

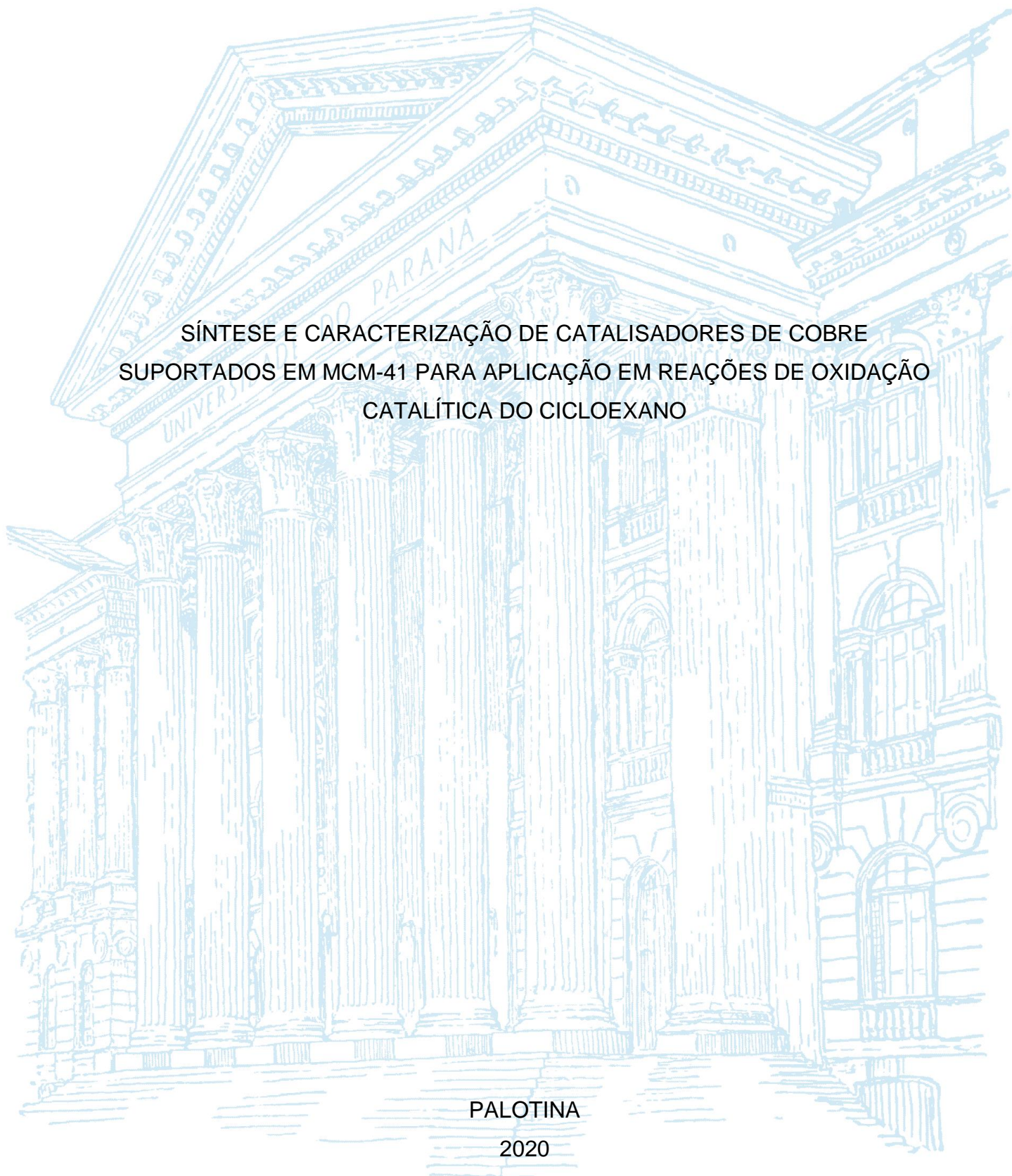
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DINARA ERICA RODRIGUES DE CEZARO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE  
SUPPORTADOS EM MCM-41 PARA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO  
CATALÍTICA DO CICLOEXANO

PALOTINA

2020



DINARA ERICA RODRIGUES DE CEZARO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE  
SUPPORTADOS EM MCM-41 PARA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO  
CATALÍTICA DO CICLOEXANO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Licenciatura em Ciências Exatas, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Licenciada em Ciências Exatas – Habilitação em Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Balzer

PALOTINA

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**SETOR PALOTINA**  
**Licenciatura em Ciências Exatas**  
Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas – 85950-000  
Palotina – PR - Tel.: (44) 3211-8500



## **Folha de Aprovação do TCC**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**SETOR PALOTINA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM CIÊNCIAS EXATAS**

### **TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE**  
**SUPORTADOS EM MCM-41 PARA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO**  
**CATALÍTICA DO CICLOEXANO**

**Área: Química**

**Aluno: Dinara Erica Rodrigues de Cezaro      GRR: 20161661**  
**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Balzer**

O presente Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado e aprovado pela seguinte banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Balzer  
Orientadora - UFPR

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leidi Cecilia Friedrich  
Departamento de Engenharias de Exatas – UFPR

Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke  
Departamento de Química Inorgânica – UFRGS

Palotina, 27 de Novembro de 2020.

