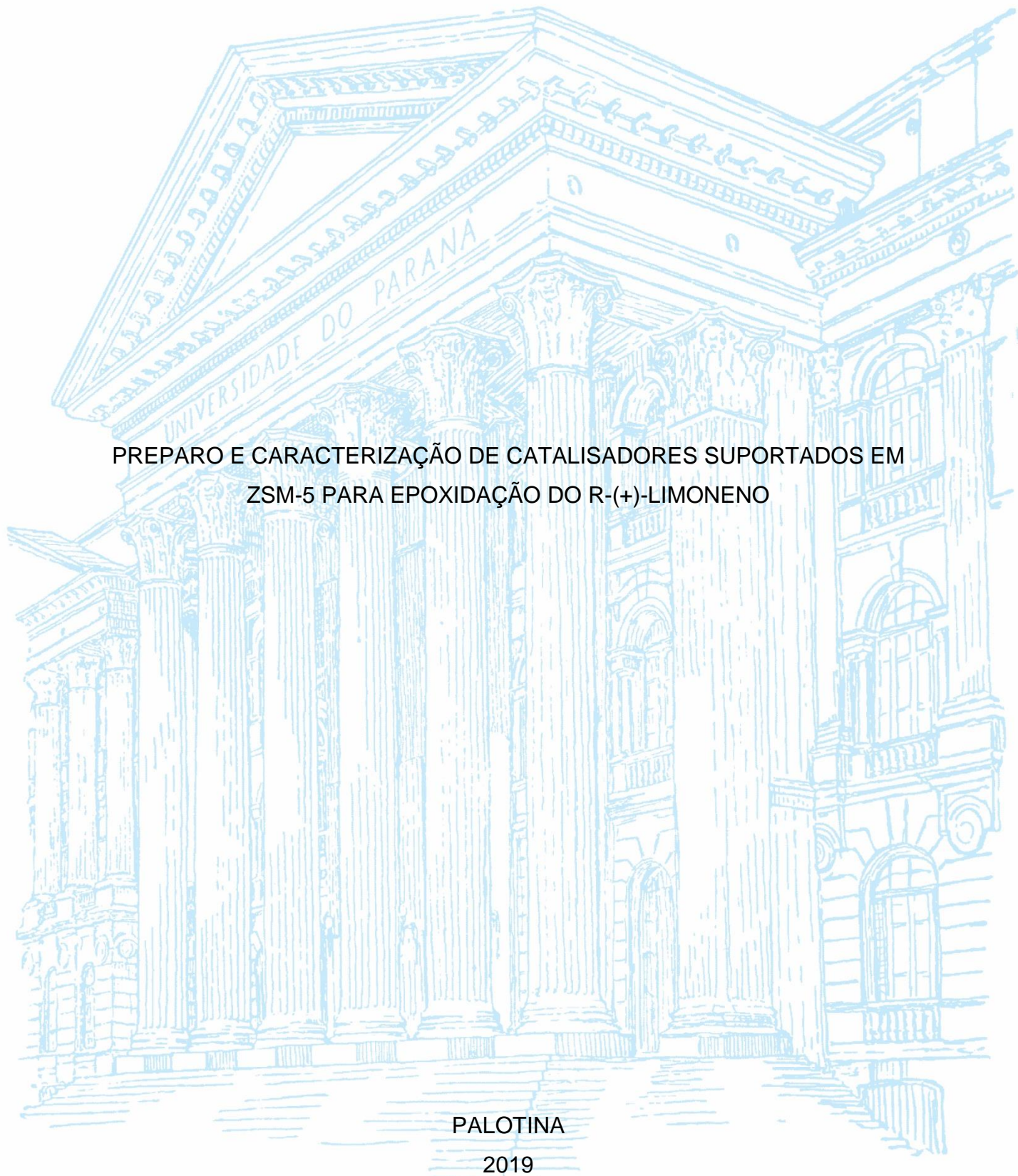
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELA MARIA MAFFI

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM
ZSM-5 PARA EPOXIDAÇÃO DO R-(+)-LIMONENO

PALOTINA

2019



GABRIELA MARIA MAFFI

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM
ZSM-5 PARA EPOXIDAÇÃO DO R-(+)-LIMONENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Ciências Exatas – Habilitação em Química do Departamento de Engenharias e Exatas da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina para a obtenção do título de Licenciado em Ciências Exatas – Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosana Balzer

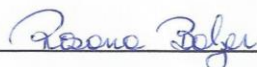
PALOTINA
2019

TERMO DE APROVAÇÃO

Gabriela Maria Maffi

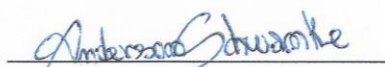
PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SUPPORTADOS EM ZSM-5 PARA EPOXIDAÇÃO DO R-(+)-LIMONENO

Monografia apresentada como requisito parcial à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Ciências Exatas, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:



Prof.^a Dr.^a Rosana Balzer

Orientadora



Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke

Membro da banca escrita



Prof.^a Dr.^a Leidi Cecilia Friedrich

Membro da banca escrita

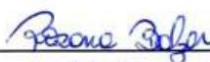
Palotina, 16 de Dezembro de 2019.

TERMO DE APROVAÇÃO

Gabriela Maria Maffi

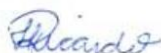
PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SUPPORTADOS EM ZSM-5 PARA EPOXIDAÇÃO DO R-(+)-LIMONENO

Monografia apresentada como requisito parcial à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Ciências Exatas, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:



Profª Drª Rosana Balzer

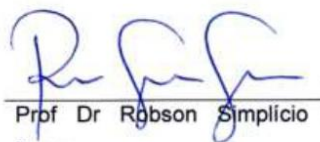
Orientador (a)



Profª Drª Letycia Lopes Ricardo

Fiorucci

Membro da Banca oral



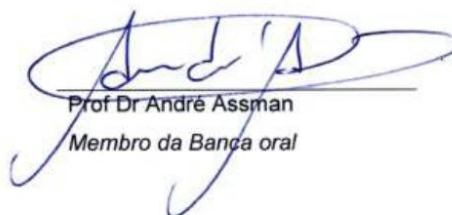
Prof Dr Robson Simplicio de
Sousa

Membro da Banca oral



Prof. Giovanna Bortoletto

Membro da Banca oral



Prof Dr André Assman

Membro da Banca oral

Palotina, 16 de Dezembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, proteção e benção, sem isto, eu não seria nada.

Aos meus amados pais, Adacir e Evonete, como também, meus avós (principalmente a vó Chiquinha), pelo incentivo, carinho, amor, cuidado e principalmente aos valores repassados em minha educação que contribuíram em minha persistência e dedicação durante os quatros anos.

A UFPR – Setor Palotina pela formação que me proporcionou.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Rosana Balzer pela paciência, carinho e exemplo de sucesso e competência profissional. Sou infinitamente grata pelos três anos e meio que fui sua orientada, não teria chegado a este momento sem sua ajuda. Minha sincera gratidão.

Ao Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke, pelo apoio concedido à pesquisa e aos demais pesquisadores externos a UFPR que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus eternos amigos de infância, Mariana e Kelvin, pelo companheirismo e troca de experiência, como também demais colegas do curso que me apoiaram. Meu eterno muito obrigada.

A todos os colegas e professores que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

*Crescer significa mudar e mudar
envolve riscos, uma passagem do
conhecido para o desconhecido.*

- A Cabana

RESUMO

Os catalisadores heterogêneos têm se destacado como catalisadores promissores para aplicação em reações de transformação química de monoterpenos. Dentro da classe de monoterpenos, pode-se destacar o R-(+)-limoneno, o qual é um substrato natural e de grande abundância no território brasileiro. Neste contexto, o objetivo desse trabalho é preparar e estudar catalisadores de cobre (Cu) suportados em ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil number 5) que sejam eficientes e seletivos frente às reações de transformação química do monoterpeno monocíclico R-(+)-limoneno. Foram preparados dois catalisadores ($\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$) e caracterizados utilizando as técnicas de caracterização de fisissorção de nitrogênio (metodologia de BET), DRX, MEV, IV e TG. Os testes de atividade catalítica foram conduzidos em meio aquoso termostaticado a 90°C sob agitação magnética e com a utilização de peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular como agentes oxidantes. Os produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa. Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores apresentaram atividade catalítica. Com a utilização de oxigênio molecular como oxidante, o catalisador $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ apresentou conversão de 96% com seletividade de 33% para epóxidos e o catalisador $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$ apresentou conversão catalítica de 95% e com seletividade de 76% para epóxidos em relação ao R-(+)-limoneno.

ABSTRACT

The heterogeneous catalysts have been highlighted as promising catalysts for application in chemical transformation reactions of monoterpenes. Within the monoterpene class, can be highlighted the R-(+)-limonene, which are abundant sources of natural substrate in the Brazilian territory. In this context, the purpose of this work is to prepare and study copper (Cu) catalysts supported on ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil number 5) that are efficient and selective against chemical transformation reactions of monocyclic monoterpene R-(+)-limonene. Two catalysts were prepared ($\text{Cu}_{0.05}/\text{ZSM-5}$ and $\text{Cu}_{0.2}/\text{ZSM-5}$) and characterized using nitrogen physisorption characterization techniques (BET methodology), XRD, SEM, IR and TG. Catalytic activity tests was carried out in aqueous medium maintained at 90°C under magnetic stirring and the use of hydrogen peroxide and molecular oxygen as oxidizing agents. The reaction products were characterized by gas chromatography. The obtained results showed that the catalysts presented catalytic activity. Using molecular oxygen as oxidant $\text{Cu}_{0.05}/\text{ZSM-5}$ catalyst showed 96% conversion with 33% selectivity for epoxides and $\text{Cu}_{0.2}/\text{ZSM-5}$ catalyst showed 95% catalytic conversion and 76% selectivity for epoxides with in relation to R-(+)-limonene.

Keywords: Heterogeneous catalysts. ZSM-5. Monoterpenes.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 JUSTIFICATIVA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	12
1.2 OBJETIVOS	12
1.2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS DA CATÁLISE	13
2.2 PROPRIEDADES DOS CATALISADORES	14
2.3 ZEÓLITA ZSM-5.....	15
2.4 TERPENOS.....	17
2.4.1 R-(+)-LIMONENO.....	18
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TEXTURAS E MORFOLÓGICAS DOS CATALISADORES	19
2.5.1 FISISSORÇÃO DE N ₂	19
2.5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	22
2.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	22
2.5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	23
2.5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	23
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	24
3.1 MATERIAIS	24
3.2 PREPARO DOS CATALISADORES	24
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	25
3.3.1 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE: BET E BJH.....	25
3.3.2 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA: DRX.....	25
3.3.3 ANÁLISE DE MORFOLOGIA: MEV	26
3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV).....	26
3.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	26
3.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA.....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	28
4.2 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA.....	36
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	41

REFERÊNCIAS.....42
ANEXO44

1 INTRODUÇÃO

A catálise heterogênea possui uma relevante importância devido a suas aplicações em alguns processos, principalmente em escala industrial, tais como: fabricação do amoníaco, produção de hidrogênio a partir de CO e água e polimerização de olefinas. Estes processos necessitam de rapidez, que pode ser alcançada através da utilização de catalisadores no meio reacional (CIOLA, R. 1981).

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação e não é consumida durante a reação, além disso, não modifica a constante de equilíbrio. Os catalisadores são constituídos de uma fase ativa (o metal) e o suporte (um material que possui como função servir de base), como também, ampliar a estabilidade térmica do catalisador e possível atividade catalítica do suporte (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R, 1987).

É necessário que o suporte utilizado no preparo do catalisador apresente características, tais como: acidez, estabilidade térmica, porosidade, as quais também contribua evitando envenenamento do catalisador. Além disso, apresente características para reações, como por exemplo, a reação de epoxidação. Neste contexto, destaca-se a zeólitas que são materiais tridimensionais microporosos formados por tetraedros de silício e alumínio coordenados por átomos de oxigênio, formando canais e cavidades de dimensões moleculares. Um dos tipos de zeólita mais conhecidas é ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*) de estrutura MFI (**Mobil Five**), formada por unidades pentasil (WIDAYAT, W.; ANNISA, A. N. 2017).

A ZSM-5 é um zeólita sintética que possui sílica (Si) e alumina (Al), sendo a proporção de sílica maior que a alumina. A razão entre Si/Al promove ao material propriedades ácidas, contribuindo para que o material atue como suporte catalítico ou catalisador (WIDAYAT, W.; ANNISA, A. N. 2017).