Dedico este trabalho aos meus pais, Elizeu e Janete, com todo o meu amor e minha admiração pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por me proporcionar perseverança durante toda a minha vida.

Aos meus pais pelo apoio e incentivo que serviram de alicerce para as minhas realizações.

À minha irmã Tamara, pela amizade e atenção dedicadas quando sempre precisei.

À minha orientadora Rosana Balzer, pela sua dedicação e paciência durante o projeto, suas valiosas indicações fizeram toda a diferença.

À minha amiga Letícia, pelo companheirismo e apoio.

Sou grata a todo corpo docente da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, que sempre transmitiram seu saber com muito profissionalismo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu conseguisse concluir essa etapa.

## RESUMO

A oxidação catalítica tem se mostrado uma importante ferramenta para a redução de emissão de compostos orgânicos voláteis. Assim, a oxidação catalítica total de hidrocarbonetos vem sendo amplamente estudada devido as suas vantagens reacionais que incluem operar em temperaturas relativamente baixas e sem formação de subprodutos indesejados. Dentre a ampla gama de catalisadores utilizados para aplicações em reações de oxidação, pode-se destacar as peneiras moleculares, que são muito utilizadas como catalisadores e/ou suportes para promover reações que envolvem oxidação de hidrocarbonetos. Um dos membros mais importantes desses materiais é a MCM-41. A sua estrutura baseia-se essencialmente em um agregado de tubos cilíndricos de sílica amorfa em arranjo hexagonal, possuindo uma área específica elevada, volume de poros significativo e estabilidade térmica adequada. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho consiste em estudar a eficiência catalítica de catalisadores de cobre com teores de 10 e 20% suportados em MCM-41 frente a reações de oxidação catalítica total do cicloexano. Os catalisadores preparados neste trabalho, foram  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$  e  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$ . Esses catalisadores foram caracterizados pelas técnicas: adsorção- dessorção de  $\text{N}_2$  (BET/BJH), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TG/DTG). Os testes de atividade catalítica foram realizados em fase gasosa. Os resultados máximos de conversão foram para a temperatura de  $300^\circ\text{C}$ : 59% de conversão para  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$  e 79% para  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$ . Dessa forma, os catalisadores preparados e estudados mostraram-se eficientes frente a oxidação catalítica do cicloexano.

Palavras – Chave: Oxidação catalítica. Cicloexano. MCM-41.

## ABSTRACT

Catalytic oxidation has been shown to be an important tool for reducing emissions of volatile organic compounds. Therefore, the total catalytic oxidation of hydrocarbons has been widely studied due to its reaction advantages, which include operating at relatively low temperatures and without the formation of undesired by-products. Among the wide range of catalysts used for applications in oxidation reactions, molecular sieves can be highlighted, which are widely used as catalysts and/or supports to promote reactions involving hydrocarbon oxidation. One of the most important members of these materials is MCM-41 ordered mesoporous materials. Its structure is based on the formation of hexagonal arrangement of cylindrical tubes composed by specific area, pore volume, and thermal stability. Therefore, the objective of this work is to study the catalytic efficiency of copper catalysts with contents of 10 and 20% supported in MCM-41 against reactions of total catalytic oxidation of cyclohexane. The catalysts prepared in this work were  $\text{Cu}_{0.1}/\text{MCM-41}$  and  $\text{Cu}_{0.2}/\text{MCM-41}$ . These catalysts were characterized by the techniques:  $\text{N}_2$  desorption-adsorption (BET/BJH), X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (MEV), infrared spectroscopy (IV) and thermogravimetric analysis (TG/DTG). The catalytic activity tests were performed in the gas phase. The maximum conversion results were for the temperature of 300 °C: 59% conversion for  $\text{Cu}_{0.1}/\text{MCM-41}$  and 79% for  $\text{Cu}_{0.2}/\text{MCM-41}$ . Thus, the prepared and studied catalysts proved to be efficient for the catalytic oxidation of cyclohexane.