A ZSM-5 possui sítios de ácido de Brønsted distribuídos nos poros. Estes sítios podem catalisar diversas reações químicas. A densidade dos sítios está relacionada com a quantidade do teor de alumínio presente na estrutura, sendo assim, as propriedades catalíticas podem ser adaptadas (NABAVI, M. S. *et al*, 2019).

Devido ao avanço da tecnologia e a busca por fontes mais limpas e renováveis surgiram novas pesquisas na área da catálise heterogênea. Nesse contexto, a epoxidação catalítica de olefinas tem sido objeto de crescente desenvolvimento e

interesse. Isto ocorre devido à área possuir um vasto campo de exploração e aprimoramento (BRONSTON, F. *et al*, 2016).

Os óleos essenciais advindos das olefinas são utilizados principalmente como fragrâncias em perfumaria e na indústria de medicamentos, tornando-se atraente para à área da química fina. Um substrato natural de grande abundância e renovável no território brasileiro é o monoterpene monocíclico R-(+)-limoneno (WRÓBLEWSKA, A, *et al*, 2017).

A transformação química partindo de monoterpenos pode ser considerada particularmente interessante para as olefinas, pois o substrato natural é considerado uma matéria-prima de baixo custo de produção. Além disso, durante a reação é utilizado o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante alternativo ou oxigênio molecular (O_2), o qual fornece o átomo de oxigênio como doador para a formação do produto de interesse (RANGANATHAN, S. *et al*, 2015).

Sendo assim, esses oxidantes possuem um baixo custo, como também não são substâncias tóxicas e prejudiciais ao meio ambiente, levando em consideração os princípios da “química verde” (RANGANATHAN, S. *et al*, 2015).

O produto de interesse, advindo da reação de epoxidação é considerado importante na indústria química, pois possui uma alta reatividade. Desta forma, o epóxido é classificado como material de partida para uma gama de outros produtos, como por exemplo, em grupos funcionais que podem ser aplicados na indústria da química fina (BREGANTE, D. T.; FLAHERTY, D. W, 2017).

1.1 JUSTIFICATIVA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O impulso para o desenvolvimento deste trabalho é a busca por catalisadores eficientes e seletivos frente a reações de transformação química do monoterpene monocíclico R-(+)-limoneno sem a utilização de reagente tóxicos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar catalisadores de cobre (Cu) suportados em ZSM-5 e investigar a eficiência catalítica e seletividade frente a reações de transformação química do R-(+)-limoneno.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar catalisadores de cobre (Cu) suportados em ZSM-5;
- Caracterizar os catalisadores obtidos utilizando as seguintes técnicas:
 - Fisissorção de N₂ sob baixas temperaturas (-196°C) (BET, BJH) (LABMATER – UFPR – Setor Palotina);
 - Difractometria de raios X (DRX) (LABPEMOL - UFRN);
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (LABPEMOL - UFRN);
 - Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (IV) (LRC - UFRGS);
 - Análise termogravimétrica (TG) (LRC - UFRGS).
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores em reações de transformação química do limoneno.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS DA CATÁLISE

O termo catálise foi proposto a partir de 1836 pelo cientista Jons Jacob Berzelius, porém o químico atribui o significado a quaisquer substâncias quando utilizadas em pequenas quantidades, ao passar por processos, resultariam em transformações químicas que não seriam consumidas. A este fenômeno Berzelius denominou erroneamente de “força catalítica” (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., 1987).

Desta maneira, apenas por volta de 1900, com a contribuição das pesquisas de Wilhelm Ostwald que a cinética da reação foi definida. O pesquisador afirmou que o catalisador não interfere no produto final da reação química, mas sim, a substância será capaz de modificar a velocidade de uma reação sem alterar a composição do equilíbrio (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987; CIOLA, R. 1981).

Com o avanço da tecnologia nas técnicas de caracterização e a revolução industrial, a catálise conseguiu um grande espaço no meio industrial, pois, podem-se obter produtos com alto rendimento, seletividade e economia (CIOLA, R. 1981).

Atualmente, a catálise é classificada em homogênea e heterogênea. Se o catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase, é chamada de homogênea. Se o catalisador possuir fases separadas, é reconhecida como heterogênea, além disso, a reação ocorre na interface entre as fases (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

2.2 PROPRIEDADES DOS CATALISADORES

A primeira etapa no desenvolvimento de um catalisador corresponde à escolha da fase ativa a ser empregada. Catalisadores metálicos são comumente utilizados em reações envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos, sendo o metal o principal componente do catalisador responsável pela ocorrência da reação química (SCHMAL, M. 2011).

Os catalisadores possuem variáveis tais como: tamanho do grão, tamanho dos poros, área superficial ou área específica, localização da fase ativa, interação da fase ativa com o suporte, tamanho das partículas, propriedades mecânicas e estabilidade térmica. Nos métodos de caracterização, como a de adsorção demonstra o valor das áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, aplicados na catálise heterogênea (SCHMAL, M. 2011).

Os catalisadores suportados são amplamente utilizados na área industrial, pois são constituintes de uma fase ativa (metal) e um suporte. Este suporte garante porosidade e resistência mecânica ao catalisador (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

O preparo de catalisadores suportados possui as seguintes etapas: impregnação da espécie ativa (através de nitratos, cloretos e sulfatos) sobre o suporte, secagem, calcinação e ativação (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

Para a impregnação da espécie ativa sobre o suporte, pode-se utilizar o método que ocorre pela impregnação úmida, em que o suporte está no estado físico sólido, em pó, corre um molhamento sobre o suporte. Neste caso, o volume da solução

deve ser maior que o volume de poros. Desta forma, ocorre aquecimento, homogeneização e lenta vaporização, para assim a espécie ativa ser depositada nos sítios ativos do suporte (SCHMAL, M. 2011).

Além disso, uma importante característica de catalisadores é quanto a natureza dos centros ativos, ou seja, centros de Brønsted e centros de Lewis. Centros ácidos de Brønsted possuem como função transformação de hidrocarbonetos, como por exemplo, a isomerização, o qual a substância é a mesma, porém se diferencia perante a suas propriedades físico-químicas (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

O centro de Lewis para se tornar ativo necessita da associação aos centros de Brønsted, assim, aumentam a forma e atividade desses centros (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

Os sítios ativos ou centros ativos presentes na superfície sólida do catalisador são onde ocorre à reação química. Estes sítios ativos podem ser considerados como átomos na superfície do catalisador. Possuem como função, formar uma ligação química com um átomo ou molécula adsorvido (SCHMAL, M. 2011).

Assim, o comportamento cinético de um catalisador é compreendido através das seguintes propriedades: área específica, volume de poros e diâmetro de poros, desta maneira, pode-se atribuir as características texturais do catalisador, como possuindo macroporos, mesoporos ou microporos (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

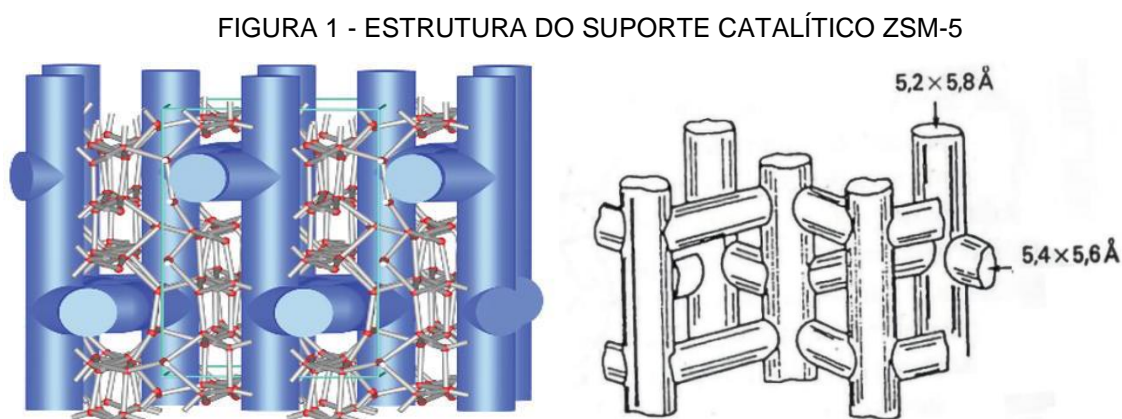
2.3 ZEÓLITA ZSM-5

O termo “zeólita” foi utilizado pela primeira vez pelo Barão Axel Cronsted no ano de 1756, ao perceber que um mineral natural, estabilita, possuía a interessante propriedade de liberar vapor quando aquecida. Assim, o termo zeólita deriva palavras gregas, zeo (ferver) e lithos (pedra), ou seja, pedra que ferve (ZOUBIDA, L.; HICHEM, B. 2018; WIDAYAT, W.; ANNISA, A. N. 2017).

A ZSM-5 foi sintetizada pela primeira vez por Argauer e Landolt e patenteada pela *Mobil Oil Corporation* em 1972. A ZSM-5 é uma zeólita sintética, estruturada por átomos de silício (Si) e alumínio (Al) com maior quantidade de silício do que de alumínio. Esta relação molar Si/Al, promove a ZSM-5 uma característica ácida. Consequentemente, a propriedade ácida confere a ZSM-5 atuar como suporte

catalítico ou catalisador em reações de químicas (WIDAYAT, W.; ANNISA, A. N. 2017).

Tanto a ZSM-5 quanto as outras zeólitas podem ser consideradas peneiras moleculares, uma vez que possuem capacidade de distinção molecular por exclusão de tamanho (molécula com tamanho cinético maior que os canais microporosos não conseguem acessar a estrutura). Além disso, devido ao sílcio possuir estados de oxidação +4 e o alumínio possuir estado de oxidação +3, uma deficiência de carga é gerada, a qual deve ser compensada por cátions de compensação. Devido a isto, as zeólitas podem também serem aplicadas em processos de troca iônica. A ZSM-5, como representado na FIGURA 1, possui uma estrutura com poros tridimensionais definidos por anéis de 10 membros (Li, Y. *et al*, 2017).



FONTE: Adaptado de ZOUBIDA, L.; HICHEM, B. p. 3 (2018); Adaptado de FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. p.280 (1987).

A ZSM-5, também é classificada como uma zeólita de topologia MFI que possui características peculiares ao que se refere a adsorção (interação entre os reagentes e a superfície do catalisador) e difusão (separação das moléculas), pois possui alta estabilidade térmica, como também, hidrofobicidade. Além disso, a ZSM-5 possui ambos os sítios ácidos Lewis e Brønsted (BASF CORPORATION, 2019).

A estrutura da ZSM-5 indica uma superfície interna grande, quando comparada a superfície externa, desta maneira, permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. Desta forma, as reações catalíticas podem ocorrer no interior dos canais microporosos do material, tornando-se favorável para aplicação em reações catalíticas, tais como, as reações de epoxidação (WIDAYAT, W.; ANNISA, A. N. 2017).

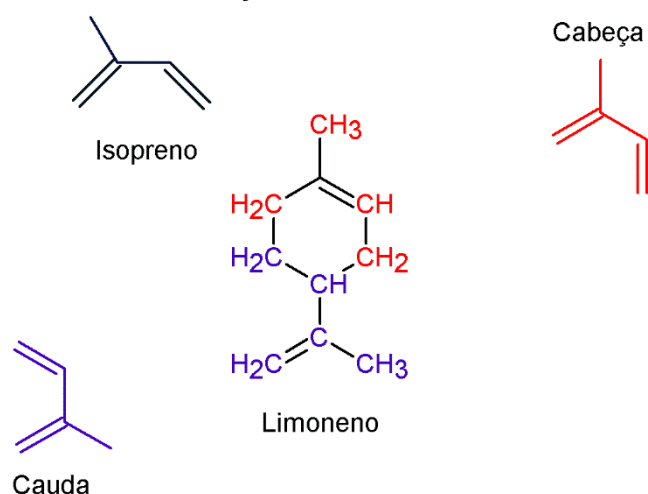
2.4 TERPENOS

Os terpenos e terpenóides compreendem uma classe de compostos, constituídos por monoterpenos, sesquiterpenos, fenilpropanóides e outras substâncias. Estes são constituídos de óleos essenciais classificados como alifáticos que podem ser extraídos de diversas plantas medicinais e flores, podendo também ser encontrado em cascas de frutas cítricas, como a laranja e limão, como também, pode ser encontrado no capim-limão (MARTINS, M. A. R. *et al*, 2017).