Keywords: Catalytic oxidation. Cyclohexane. MCM-41.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>5</b>
<b>2 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>6</b>
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	6
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	6
<b>4 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>7</b>
4.1 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS .....	7
4.2 MCM-41.....	8
4.3 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS .....	11
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	12
4.4.1 ANÁLISE DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> .....	12
4.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	13
4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	13
4.4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV) .....	14
4.4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) .....	14
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>14</b>
5.1 REAGENTES UTILIZADOS .....	14
5.2 PREPARO DOS CATALISADORES .....	15
5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	16
5.3.1 ANÁLISE DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> .....	16
5.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	16
5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	16
5.3.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV) .....	17
5.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) .....	17
5.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA.....	17
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>18</b>
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	18
6.2 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA.....	25
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>28</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>29</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A emissão de hidrocarbonetos provenientes de processos industriais, principalmente das refinarias de petróleo, tem sido considerada uma das principais fontes poluidoras da atmosfera. Nas grandes cidades, as principais fontes emissoras são os automóveis, que liberam esses compostos por meio da queima e evaporação de combustíveis. Diante disso, o grande desafio hoje, é desenvolver ferramentas e tecnologias apropriadas para a remoção desses compostos e/ou destruição e recuperação que controle a emissão dos hidrocarbonetos voláteis (STUCCHI *et al.*, 2019; KAMAL *et al.*, 2016).

Estudos realizados com catalisadores heterogêneos (óxidos metálicos) visam minimizar os riscos associados a poluição ambiental causados por hidrocarbonetos, atendendo os princípios da Química Verde. Esses princípios objetivam a busca por processos alternativos que reduzam o uso de reagentes tóxicos e que gerem produtos com maior seletividade (MARCO *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2019).

Um das técnicas para a redução de hidrocarbonetos do ar atmosférico é através da oxidação catalítica total por meio da utilização de catalisadores heterogêneos suportados. Os catalisadores comumente utilizados são à base de metais nobres, pois frequentemente apresentam melhor desempenho quando comparados com catalisadores à base de metais não nobres. Contudo, apesar de possuírem bons resultados, o custo para utilização de metais nobres é alto. Desta forma, diversos esforços vêm sendo realizados para a utilização de metais de transição, pois apresentam baixo custo e uma alta seletividade, além de conferir ao catalisador rotas eficientes para a remoção de hidrocarbonetos (BALZER *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2019).

Nesse contexto, a busca por meios de se obter processos quimicamente mais limpos e com um baixo custo de produção, torna-se interessante estudar a eficiência catalítica dos catalisadores suportados em relação à conversão total de hidrocarbonetos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Assim, o presente trabalho tem como objetivo a preparação, caracterização e estudo da atividade catalítica de catalisadores de cobre suportados em um material mesoporoso ordenado do tipo MCM-41 para reações de oxidação catalítica total do cicloexano.

## 2 JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento deste trabalho visa à utilização de processos catalíticos que busque reduzir problemas de poluição ambiental causados por compostos orgânicos voláteis (VOCs). Várias técnicas de diminuição desses compostos são estudadas, porém, destaca-se a oxidação catalítica total.

A oxidação catalítica total tem se destacado como um dos métodos mais eficazes para a diminuição desses compostos lançados na atmosfera, quando são utilizados catalisadores heterogêneos. Dessa forma, se apresenta como um processo econômico que minimiza a produção de resíduos devido à alta eficiência catalítica, economia de energia e por possibilitar reações em temperaturas relativamente baixas.

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar catalisadores de cobre suportados em MCM-41 para estudo da atividade catalítica em relação à conversão total do cicloexano.

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar catalisadores suportados em MCM-41 com 10 e 20% de cobre ( $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$  e  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$ ) por meio do método de impregnação úmida.

Realizar a caracterização dos catalisadores obtidos quanto às suas propriedades físico-químicas através das seguintes técnicas:

- Adsorção dessorção de  $\text{N}_2$  (BET e BJH)
- Difractometria de raios X (DRX)
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- Espectroscopia de Infravermelho (IV)
- Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores frente as reações de oxidação catalítica total do cicloexano.