Os terpenos pertencem a uma classe de compostos naturais com cerca de 55.000 estruturas diferentes. São derivados do isopreno, apresentam uma estrutura em blocos de cinco carbonos em unidades de isopreno (C_5H_8). Desta forma, os monômeros são ricos em carbono, principalmente derivados de óleos essenciais (MARTINS, M. A. R. *et al*, 2017).

Contudo, para os monoterpenos, a união dos isoprenos ocorre entre cabeça e cauda. Como exemplo a formação do monoterpeno limoneno na FIGURA 2 (YADAVA, N. *et al*, 2014).

FIGURA 2 – FORMAÇÃO ESTRUTURAL DO LIMONENO



FONTE: Adaptado de ROCHA, p.11, (2008).

Os monoterpenos são considerados um grande grupo de hidrocarbonetos presentes na natureza. Já foram identificadas aproximadamente 1000 estruturas deste grupo. Apresentam em sua estrutura 10 átomos de carbono, geralmente extraídos de plantas e frutas, possuindo como componente fundamental os óleos essenciais. Dentre eles, destaca-se o R-(+)-limoneno, pois possui uma gama de

aplicações comerciais, tais como: produtos farmacêuticos, fragrâncias e produtos químicos industriais (PUENTES-CALA, E. *et al*, 2018).

2.4.1 R-(+)-LIMONENO

O R-(+)-limoneno, é considerado um óleo, pouco solúvel em água e possui um aroma de laranja. Pode ser considerado um hidrocarboneto terpênico cíclico, considerado como uma classe do terpeno monocíclico. Não são considerados tóxicos, como também, são descritos como compostos biodegradáveis. Desta forma, destaca-se como um enantiômero natural, obtido através da extração de produtos cítricos (WRÓBLEWSKA, A. *et al*, 2017).

O R-(+)-limoneno, pode ser obtido através da biomassa de frutas cítricas, como a laranja. O principal modo de extração em escala industrial é o método de prensas a frio e no meio laboratorial, através da destilação simples (WRÓBLEWSKA, A. *et al*, 2017).

Segundo a Embrapa no ano de 2017, o Brasil produziu cerca de 17.459.908 toneladas de laranja, considerando assim, a produção do fruto abundante. A nível mundial, foram gerados cerca de 70.000 toneladas da casca da laranja nos últimos anos. Desta forma, é considerado um composto de baixo custo, renovável e facilmente disponível na natureza (WRÓBLEWSKA, A. *et al*, 2017; EMBRAPA, 2018).

Neste contexto, pesquisas estão sendo realizadas para agregação de valor a substratos naturais através de transformações químicas. Assim, o monoterpeneo R-(+)-limoneno, frente as transformações químicas pode proporcionar produtos de alto valor agregado para utilização na indústria química (RUBULOTTA, G. *et al*, 2017).

Segundo CHARBONNEAU, L. *et al*, (2018) atualmente as rotas para a epoxidação de olefinas, é através da reação de Prilezhave. Para esta rota é utilizado perácidos em solventes orgânicos, como o ácido metacloroperbenzóico ($C_7H_5ClO_3$) em CH_2Cl_2 . Os reagentes utilizados nestas técnicas no ponto de vista ambiental e sanitários, não são viáveis, pois apresentam alta toxicidade, como também, não são considerados ecologicamente corretos para o meio ambiente.

Portanto, a epoxidação do limoneno utilizando catalisadores heterogêneos em meio a solventes orgânicos não voláteis e oxidantes alternativos, como o peróxido de

hidrogênio (H_2O_2) e oxigênio molecular (O_2) levam a um alto rendimento reacional (CHARBONNEAU, L.; FOSTER, X.; KALIAGUINE, S. 2018).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TEXTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS CATALISADORES

2.5.1 FISISSORÇÃO DE N_2

Na catálise heterogênea, para estabelecer as propriedades texturais dos catalisadores é necessário utilizar técnicas de caracterização. Um destes métodos é de fisissorção de N_2 sob baixas pressões ($-196\text{ }^\circ\text{C}$). Esta técnica possui grande relevância para a determinação das áreas superficiais específicas, áreas metálicas, volume e distribuição de tamanhos de poros de materiais sólidos porosos ou não. (SCHMAL, M. 2011).

Para as reações catalíticas, o método de adsorção/dessorção dos reagentes, ocorre na superfície do catalisador, podendo ocorrer através de adsorção física e/ou adsorção química (SCHMAL, M. 2011).

A adsorção física é considerada relativamente fraca, pois é denominada como força de van der Waals e ocorre na superfície do catalisador com a adsorção de moléculas de gases (SCHMAL, M. 2011).

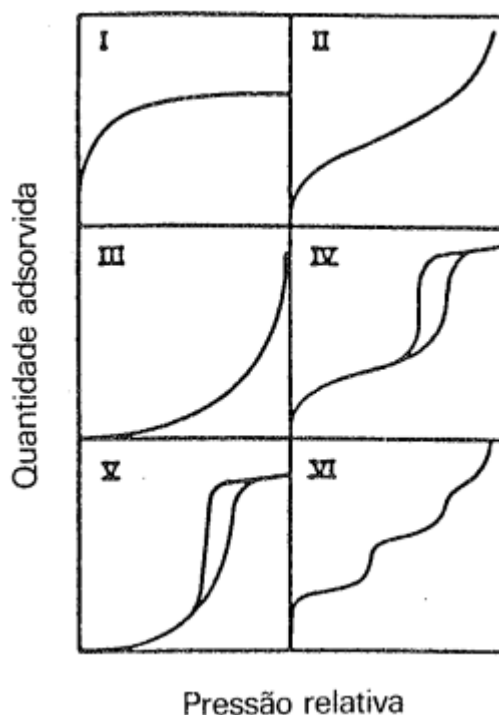
Na adsorção química, ocorre a influência na velocidade da reação química. Desta maneira, as forças de valência contribuem para as moléculas adsorvidas serem aderidas na superfície do catalisador. Assim, ocorre a interação entre os átomos do catalisador ligados nas moléculas (gases adsorvidos na superfície do catalisador). Com isso, promove-se uma perturbação na estrutura eletrônica das moléculas quimissorvidas, tornando-a reativa (SCHMAL, M. 2011).

Um dos modelos mais utilizados para caracterizar os catalisadores é pelo método de BET. Este método foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller (1938). A técnica permite a adsorção de moléculas em multicamadas, onde a espécie adsorvida possui como função servir como sítio para adsorção nas camadas seguintes, como também, calcular a área específica superficial. A técnica é baseada na determinação do volume de nitrogênio líquido adsorvido sob pressões distintas e na temperatura do nitrogênio líquido (CIOLA, R. 1981).

Outro método que complementa o BET é o BJH. Foi proposto por Barret, Jayner e Halenda. Esta técnica possui como objetivo determinar o volume de poros e a área superficial, com base na distribuição dos raios de poros com o aumento da pressão. As isotermas de adsorção são representadas graficamente através da quantidade de nitrogênio adsorvido e pressão relativa. Em sua maioria, são classificadas em seis tipos característicos de curvas, como apresentado na FIGURA 3 (SCHMAL, M. 2011).

A classificação para as isotermas possui como característica o tamanho de poro sobre a adsorção. Desta forma, adotou-se um modo de classificação em função do diâmetro. Portanto, os microporos possuem diâmetro $\Phi < 20$, mesoporo $20 < \Phi < 500$ e macroporo $\Phi > 500$ Å (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

FIGURA 3 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂.



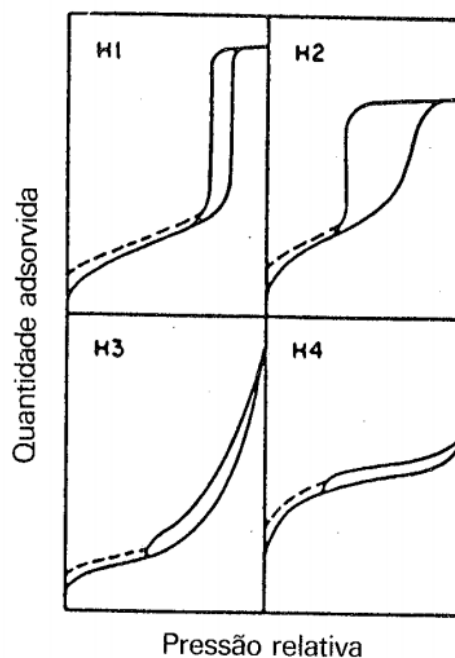
FONTE: FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. p. 94, (1987).

A isoterma (I) é característica de sólidos microporosos, como também, em pequenas superfícies externas. Isotermas (II e III) está relacionada a adsorção em multicamadas, ocorrendo em sólidos não porosos, macro e mesoporos. Isotermas (IV e V) possuem características para materiais mesoporosos e sinaliza a condensação

capilar. Isoterma (VI) demonstra materiais não porosos, como também, está relacionado à adsorção de camada por camada, ou seja, multicamadas (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

Com base na condensação e evaporação no interior dos poros não se igualarem nas isotermas do tipo IV e V, ocorre um fenômeno denominado segundo a IUPAC de histerese. Segundo a IUPAC, podem ser identificadas como quatro tipos de histerese, como demonstrado na FIGURA 4, que correspondem a diferentes estruturas de poros (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

FIGURA 4 - HISTERESE DAS ISOTERMAS DE IV E V DE ADSORÇÃO DESSORÇÃO



FONTE: FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. p.98, (1987).

A histerese (H1) está relacionado a materiais porosos que possuem aglomerados e união de partículas esféricas com tamanho regulares. Além disso, corresponde a dois ramos da isoterma, quase paralelos e verticais (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

Na histerese (H2) somente o ramo da dessorção está na posição vertical. Corresponde também, ao tamanho e forma de poros definidos (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

Histerese (H3) corresponde a dois ramos assintóticos verticais $P/P_0 = 1$, desta maneira, está configurada a agregados não rígidos de partículas, o que

consequentemente promove poros em fenda (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

A histerese (H4) possui dois ramos horizontais e paralelos, apresenta como característica poros estreitos em fenda (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987).

2.5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

No ano de 1912, Max von Laue estabeleceu a técnica de difração por cristais. Este método pode ser aplicado para a caracterização de catalisadores, podendo assim, identificar fases através de comparação com fichas cristalográficas presentes em um banco de dados (SCHMAL, M. 2011).

O funcionamento da técnica de DRX, ocorre através da interação dos raios X com a matéria, repercutindo em oscilações de cargas formando radiação. Desta maneira, o material que sofre a radiação passará a ser uma nova fonte de radiação X. O feixe de raios X espalhados pelos cristais são seguidos pela Lei de Bragg (SCHMAL, M. 2011).

Os feixes de raios X seguem a Lei de Bragg, como descrito na equação **(1)**, devido às condições de interferência dos feixes espalhados pelos planos do cristal (SCHMAL, M. 2011).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad (1)$$

Onde:

n = valor de máximos de interferência de onda;

λ = comprimento de onda dos raios X;

d = distância entre planos;

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

2.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Esta técnica de caracterização permite proporcionar imagens com alta resolução e ampliação. O MEV fornece imagens virtuais, ou seja, ocorre a transcodificação da energia emitida pelos elétrons. Portanto, permite informações tais como, tamanho de poro, morfologia e localização das partículas nos tubos formados.

A técnica possui como função, obter imagens altamente ampliadas e com uma considerável nitidez (SCHMAL, M. 2011).

O funcionamento desta caracterização é baseado no resultado das interações do feixe de elétrons. Desta maneira, quando incidido na amostra o feixe primário, interage com o material e como consequência irá provocar espalhamento e emissão da radiação com os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X (SCHMAL, M, 2011).

2.5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

A técnica de espectroscopia na região de infravermelho, possui como base as transições nos níveis vibracionais, especificamente entre dois níveis, como também, a molécula no estado eletrônico fundamental (SCHMAL, M. 2011).

A radiação desta técnica é descrita como uma onda que possui como propriedades: frequência, comprimento de onda, velocidade de propagação e constituinte de pacotes de energia. Desta maneira, observa-se a radiação e a molécula sofre uma mudança no momento dipolo, sendo assim, com a interferência do campo elétrico ocasiona à mudança de amplitude, conseqüentemente, a absorção da energia é visualizada na forma de bandas, logo, registrando o espectro (SCHMAL, M. 2011).