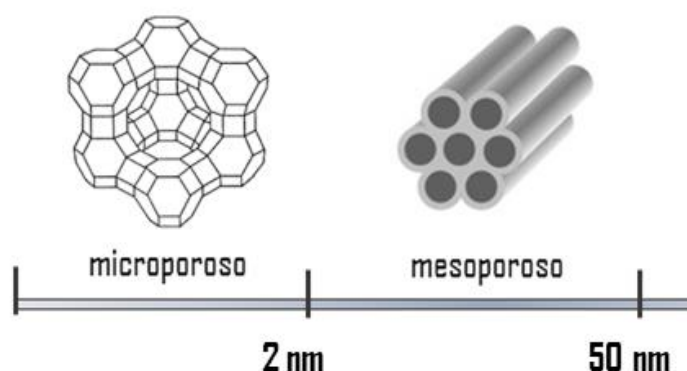
## 4 REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS

Conhecidas e estudadas a partir do século XVIII, as peneiras moleculares são materiais que apresentam elevada área superficial, podendo ultrapassar 1000 m<sup>2</sup>/g e elevada atividade catalítica. Contudo, foi somente na década de 90 que começaram a ser desenvolvidos métodos de síntese para esses materiais, resultando em uma nova classe de materiais que ficou conhecida por peneiras moleculares mesoporosas, pois apresentam poros com diâmetros entre 2 e 50 nm. A elevada área superficial específica e tamanho de poros na escala mesoporosa, permitiram o uso desses materiais mesoporosos em reações catalíticas. Além disso, catalisadores sintetizados a partir desses materiais podem ser recuperados após a reação (ATYAKSHEVA, KASYANOV, IVANOVA, 2019; LIU *et al.*, 2019).

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica o tamanho de poros desses materiais (Figura 1). Sólidos moleculares que possuem o diâmetro de poros inferiores a 2 nm são classificados como microporosos, os que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm são classificados como mesoporosos e superiores a 50 nm como macroporosos (THOMMES *et al.*, 2015).

FIGURA 1 - CLASSIFICAÇÃO IUPAC EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE POROS.



FONTE: Adaptado de MOTA *et al.*, (2011) e VELOSO *et al.*, (2009)

As peneiras moleculares são muito utilizadas na catálise heterogênea como catalisadores ou suporte catalítico. Contudo, os materiais microporosos, como por exemplo as zeólitas, podem apresentar uma restrição quanto a reação catalítica

envolvida, no que compreende a quimissorção e/ou difusão de moléculas volumosas, uma vez que seus tamanhos de poros são menores que 2 nm. Já os materiais mesoporosos, como a MCM-41, podem apresentar um melhor desempenho em reações catalíticas por dispor de uma estrutura aberta e poros com diâmetros ajustáveis, permitindo a quimissorção e/ou difusão de moléculas maiores (ZHANG *et al.*, 2019).

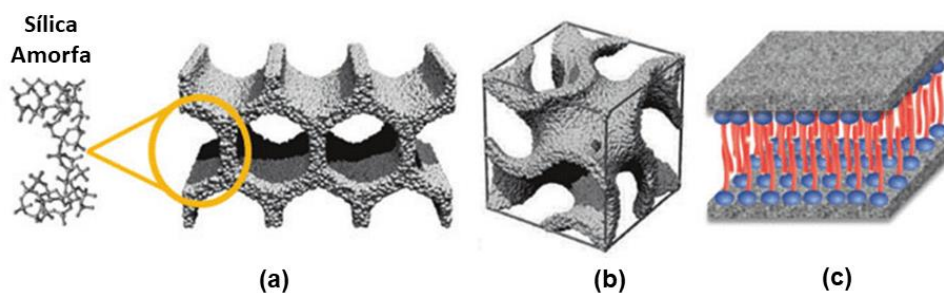
#### 4.2 MCM-41

Em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram um grupo de materiais mesoporosos que ficou conhecido como Família M41S. Os membros dessa família são a MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Desde a síntese desses materiais, houve um grande interesse de aplicações principalmente na área industrial para fins catalíticos. Suas características incluem elevada área superficial específica, diâmetro de poros controlável e estrutura ordenada bem definida. Essas características conferem ao material propriedades que permitem sua utilização como suporte catalítico (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992).

Todavia, esses materiais não evidenciam a presença de sítios ácidos. A falta de sítios ácidos, se deve a superfície dos sólidos formada por SiO<sub>2</sub>. Essa estrutura forma os silanóis (Si-OH). Os silanóis representam sítios ácidos de Brønsted, que possuem uma acidez muito fraca. Por esse motivo, frequentemente se introduz heteroátomos para aumentar ou estabilizar a acidez desses materiais, expandindo sua utilização em reações químicas, tornando-os mais seletivos e influenciando nos produtos finais (MORENO *et al.*, 2009).

O método de preparo desses materiais mesoporosos é que define cada uma das estruturas. Essas estruturas, são formadas pela interação de espécies inorgânicas (silício) e surfactantes. Especificamente, é o surfactante utilizado na síntese que determina o tamanho dos poros e o tipo de estrutura. A MCM-41 possui uma estrutura hexagonal (a), a MCM-48 uma estrutura cúbica (b) e a MCM-50 uma estrutura lamelar (c), como mostrado na Figura 2 (DÜNDAR-TEKKAYA E YÜRÜM, 2016; SCHWANKE *et al.*, 2017).