2.5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TG)

A análise termogravimétrica permite certificar a perda ou ganho de massa durante o aquecimento com temperatura programada. Este método possui como função indicar as mudanças de fases do material durante o aquecimento. Os objetivos da técnica podem ser classificados como: decomposição, combustão, formação de coque, redução de óxidos com a presença de hidrogênio (SCHMAL, M. 2011).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram:

Preparo dos Catalisadores: Nitrato de Cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) (Dinâmica[®]) e Zeólita 5020 (ZSM-5) (Zeolyst[®]).

Testes Catalíticos: Acetato de Etila 99,5% P.A. ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) (NEON[®]); Peróxido de Hidrogênio 50% P.A. (H_2O_2) (NEON[®]) e R-(+)Limoneno (Sigma-Aldrich[®]).

3.2 PREPARO DOS CATALISADORES

Uma das características para o preparo dos catalisadores é que o suporte apresente uma elevada área superficial específica. Desta maneira, optou-se pela ZSM-5, que apresenta uma área superficial específica ($S_{\text{BET}} = 372 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e volume de poros ($V_p = 0,4904 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Além disso, outra etapa importante é a escolha da fase ativa, devido ao metal apresentar um papel importante na ocorrência de reações químicas. Assim como, o teor metálico tem influência significativa na atividade catalítica.

Desta forma, a escolha do cobre (Cu), deve-se ao fato de pertencer à classe de metais de transição apresentando dois estados de oxidação (Cu^{+1} e Cu^{+2}) ser de baixo custo.

Para o preparo dos catalisadores utilizou-se o método de impregnação úmida, pois é um método simples e econômico. Este método, mantém a área superficial específica dos catalisadores e não utiliza reagentes tóxicos. A impregnação úmida proporciona o contato do suporte com a solução, permitindo uma homogeneização e lenta evaporação.

O método de impregnação úmida envolveu três momentos:

No primeiro momento, realizou-se contato da massa do sal com 1g do suporte. O cálculo do nitrato de cobre foi realizado através da equação **(2)** para o respectivo teor metálico. Em seguida, colocou-se em agitação magnética em uma chapa de aquecimento, obtendo completa homogeneização e lenta evaporação.

$$m_{\text{sal}} = \frac{\%_{\text{met}} \times m_{\text{sup}} \times MM_{\text{sal}}}{MM_{\text{met}} \times (100 - \%_{\text{met}})} \quad (2)$$

Onde:

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

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

MM_{sal} : massa molecular do sal metálico (g mol^{-1});

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

Em um segundo momento, ocorreu à secagem para remoção do solvente (H_2O) em estufa por 24 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

No último momento, obtiveram-se os óxidos de interesse e ativação do catalisador através da calcinação em um forno tipo mufla (*GP-CIENTIFICA*[®]) a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE: BET E BJH

A análise foi realizada no equipamento *NOVA Surface Area Analyzer from Quantachrome Instruments*. Realizou-se um pré-tratamento para cada amostra a vácuo sob $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas para retirar a umidade e impurezas adsorvidas na superfície da amostra.

Após o tratamento, as amostras ficaram sob pressão de nitrogênio (N_2), obtendo as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . A diferença de pressão está associada a quantidade de nitrogênio na superfície do sólido à uma temperatura constante. Com a pressão crescente atingiu-se uma isoterma de adsorção e a pressão decrescente obteve-se uma isoterma de dessorção.

Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção pelo o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

3.3.2 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA: DRX

As estruturas cristalinas das amostras foram determinadas por difração de Raios X utilizando o equipamento *Bruker D2 Phaser*.

Inicialmente, as amostras foram maceradas e depositadas em um porta amostra. Em seguida, o pó introduzido foi comprimido com o objetivo de formar uma superfície plana. O equipamento possui a variação de ângulo de 2θ o que permite a leitura dos difratogramas.

3.3.3 ANÁLISE DE MORFOLOGIA: MEV

As análises de MEV ocorreram utilizando um microscópio eletrônico de varredura pelo equipamento *JEOL 55m-6390LV*. Nesta técnica, as amostras foram fixadas em um suporte com uma fita constituída de carbono. Posteriormente, recobertos com uma pequena película de ouro.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

As análises de IV foram realizadas no equipamento *Bruker (Alpha II)* usando o modo de reflexão total atenuado. Os espectros foram registrados com número de onda variando de 500 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

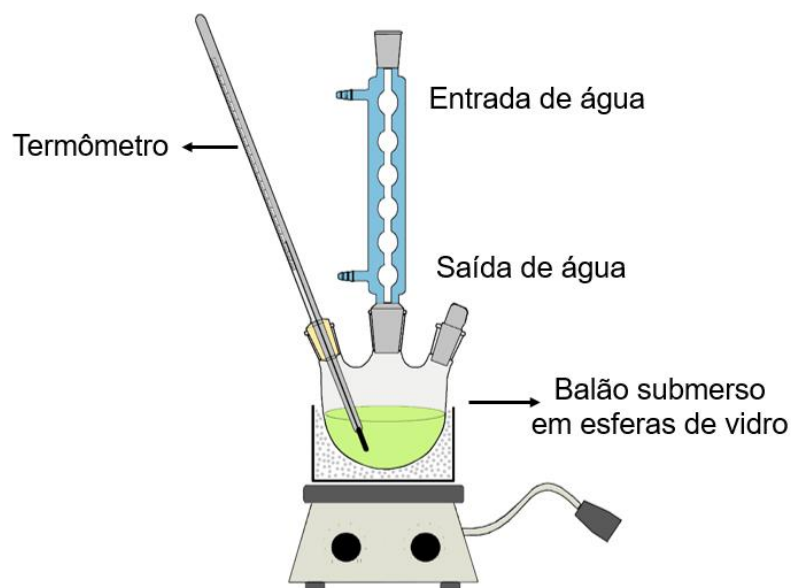
3.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador térmico TGA-50H *Shimadzu* com taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de ar sintético.

3.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Os testes de atividade catalítica foram realizados em fase aquosa por 5 horas a 90 $^{\circ}\text{C}$ (± 2 $^{\circ}\text{C}$) em um balão de três bocas (sendo uma acoplada ao condensador, outra com termômetro e outra para a retirada da amostra) sob uma chapa de aquecimento com agitação magnética, como representado na FIGURA 5.

FIGURA 5 - UNIDADE DE BANCADA EMPREGADA NOS TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA



FONTE: A autora (2019).

No balão foram adicionados, 0,1 g do catalisador em estudo, 20 mL de peróxido de hidrogênio 50% (H_2O_2) como agente oxidante, 5 mL de acetato de etila e 5 mL do substrato natural, R-(+)-limoneno. As reações ocorreram na temperatura de $\pm 90^\circ C$, sob agitação magnética durante 5 horas para cada amostra.

Também foram conduzidos testes de atividade catalítica utilizando como agente oxidante, o oxigênio molecular (O_2) nas mesmas condições reacionais já mencionadas.

Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (FID). O cromatógrafo é do tipo a gás *Trace GC Ultra - Thermo Electron Corporation*, com detector por ionização em chama ($300^\circ C$). O cromatógrafo utilizou nitrogênio como gás de arraste, com coluna do tipo: *J&W Agilent* (30 m x 0,25 mm). As condições do forno foram de $50^\circ C$ por 2 minutos com rampa de aquecimento de $10^\circ C$ por minuto até $280^\circ C$ e permanecendo por mais 10 minutos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados os resultados e a discussão referente às etapas de caracterização de fisissorção de N_2 (metodologia de BET e BJH), DRX, MEV, IV e TG e referente aos testes de atividade catalítica.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A análise de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas pelo método de BET para os catalisadores Cu_{0,05}/ZSM-5 e Cu_{0,2}/ZSM-5 e para a zeólita ZSM-5. Os resultados da análise de área superficial específica estão ilustrados na TABELA 1.

TABELA 1 - VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, VOLUME E DIÂMETRO DE POROS DOS CATALISADORES.

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{TP} (cm g ⁻¹)
ZSM-5	374	0,4904
Cu _{0,05} /ZSM-5	298	0,3866
Cu _{0,2} /ZSM-5	175	0,08383

FONTE: A autora (2019).

Sendo:

S_{BET} = Área superficial específica;

V_{TP} = Volume de poros;

De acordo com a TABELA 1, é possível verificar que o valor da área superficial específica, volume de poros dos catalisadores foram reduzidos em relação ao aumento do óxido de cobre (CuO) incorporado. Esta diminuição pode estar associada ao depósito de óxido metálico (CuO) no interior dos canais microporosos da zeólita.

Na FIGURA 6, são apresentadas as isotermas para a ZSM-5 e para os catalisadores Cu_{0,05}ZSM-5 e Cu_{0,2}/ZSM-5. Comparando-se os resultados apresentados na figura com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os catalisadores podem ser classificados como isotermas do tipo I, característica de materiais microporosos (THOMMES, M. *et al.* 2015).

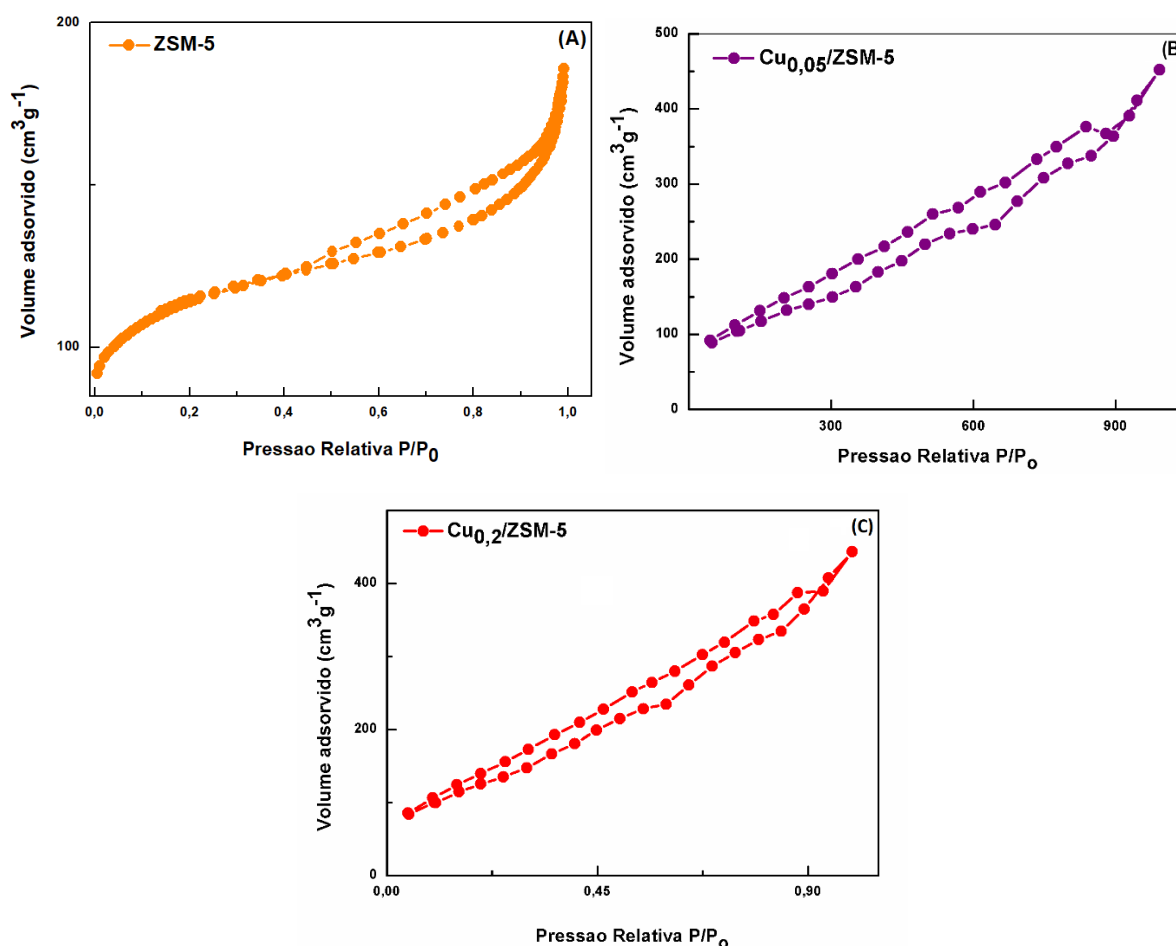
A isoterma da ZSM-5 apresenta uma quantidade de nitrogênio adsorvido em P/P₀ > 0,5, e uma modesta histerese, a qual é um indicativo da presença de mesoporosidade interpartícula (BOLTZ, M. *et al.*, 2014).