FIGURA 2 - ESTRUTURAS DE MATERIAIS DA FAMÍLIA M41S.



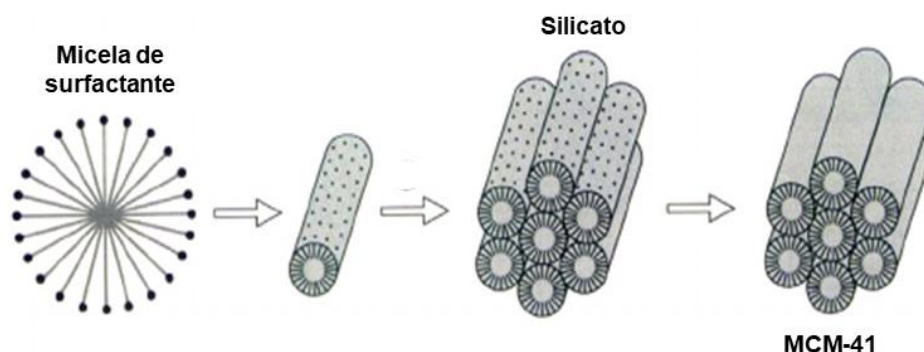
Fonte: Adaptada de SCHWANKE *et al.*, (2017)

A MCM-41 em especial, tem sido muito utilizada como suporte catalítico na área da catálise heterogênea pela facilidade de síntese com fontes de sílica alternativas e estrutura que favorece uma gama de aplicações. Além de apresentar uma estrutura hexagonal, também apresenta elevada área superficial específica (próxima de 1400 m<sup>2</sup>/g), tamanho de poros bem definidos (faixa de 2 a 5 nm) e estabilidade química, térmica e mecânica adequadas (SCHWANKE *et al.*, 2017; SCHWANKE, PERGHER, 2012).

Há dois possíveis mecanismos para a síntese da MCM-41. O primeiro mecanismo foi proposto por Beck e colaboradores em 1992, e foi chamado de mecanismo de *template* de cristais líquidos (LCT - *Liquid Crystal Templating*). Nesse mecanismo, a estrutura é definida pela organização das moléculas de surfactantes em cristais líquidos micelares. Essas micelas cilíndricas interagem com grupos silicatos, que por sua vez se organizam em fase hexagonal (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992).

A Figura 3 mostra a síntese do material que foi proposto pelo grupo da *Mobil Oil*. Esse mecanismo explica que a estrutura é decorrente da composição de sílica e surfactante (direcionador orgânico) que se agregam formando micelas cilíndricas.

FIGURA 3 – MECANISMO DE TEMPLATES DE CRISTAL LÍQUIDO.

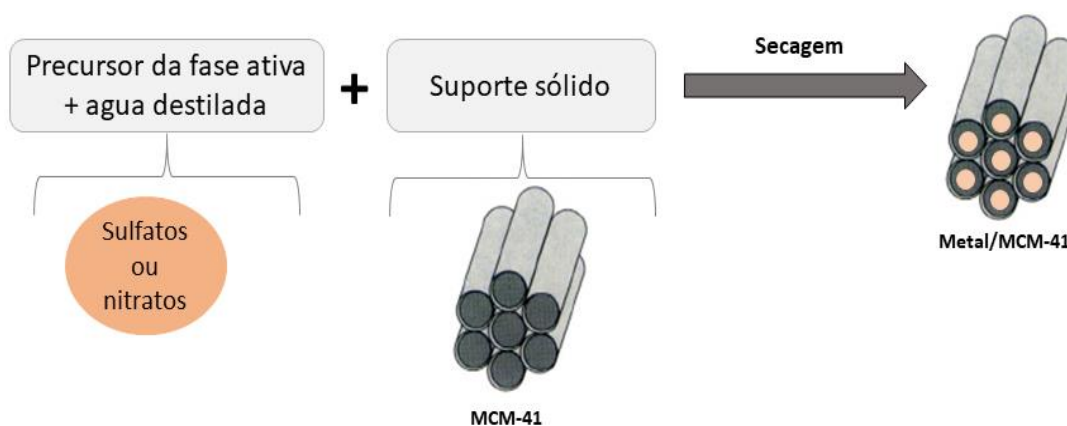


Fonte: Adaptado de SCHWANKE e PERGHER (2012)

Embora possua características que a tornam um importante material para a catálise heterogênea, a MCM-41 possui uma acidez fraca que reduz sua atividade catalítica. Contudo, é possível controlar a acidez desse material incorporando espécies metálicas a sua estrutura, como por exemplo, o níquel (Ni), alumínio (Al), cobalto (Co), ferro (Fe) e cobre (Cu) (SHARMA *et al.*, 2019).

Uma das técnicas mais utilizadas para incorporar espécies metálicas na estrutura de materiais mesoporosos como a MCM-41, é a impregnação por via úmida ou seca. A impregnação úmida emprega a utilização de uma solução contendo um precursor de fase ativa e de um suporte sólido. A Figura 4 mostra a metodologia envolvida no processo incorporação por via úmida. Basicamente, o método consiste em colocar a fase ativa em contato com o suporte, que posteriormente é aquecido para remover o solvente (geralmente água) que foi adsorvido. Este é o método mais fácil e preferível de preparar um catalisador, pois além de requerer menos equipamentos, já que elimina as etapas de filtração, é um método econômico que não utiliza reagentes tóxicos (SAHOO *et al.*, 2015; SCHMAL, 2011).

FIGURA 4 - MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS.



Fonte: O autor (2020)

Por ser um material que pode ser sintetizado por diferentes mecanismos e apresentar significativas propriedades, a MCM-41 tem ganhado muito destaque como suporte catalítico. Na indústria, catalisadores suportados são extremamente importantes em inúmeras aplicações, como por exemplo, em reações de oxidação de hidrocarbonetos (VÉDRINE, FECHETE, 2016).

#### 4.3 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS

A oxidação catalítica promovida por catalisadores de óxidos metálicos, tem se mostrado uma importante ferramenta para a redução de emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's). Estes compostos, incluem principalmente hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos que podem apresentar um grande risco a saúde humana, além de contribuírem para inúmeros problemas ambientais, como por exemplo, a poluição fotoquímica (KAMAL *et al.*, 2016; TODOROVA *et al.*, 2012).

Apesar de ser um processo espontâneo, a oxidação catalítica de hidrocarbonetos denota uma energia de ativação muito alta. Por esse motivo, várias técnicas são estudadas para a remoção desses compostos. Dentre elas, destacam-se: separação por membrana, oxidação catalítica total, incineração térmica, decomposição fotocatalítica entre outras (HE *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2019; PUI, YUSOFF, AROUA, 2019).

Dentre essas técnicas desenvolvidas, a oxidação catalítica total tem se tornado uma técnica bem-sucedida. Além de ocorrer em temperaturas relativamente

baixas, não há formação de subprodutos indesejados na reação (HE *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2019; PUI, YUSOFF, AROUA, 2019).

Uma gama de catalisadores é utilizada na oxidação catalítica total de hidrocarbonetos. Preferencialmente, catalisadores que possuem metais nobres suportados, tais como, ouro (Au), platina (Pt) e titânio (Ti) e metais de transição suportados como cobre (Cu), cobalto (Co), manganês (Mn) e níquel (Ni) são mais utilizados por se apresentarem maior seletividade reacional (YANG *et al.*, 2019).

O mecanismo de Mars -Van Krevelen pode ocorrer para esse tipo de reação. Para reações de oxidação de hidrocarbonetos que envolvem catalisadores suportados por óxidos metálicos, o mecanismo envolve a redução do catalisador, geração de produtos e por fim a re-oxidação do catalisador reduzido pelo oxigênio (O<sub>2</sub>) introduzido na reação (SCHWANKE *et al.*, 2016).

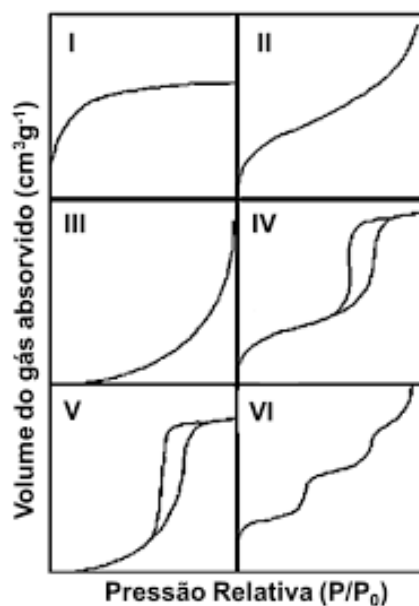
#### 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

##### 4.4.1 ANÁLISE DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

O método de Brunauer- Emmett-Teller (BET) é utilizado para se obter a área superficial específica de materiais sólidos. A partir da adsorção e dessorção física de N<sub>2</sub> sobre a superfície do material é possível determinar e construir a isoterma de adsorção (SCHMAL, 2011). A Figura 5, mostra os 6 tipos de isotermas, segundo a classificação da IUPAC.