As isotermas obtidas evidenciam histereses caracterizadas como sendo do tipo H4. Segundo Figueiredo (1987), pode ser identificado no gráfico por dois ramos horizontais e paralelos.

As isotermas dos catalisadores contendo cobre possuem um perfil com discrepância da ZSM-5 pura. Um dos motivos é que as análises foram realizadas em um equipamento com configurações diferentes (ausência de bomba turbomolecular, ocasionando a perda de pontos de adsorção em mais baixas pressões).

Para a ZSM-5 foi realizado um pré-tratamento a 300 °C por 12 horas antes de a análise ser realizada e para o $\text{Cu}_{0,05}\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}\text{ZSM-5}$ foi realizado um tratamento á 100 °C por 24 horas.

FIGURA 6 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE (A) ZSM-5 (B) $\text{Cu}_{0,05}\text{ZSM-5}$ E (C) $\text{Cu}_{0,2}\text{ZSM-5}$.



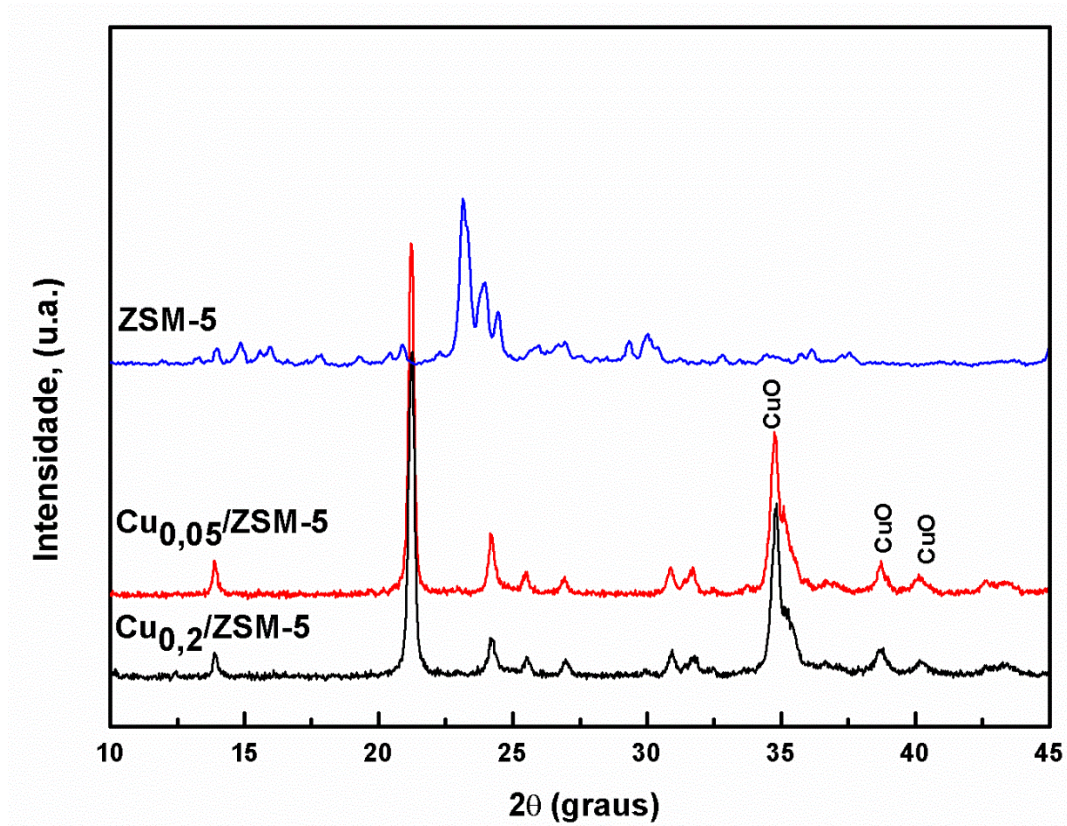
FONTE: A autora (2019).

Os difratogramas de raios x são apresentados na FIGURA 7. A zeólita ZSM-5 é considerada um material cristalino, pois apresenta uma estrutura com poros tridimensionais definidos por 10 anéis tetraédricos, ou seja, com uma topologia MFI (*Mobil Five*). O padrão de DRX da zeólita ZSM-5 coincide com a estrutura MFI reportada na base de dados da IZA (International Zeolite Association) (IZA-CS, 2017).

Os picos de difração ($2\theta = 35, 38, 41$ e 48°) podem ser atribuídos ao óxido de cobre (CuO), confirmando assim a incorporação do óxido de cobre (CuO) na estrutura da ZSM-5, sendo que o pico de maior intensidade é do tipo singleto de ($2\theta = 35^\circ$).

É possível observar, que ocorreu uma diminuição da reflexão em $2\theta = 23,8^\circ$ a qual pode ser atribuída a uma perda estrutural da ZSM-5 após o processo de calcinação a 600°C . Também, é identificado o aparecimento da reflexão em $2\theta = 21,1^\circ$ nos catalisadores com a incorporação do cobre. Esta reflexão é característica de uma provável formação de quartzo, ou seja, uma fase mais estável do dióxido de silício (SiO_2). A formação da fase de quartzo pode ser atribuída ao processo de calcinação (NADA, M. H. *et al*, 2019).

FIGURA 7 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ZSM-5 E DOS CATALISADORES Cu/ZSM-5.



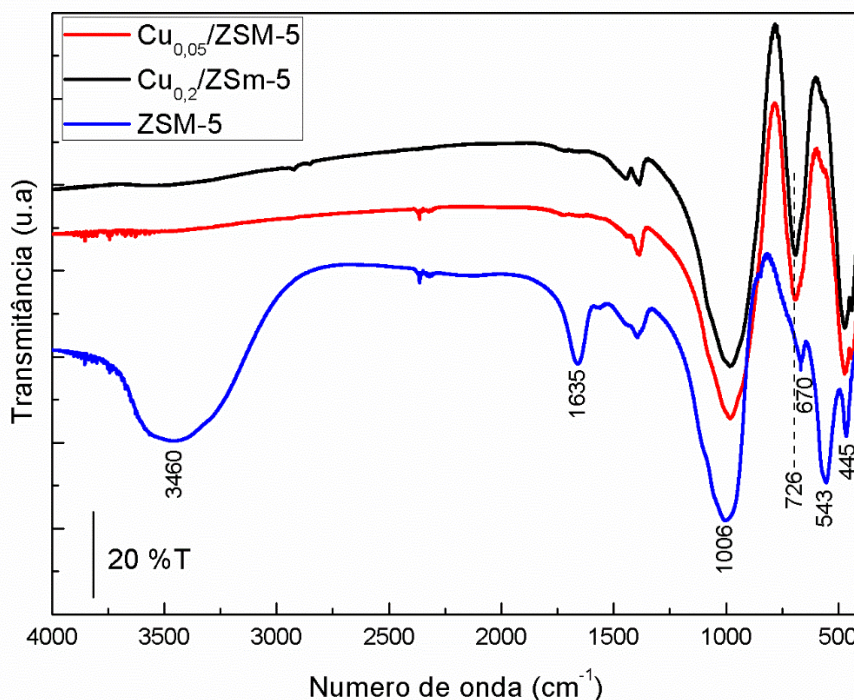
FONTE: A autora (2019).

Os espectros de IV dos catalisadores são apresentados na FIGURA 8. A zeólita ZSM-5, a banda larga em 3460 cm^{-1} é característica de grupos siloxanos e/ hidroxil da água fisicamente adsorvida na superfície. Esta larga banda não é observada nos catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$, evidenciando que a calcinação realizada conduziu a uma remoção de água da superfície.

A banda observada em 1635 cm^{-1} é característica de vibrações de deformação das moléculas de água, e é observada apenas na zeólita ZSM-5 pura, confirmando

que a calcinação também conduziu a remoção do teor de água nas amostras impregnadas com óxido de cobre.

FIGURA 8 – ESPECTROS DE IV DA ZEÓLITA ZSM-5 E DOS CATALISADORES Cu/ZSM-5.



FONTE: A Autora (2019).

A larga banda em 1006 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento assimétricas das ligações Si-O(Si) e Si-O(Al). A banda em 726 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento simétricas das ligações Si-O-Si, a qual é mais perceptível nos catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$. A banda (sinal) em 670 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento simétricas das ligações Si-O-Al, o qual é melhor resolvido para a ZSM-5.

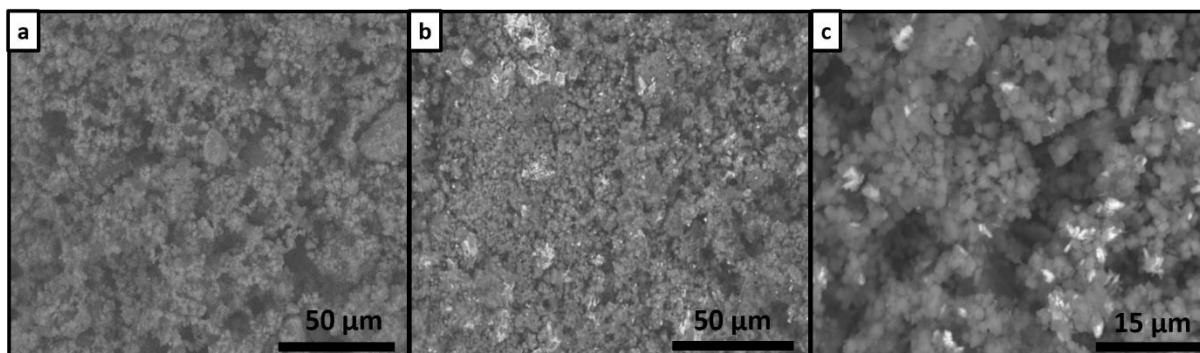
Para os catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$, é observado um ombro em 670 cm^{-1} , indicando que a presença de cobre provoca perturbação destas vibrações. As vibrações em 543 e 445 cm^{-1} são atribuídas à presença de anéis de cinco membros, os quais são característicos da estrutura da zeólita ZSM-5 e são menos pronunciados nos catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$.

A FIGURA 9 apresenta as micrografias dos catalisadores obtidos através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um detector de elétrons retroespalhados (ERE). É de conhecimento que a utilização deste tipo de detector em amostras com elementos de números atômicos elevados podem sofrer

maior coeficiente de retroespalhamento, apresentando um contraste em função do número atômico (DEDAVID. B. A. *et al*, 2007).

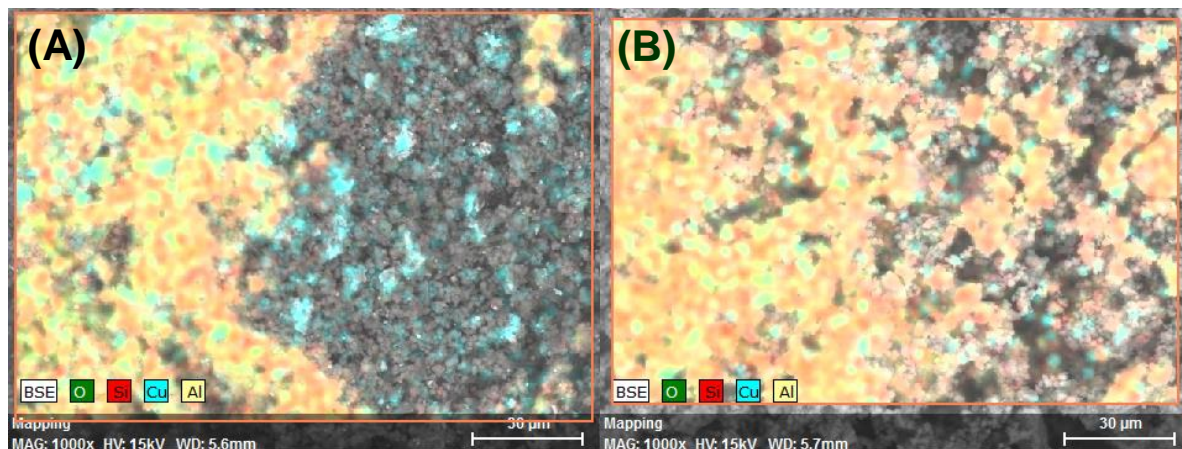
O cobre possui maior número atômico 29 quando comparado com os elementos constituintes da zeólita, Si (14) e Al (13). Na FIGURA 9 (A) está a estrutura da zeólita ZSM-5 com 1000x de ampliação, em (B) está o catalisador $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ com 1000x de ampliação e em (C) está o catalisador $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$ com 3000x de ampliação. É possível observar que quanto maior o teor de cobre presente no catalisador ocorre uma maior formação de partículas aglomeradas. Desta maneira, é possível observar que quanto maior o teor de cobre presente no catalisador, maior a região de contraste (regiões mais claras) observadas nas imagens (B) e (C), a qual confirma a presença de cobre nos materiais. Observa-se também que a presença de partículas aglomeradas indica que fases cristalinas de cobre podem estar sendo formadas na superfície externa.