As isotermas do tipo I, são características de materiais microporosos. Isotermas do tipo II ocorrem geralmente em sistemas não porosos. As isotermas do tipo III é convexa e sugere interações fracas entre adsorvato-adsorvato. Isotermas do tipo IV são características de materiais mesoporosos e macroporosos. Isotermas do tipo V são semelhantes à do tipo IV, porém se difere na primeira camada de adsorção e as isotermas do tipo VI estão associadas a materiais porosos não uniformes (THOMMES *et al.*, 2015).

FIGURA 5 - MODELOS DE ISOTERMAS SEGUNDO A CLASSIFICAÇÃO IUPAC.



Fonte: FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987)

Através do método Barret, Joyner e Halenda (BJH) é possível obter a distribuição de tamanhos e o volume de poro (SCHMAL,2011; FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1987).

A área superficial específica, diâmetro e volume de poros exercem um papel fundamental principalmente nos sítios ativos do material e determinam a taxa de difusão de reagentes e produtos (LEOFANTI *et al.*, 1997).

#### 4.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Essa técnica é utilizada para identificar as fases cristalinas presentes no catalisador e detalhes sobre sua estrutura e tamanho de partículas. Realizando um estudo comparativo entre fichas cristalográficas de referências de materiais puros com o difratograma obtido, pode-se afirmar qual composto está presente no catalisador em análise. Além disso, a técnica permite também determinar o tamanho médio de cristalito ou grão dos catalisadores e a natureza das fases cristalinas (FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1987; LEOFANTI *et al.*, 1997).

#### 4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais. Ele permite o exame e o fornecimento rápido de informações para se obter dados sobre forma, tamanho, identificação de elementos químicos presente na amostra e sua distribuição (homogênea ou heterogênea). Além disso, é possível observar mudanças na estrutura do sólido durante o processo de síntese do catalisador (SCHMAL,2011; LEOFANTI *et al.*, 1997).

#### 4.4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

O IV é um método utilizado para obter informações detalhadas sobre grupos funcionais presentes em determinados materiais, forças de interação e estrutura, defeitos na superfície do catalisador e detecção de impurezas. É através da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria que se observa a energia absorvida. Essa energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético (PERI, 1984).

#### 4.4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

A análise termogravimétrica é um método que analisa e determina a perda de massa do catalisador em função da temperatura. Essa técnica de análise térmica, revela como o progresso da reação deve seguir em relação a variação da temperatura e tempo de aquecimento. Além disso, é possível determinar a resistência e a estabilidade térmica do material em análise (SCHMAL,2011; FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1987).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 REAGENTES UTILIZADOS

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

**Preparo dos catalisadores:** Nitrato de Cobre (II) Trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Dinâmica®); MCM-41 (sintetizada pelo LABPEMOL na Universidade Federal do Rio Grande do Norte–UFRN).

**Teste de atividade catalítica:** Cicloexano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (Vetec®); Oxigênio (O<sub>2</sub>); Peroxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Neon®).

## 5.2 PREPARO DOS CATALISADORES

A síntese de um catalisador vai muito além da escolha do método de preparo. O preparo do catalisador vai desde a seleção do suporte à escolha do precursor metálico. As propriedades mais importantes a serem observados na escolha do método de preparo são aqueles que visam um melhor controle de área superficial específica e tamanho de partículas com baixo grau de aglomeração (ZHANG *et al.*, 2017).

O modo de preparo dos catalisadores foi por impregnação úmida. O processo de preparação dos catalisadores consistiu na dissolução do nitrato de Cobre (II) em 20 mL de água destilada. Após, foi adicionado a essa solução o suporte catalítico, neste caso, a MCM-41. A solução foi colocada sob agitação magnética a uma temperatura de 80°C até a evaporação total da água.

Os catalisadores foram calcinados em um forno tipo mufla a uma temperatura de 550°C durante 4 horas com taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, para a remoção dos direcionadores estruturais orgânicos, evitando que estes fossem queimados de maneira rápida pelo oxigênio e causassem danos nas estruturas catalíticas.

A massa do suporte utilizada foi de 0,5 g. Os valores de massa de nitrato de cobre utilizada para a incorporação no suporte foram calculadas utilizando a Equação (1):

$$m_{sal} = \frac{(\%_{met}) \cdot (m_{sup}) \cdot (MM_{sal})}{(MM_{met} \cdot (100 - \%_{met}))} \quad (1)$$

Sendo:

**% met:** porcentagem do óxido metálico necessária

**msup:** massa do suporte (g)

**MMsal:** massa molecular do sal precursor (g.mol<sup>-1</sup>)

**MMmet:** massa molecular do óxido metálico (g.mol<sup>-1</sup>)

Os cálculos foram realizados para se obter catalisadores com 10% e 20% em massa de óxido de cobre: Cu<sub>0,1</sub>/MCM-41 e Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41.