FIGURA 9 - IMAGENS DE MEV (A) ZSM-5 (B) $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ E (C) $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$.



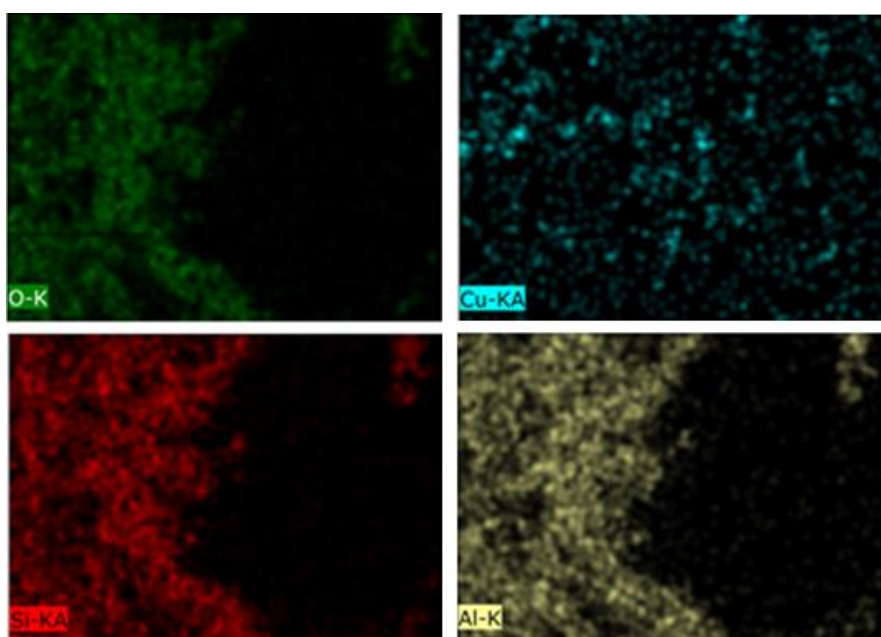
FONTE: A Autora (2019).

Na FIGURA 10, está apresentado o EDS dos catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$. Desta forma, confirmando a impregnação da espécie metálica de forma homogênea.

FIGURA 10 – IMAGENS DE EDS DOS CATALISADORES EM (A) $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ E (B) $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$ 

FONTE: A Autora (2019).

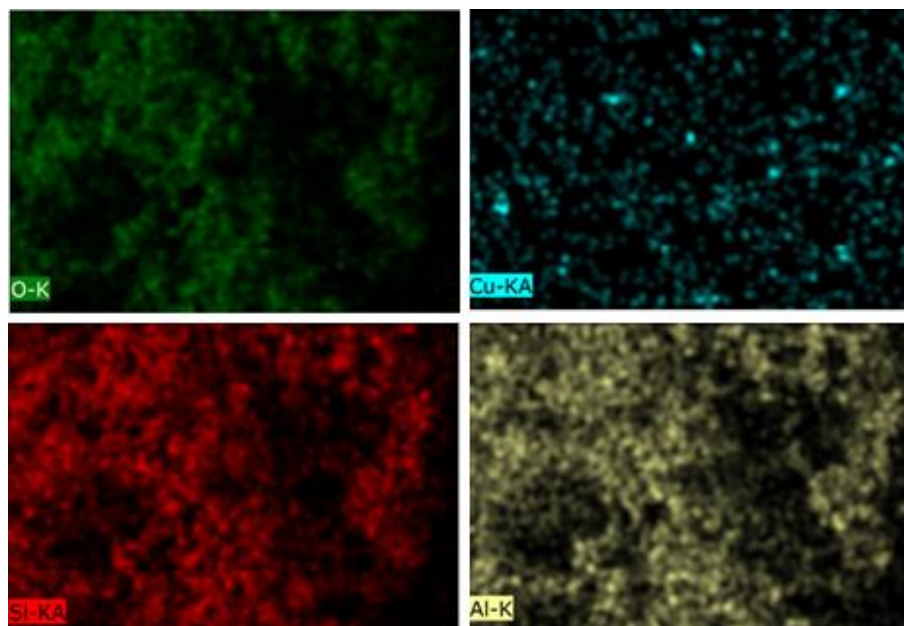
A FIGURA 11, está apresentado o mapeamento químico elementar do catalisador $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$.

FIGURA 11 - MAPEAMENTO QUÍMICO DO CATALISADOR $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ 

FONTE: Autora (2019).

Na FIGURA 12, é apresentado o mapeamento químico elementar do catalisador $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$.

FIGURA 12 - MAPEAMENTO QUÍMICO DO CATALISADOR $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$

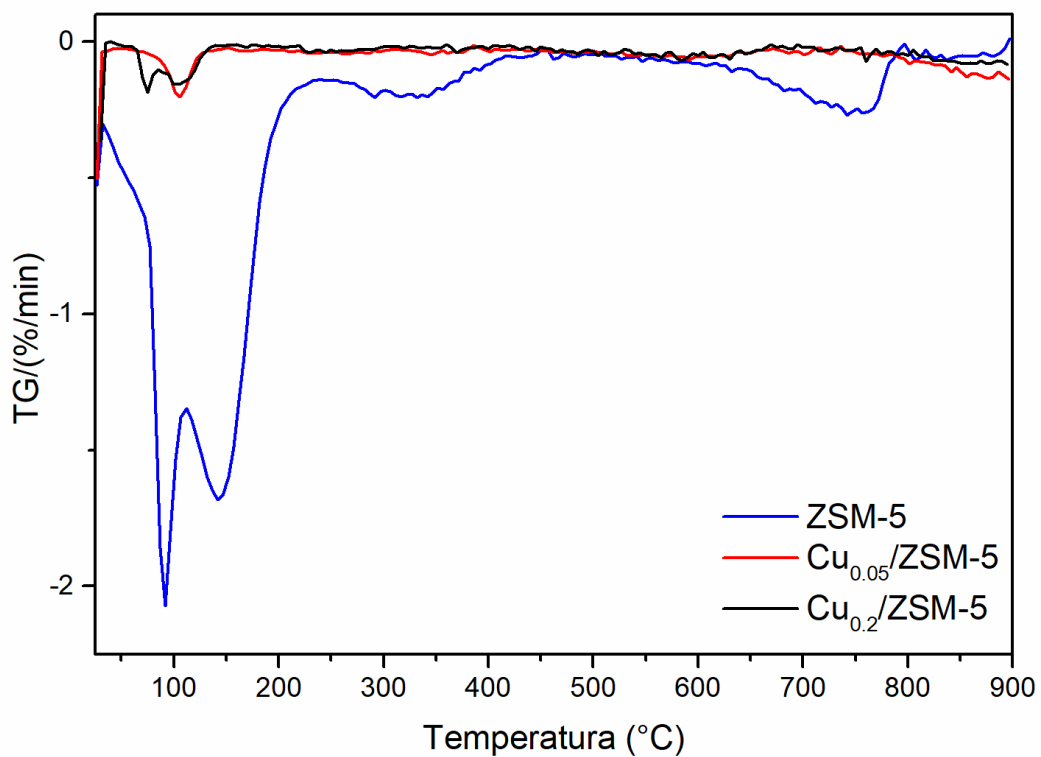


FONTE: A Autora (2019).

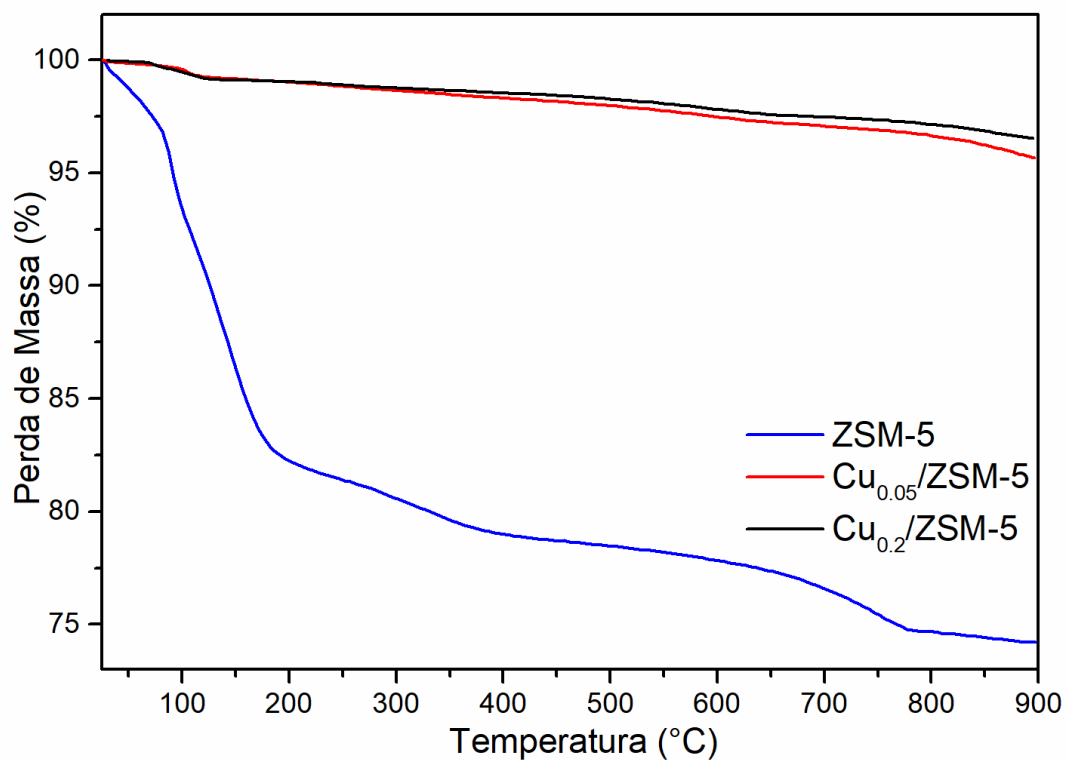
Na FIGURA 13 é apresentada a análise de TG e na FIGURA 14 a análise de DTG da ZSM-5 e dos catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$. É possível observar que a ZSM-5 apresenta uma perda de massa total de 25%. Pela análise de DTG, observa-se um evento de perda de massa majoritário entre 25-220 °C, com dois picos máximos em 92 e 146 °C, os quais são característicos da eliminação de moléculas de água adsorvidas.

A perda de massa na região entre 650–800 °C é característica da desidroxilação dos grupos silanóis do material. Após a impregnação, observa-se uma diminuição nas perdas de massa, apresentando valores totais de 4,5 e 3,5% para os catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$, respectivamente. Esta diminuição, quando comparada à ZSM-5 é associada ao processo de calcinação após a etapa de impregnação do óxido de cobre, dessa forma é ocasionada a remoção das moléculas de água que estão fisicamente adsorvidas.

FIGURA 13 - ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA DA ZSM-5 E DOS CATALISADORES Cu/ZSM-5.



FONTE: A Autora (2019).

FIGURA 14 – ANÁLISE DTG DA ZSM-5 E DO Cu_{0.05}/ZSM-5 E Cu_{0.2}/ZSM-5.

FONTE: A Autora (2019).

A impregnação de óxido cobre nos catalisadores, também, pode ocasionar um preenchimento parcial dos microporos da ZSM-5, reduzindo o acesso das moléculas de água no interior dos poros.

Assim, a DTG dos catalisadores Cu_{0,05}/ZSM-5 e Cu_{0,2}/ZSM-5, após o processo de impregnação apresenta eventos de perda de massa característicos da água fisicamente adsorvida entre 25–149 °C, os quais são menores que a ZSM-5 pura. Além disso, as análises das propriedades texturais das amostras apresentadas na TABELA 1 indicam uma diminuição do volume de poros, o que também vai de encontro com essa discussão.

4.2 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Os testes foram realizados para ZSM-5 e para os catalisadores de Cu_{0,05}/ZSM-5 e Cu_{0,2}/ZSM-5. Os produtos da reação foram identificados através de cromatografia a gás. Uma mistura padrão foi utilizada para calcular o índice de retenção de cada composto e seus respectivos tempos de retenção foram utilizados como padrão de referência. Assim, através destes resultados foram identificados os produtos.

O índice de Kovats (IK) pode ser calculado através da equação **(3)** como representado abaixo:

$$IK = 100 \times \left(\frac{t_c - t_n}{t_{n+1} - t_n} + n \right) \quad (3)$$

Onde:

t_c = tempo de retenção do composto de interesse;

t_n = tempo de retenção do hidrocarboneto anterior;

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

n = número de carbonos do hidrocarboneto anterior.

O R-(+)-limoneno na presença da ZSM-5 e dos catalisadores estudados (Cu_{0,05}/ZSM-5 e Cu_{0,2}/ZSM-5) passou por diversas transformações químicas e que resultaram em um vasto número de produtos reacionais. Na TABELA 2, são

apresentados os resultados dos produtos reacionais obtidos. Também, são apresentadas as porcentagens de seletividade e conversão catalítica para o sistema reacional utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio 50%, assim como, os índices de retenção de cada um dos produtos obtidos.

De acordo com a TABELA 2, é possível observar que a ZSM-5 pura apresentou 36% de conversão para os produtos resultantes da transformação química. A seletividade foi minoritária, das quais, 17% de seletividade para isômeros, 10% de seletividade para álcoois, 2% de seletividade para sesquiterpenos e 1% de seletividade para cetona.

TABELA 2 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE PARA O SISTEMA CATALÍTICO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

Catalisador	Conversão %	Seletividade (%)		Índice de Retenção de Kovats (IK)
		%	Produtos	
ZSM-5	35,769	6,994	γ -Terpineno	1060,7
		6,988	α -Terpineno	1012,2
		6,624	Linalol	1092,3
		3,336	β -Bourboneno	1384,3
		3,164	Cis-Sabineno	1066,7
		2,956	Borneol	1168,5
		1,182	Piperitone	1253,4
		1,242	Terpin-4-ol	1175,6
		0,942	Germacreno D	1480,2
		0,814	β -Cubebeno	1387,8
		0,721	α -Terpineol	1193,9
		0,703	β -Elemeno	1391,4
Cu_{0,05}/ZSM-5	82,273	46,624	Linalol	1092,3
		32,946	γ -Terpineno	1063,1
		1,757	Terpin-4-ol	1172,4
		0,946	α -Terpineno	1010,6
Cu_{0,2}/ZSM-5	97,144	88,964	Cis-Sabineno	1066,7
		4,414	β -Bourboneno	1380,0
		2,956	Borneol	1168,5
		0,810	β -Cubebeno	1387,8

FONTE: A Autora (2019).

Para o catalisador de Cu_{0,05}/ZSM-5, é possível observar seletividade significativa de aproximadamente 46% para linalol (álcool) e de aproximadamente 33% para γ -terpineno (isômero). A conversão catalítica total foi de aproximadamente 82%.

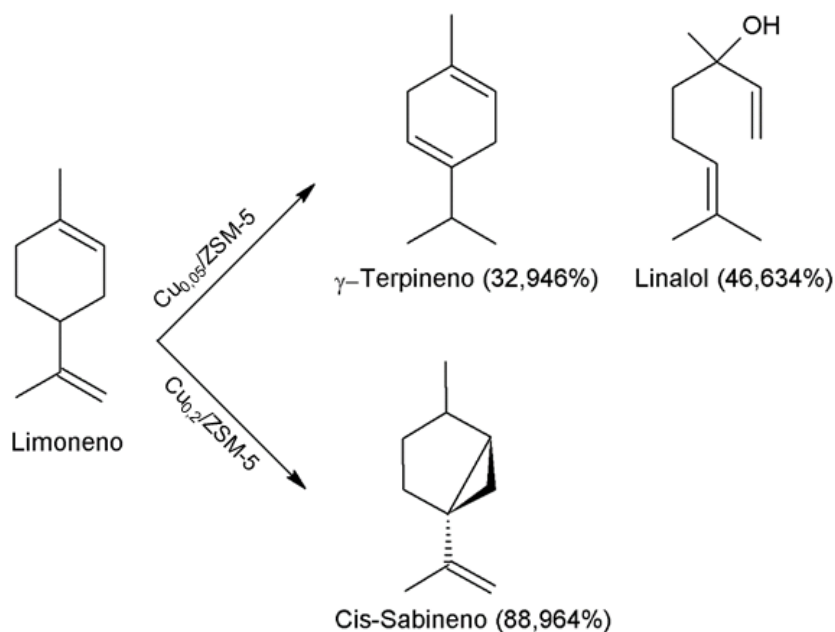
O catalisador Cu_{0,2}/ZSM-5, apresentou seletividade de aproximadamente 89% para cis-sabineno (isômero do monoterpeno bicíclico). A conversão catalítica total foi de aproximadamente 97%.

De acordo com os dados apresentados na TABELA 2, é possível afirmar que os resultados foram significativos, uma vez que trabalhos já relatados na literatura com outros sistemas catalíticos semelhantes apresentaram a formação de uma complexa mistura de produtos minoritários (QI, B. *et al*, 2010).

No sistema catalítico estudado com o oxidante peróxido de hidrogênio, não foram obtidos como produtos reacionais, epóxidos, porém a alta seletividade observada para álcoois e isômeros, tornam esses resultados promissores.

A FIGURA 14, apresenta os dois principais produtos obtidos para o catalisador $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e o principal produto para o catalisador de $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$.

FIGURA 14 - PRODUTOS MAJORITARIOS DO SISTEMA CATALÍTICO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



FONTE: A Autora (2019).

Os produtos representados na FIGURA 14 apresentam um vasto campo de aplicação. O γ -terpineno, é utilizado em uma vasta gama de atividade farmacológica, pois possui propriedades analgésicas, antidepressiva, anti-inflamatória, dentre outras (RETAJCZYK, M.; WRÓBLEWSKA, A. 2019).

O linalol é amplamente utilizado na indústria, predominando na indústria de fragrâncias para formulações de cosméticos e alta perfumaria, que o consideram um ingrediente insubstituível (CAMARGO, S. B.; DE VASCONCELOS, D. F. S. A. 2014).

Com o propósito de obter epóxidos a partir da transformação química do R-(+)-limoneno, as condições do sistema catalítico em estudo foram alteradas. Assim, utilizou-se o oxigênio molecular como oxidante.

A TABELA 3 apresenta os resultados dos produtos reacionais obtidos, assim como, as porcentagens de seletividade e conversão catalítica. Nesse sistema foram estudados os catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$.

TABELA 3 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE PARA O SISTEMA CATALITICO COM OXIGENIO MOLECULAR.

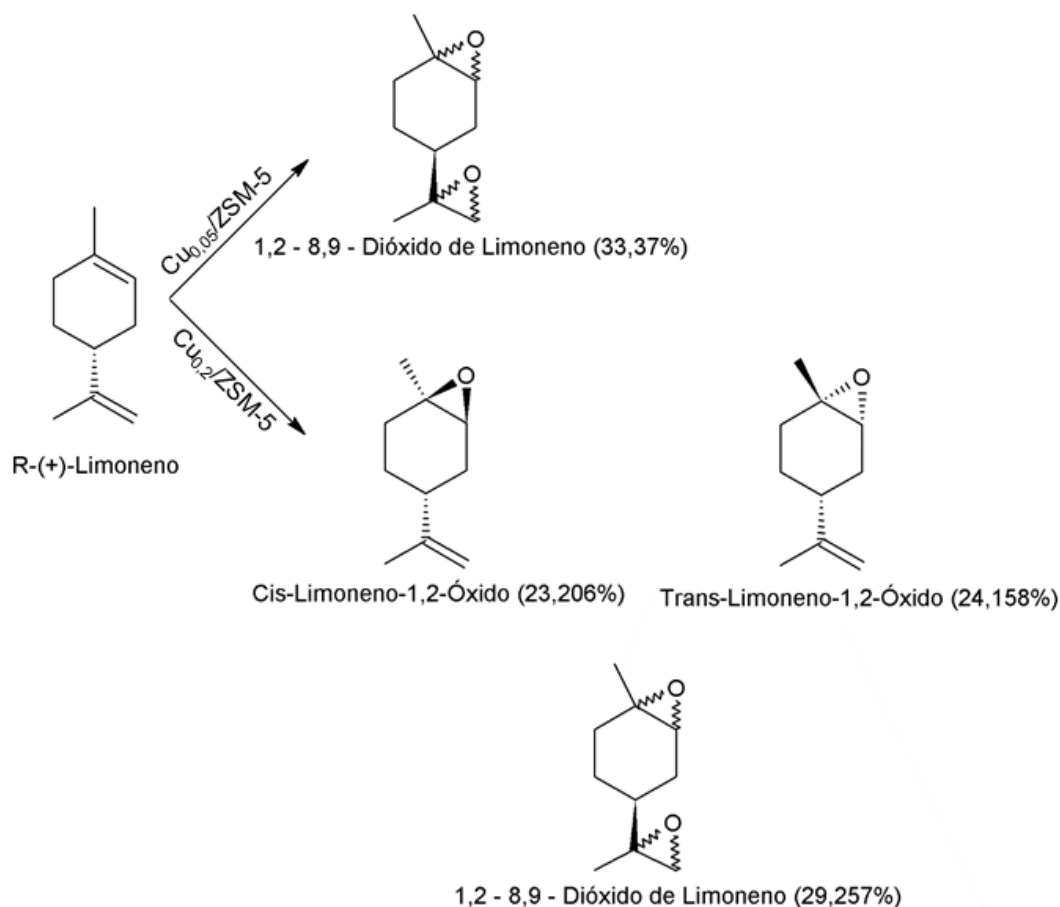
Catalisador	Conversão %	Seletividade (%)		Índice de Retenção de Kovats (IK)
		%	Produtos	
$\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$	95,846%	39,381	γ -Terpineno	1064,8
		33,37	1,2 – 8,9 – Dióxido de Limoneno	1294
		12,956	Borneol	1168,5
		10,139	Piperitone	1252,8
$\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$	94,999%	29,257	1,2 – 8,9 – Dióxido de Limoneno	1294
		23,206	Cis-limoneno-1,2-óxido	1128
		24,158	Trans-limoneno-1,2-óxido	1110
		8,782	Timol	1228,7
		6,069	β -Elemeno	1378,5
		3,518	Piperitone	1253,6

FONTE: A Autora (2019).

De acordo com a TABELA 3, o catalisador $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ apresentou conversão de aproximadamente 96% com seletividade de aproximadamente 33% para epóxido (1,2–8,9–Dióxido de Limoneno). Também apresentou seletividade de aproximadamente 39% para o isômero (γ -terpineno). O catalisador $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$ apresentou conversão catalítica de aproximadamente 95% com seletividade de aproximadamente de 76% para epóxidos.

Na FIGURA 15, são apresentados os principais produtos obtidos no sistema catalítico utilizando oxigênio molecular.

FIGURA 15 - PRODUTOS MAJORITARIOS DO SISTEMA CATALÍTICO COM OXIGENIO MOLECULAR.



FONTE: A Autora (2019).

O sistema catalítico utilizando como oxidante o oxigênio molecular, apresentou atividade e seletividade para a obtenção de epóxidos do limoneno. Esse resultado se deve em parte pela presença da estrutura microporosa da zeólita ZSM-5 que confere uma superfície interna muito grande, quando comparada à superfície externa, permitindo a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos e migração de oxigênio molecular no interior das cavidades, o que proporciona maior superfície de contato para a ocorrência da reação de epoxidação, tornando assim, o sistema favorável às reações de epoxidação.

Desta forma, os catalisadores de cobre suportados em ZSM-5 demonstraram-se altamente ativos e seletivos para reações de transformação química e epoxidação do limoneno.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores estudados mostraram atividade catalítica significativa em reações de transformação química do R-(+)-limoneno.

No sistema catalítico utilizando o peróxido de hidrogênio, não ocorreu a formação de epóxidos, entretanto, o catalisador de $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ apresentou conversão de 82% com seletividade de 46% para álcoois e de 33% para isômeros. O catalisador de $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$ apresentou conversão de 97% com seletividade de 89% para cis-sabineno. Com o sistema catalítico, utilizando o oxigênio molecular ocorreu à formação de epóxidos. Para o catalisador de $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ obteve-se conversão total de 96% com seletividade de 33% para epóxido e 39% para isômeros γ -terpineno. Para o catalisador $\text{Cu}_{0,2}/\text{ZSM-5}$ obteve-se conversão catalítica de 95% com seletividade de aproximadamente 76% para epóxidos.

Dessa forma, os catalisadores preparados e estudados frente às reações de transformação química do R-(+)-limoneno utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular demonstraram-se ativos, eficientes e com boa seletividade.

REFERÊNCIAS

BASF CORPORATION. Gao, X.; Castellano, C.R.; Dowd, B. P. **ZSM-5 CATALYST**. Florham Park , NJ (US). Appl . N° 15 / 557, 786 US 10, 335, 777 B2, julho 2019.

BOLTZ, M., LOSCH, P., LOUIS, B., RIOLAND, G., TZANIS, L., & DAOU, T. J. MFI-Type Zeolite Nanosheets for Gas-Phase Aromatics Chlorination: A Strategy to Overcome Mass Transfer Limitations. **Royal Society Chemistry Advances**, v. 4, n. 52, p. 27242-27249, junho 2014.

BREGANTE, D. T.; FLAHERTY, D. W. Periodic Trends in Olefin Epoxidation over Group IV and V Framework - Substituted Zeolite Catalysts: A Kinetic and Spectroscopic Study. **Journal of the American Chemical Society**. United States, v. 139, p. 6888 – 6898, abril 2017.

BRONSTON, F.; TING, S.; ZHANG, Q.; GOLDSMITH, CR. Expanding the scope of gallium-catalyzed olefin epoxidation. **Polyhedron**. United States, v. 114, p. 268-272, janeiro 2016.

CAMARGO, S. B., & DE VASCONCELOS, D. F. S. A. Atividades Biológicas de Linalol: Conceitos Atuais e Possibilidades Futuras deste Monoterpeno. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, v. 13, n. 3, p. 381-387, dezembro 2014.

CHARBONNEAU, L.; FOSTER, X.; KALIAGUINE, S. Ultrasonic and Catalyst-Free Epoxidation of Limonene and Other Terpenes Using Dimethyl Dioxirane in Semibatch Conditions. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**. Canadá, v.6, p.12224–12231, julho 2018.

CHEN, H.; ZHANG, Y. J.; HE, P. Y. LI, C. J. Synthesis, characterization and modification of monolithic ZSM-5 from geopolymer for CO₂ capture: Experiments and DTF calculations. **Energy**. v. 179, p. 422-430, abril 2019.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**, Moderna, São Paulo, 1981.

DEDAVID. B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, Porto Alegre, 2007.

EMBRAPA. **Mandioca e Fruticultura**. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/laranja/b1_laranja.pdf> Acesso em: 14 de abril de 2019.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

LI, Yi; LI, Lin; YU, Jihong. Applications of zeolites in sustainable chemistry. **Chem**. v. 3, n. 6, p. 928-949, dezembro 2017.

MARTINS, M. A. R.; CARVALHO, P. J.; PALMA, A. M.; DOMANSKA, U.; COUTINHO, J. A. P.; PINHO, S. P. Selecting Critical Properties of Terpenes and Terpenoids through Group-Contribution Methods and Equations of State. **Industrial Engineering Chemistry Research**. Portugal, v.56, p. 9895–9905, agosto 2017.

NABAVI, Mohammad Sadegh et al. Stability of colloidal ZSM-5 catalysts synthesized in fluoride and hydroxide media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 278, p. 167-174, novembro 2019.

NADA, M. H., LARSEN, S. C., & GILLAN, E. G. Mechanochemically-Assisted Solvent-Free and Template-Free Synthesis of Zeolites ZSM-5 and Mordenite. **Nanoscale Advances**, v.1, p, 3918-3928, agosto 2019.

PUNTES-CALA, E.; LIEBEKE, M.; MARKERT, S.; HARDER, J. Limonene dehydrogenase hydroxylates the allylic methyl group of cyclic monoterpenes in the anaerobic terpene degradation by *Castellaniella defragrans*. **Journal Biological Chemistry**. Germany, v.293(24), p.9520–9529, abril 2018.

QI, B., LU, X. H.; ZHOU, D.; XIA, Q. H.; TANG, Z. R.; FANG, S. Y.; DONG, Y. L. Catalytic Epoxidation of Alkenes with 30% H₂O₂ Over Mn²⁺-Exchanged Zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 322, n. 1-2, p. 73-79, fevereiro 2010.

RANGANATHAN, S.; GARTNER, T.; WIEMANN, L. O.; SIEBER, V.; A one pot reaction cascade of in situ hydrogen peroxide production and lipase mediated in situ production of peracids for the epoxidation of monoterpenes. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Germany, v. 114, p.72-76, janeiro 2015.

RETAJCZYK, M.; WRÓBLEWSKA, A. Isomerization and Dehydroaromatization of R (+)-Limonene Over the Ti-MCM-41 Catalyst: Effect of Temperature, Reaction Time and Catalyst Content on Product Yield. **Catalysts**, v. 9, n. 6, p. 508, junho 2019.

ROCHA, K. A. D. S. **Utilização do heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ como catalisador em processos de valorização de compostos terpênicos**. 2008. Tese de Doutorado. Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

RUBULOTTA, G.; LUSKA, K, L.; URBINA-BLANCO, C. A.; EIFERT, T.; PALKOVITS, R.; QUADRELLI, E. A.; THIEULEUX, C.; LEITNER, W. Highly Selective Hydrogenation of R-(+)-Limonene to (+)-p-1-Menthene in Batch and Continuous Flow Reactors. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, France, v.5, p.3762–3767, março 2017.

SCHMAL, Martin. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro, RJ: Synergia, 2011.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC TECHNICAL REPORT). **Pure And Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, abril 2015.

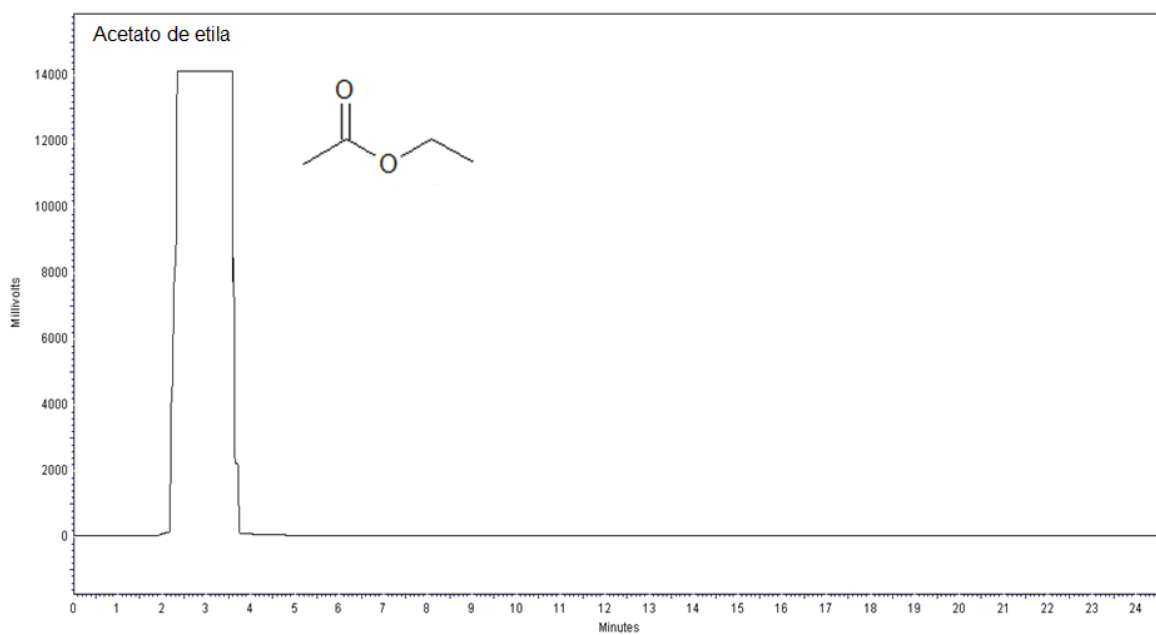
WIDAYAT, W.; ANNISA, A.N. **Synthesis and characterization of ZSM-5 catalyst at different temperatures. IOP Conference Series: Materials Science Engineering**, v. 214, p. 012032, 2017.

WRÓBLEWSKA, A.; MAKUCH, E.; MLODZIK, J.; KOREN, Z. C.; MICHALKIEWICZ, B. Fe/Nanoporous Carbon Catalysts Obtained from Molasses for the Limonene Oxidation Process. **Catal Lett**, Poland, v.147, p.150–160, novembro 2016-2017.

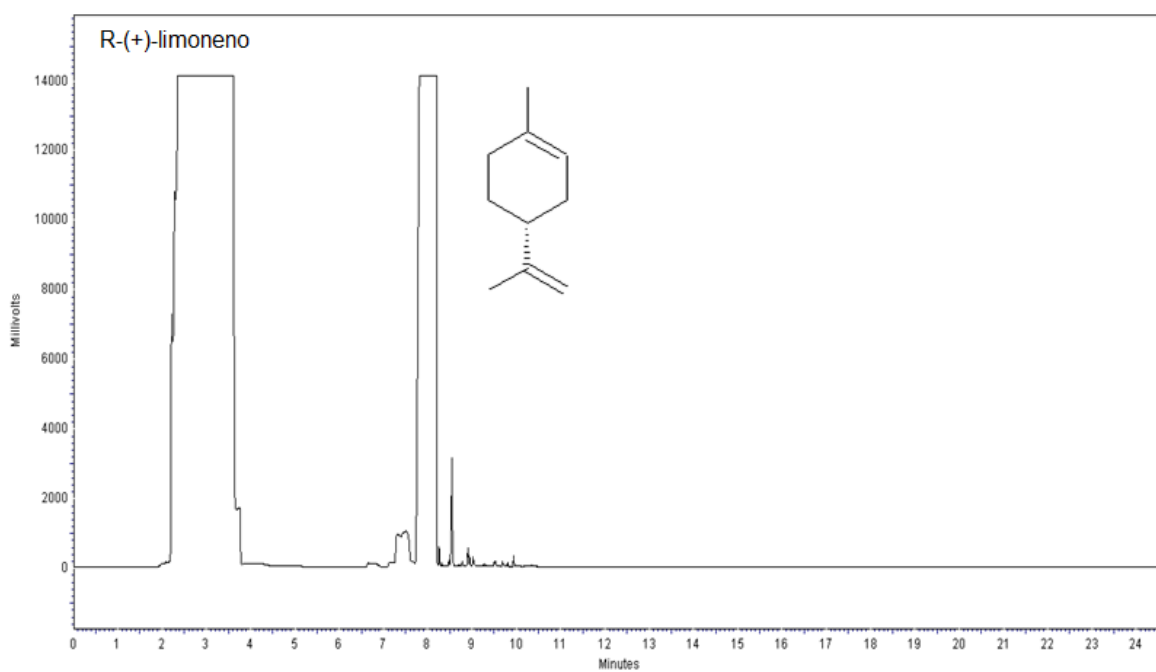
YADAVA, N.; YADAVA, R.; GOYALB, R. Chemistry of Terpenoids. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Review Research**, v, 27(2), nº. 45, p. 272-278, agosto 2014.

ZOUBIDA, L.; HICHEM, B. The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5. **IntechOpen**, Algeria, v. 1, p. 46-62, outubro 2018.

A1(A) – CROMATOGRAMA DO ACETATO DE ETILA.



A2(B) – CROMATOGRAMA DO R-(+)-LIMONENO .

A3(C) CROMATOGRAMA DA REAÇÃO COM O CATALISADOR $\text{Cu}_{0,05}/\text{ZSM-5}$ UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