### 5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram submetidos a técnicas de caracterização para se conhecer sua morfologia, área específica, tamanho de poros, espécies metálicas e grupos funcionais presentes nas amostras.

#### 5.3.1 ANÁLISE DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

As análises de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas no equipamento *Micromeritics modelo Tristar II 3020*. Antes das análises, realizou-se um pré-tratamento sob vácuo para cada amostra à 300°C durante 12 horas para retirar a umidade e impurezas adsorvidas na superfície da amostra. Para a determinação da área superficial específica, foi utilizado a metodologia de BET. Para a obtenção da distribuição do tamanho de poros foi utilizado o método de BJH, empregando os valores da isoterma de dessorção.

#### 5.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Essa técnica foi utilizada para identificar o ordenamento estrutural do suporte e a presença de fases cristalinas dos óxidos formados. As análises de DRX foram obtidas utilizando o equipamento Bruker modelo D2 Phaser. Foram realizadas duas análises para cada material, uma em baixo ângulo para se observar as reflexões características da MCM-41, e outra em maiores ângulos para se observar as reflexões características dos óxidos formados.

#### 5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de MEV ocorreram utilizando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo TM 3000. As amostras foram dispersas em uma fita dupla de carbono e analisadas utilizando um detector de elétrons retroespalhados. Além disso, foi realizada uma análise de EDX para se obter o mapeamento químico dos elementos de interesse.

#### 5.3.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

O IV foi o método utilizado para obter informações sobre grupos funcionais presentes nos catalisadores. As análises foram realizadas no equipamento *Bruker* (Alpha II) usando o modo de reflexão total atenuada. Os espectros foram registrados com número de onda variando de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

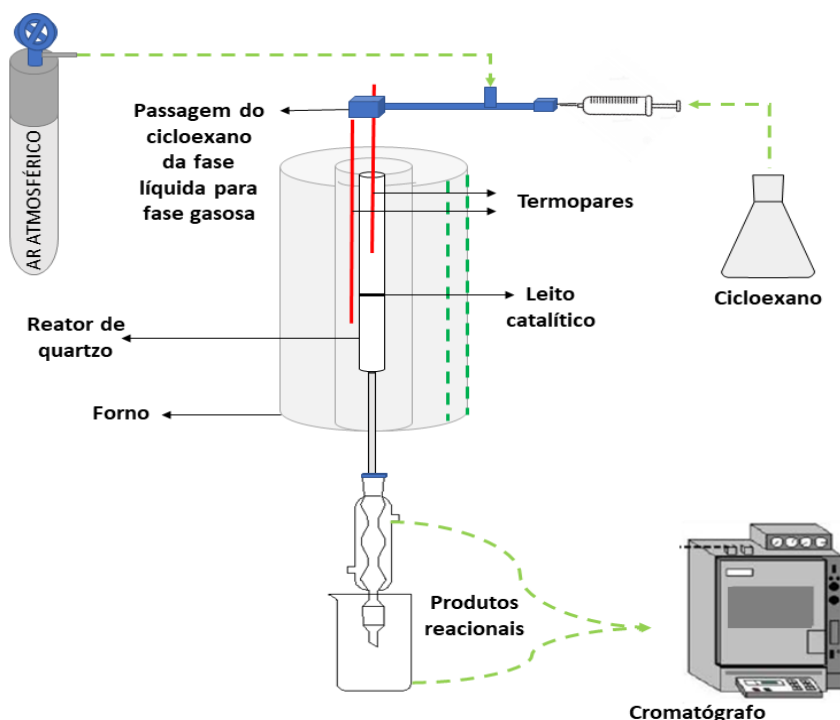
#### 5.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

Para determinar a perda de massa do catalisador em função da temperatura, utilizou-se a técnica de análise termogravimétrica. Essa técnica de análise térmica, revela como o progresso da reação deve seguir em relação a variação da temperatura e tempo de aquecimento. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu modelo TGA-50H, com taxa de aquecimento 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob fluxo de ar sintético entre 25 e 900  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 5.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade catalítica frente a reações do cicloexano, sob pressão atmosférica, utilizando o ar atmosférico como fonte de oxigênio. A massa do catalisador utilizada foi de 100 mg e a temperatura reacional foi de 50 $^{\circ}\text{C}$  a 300 $^{\circ}\text{C}$ . A Figura 6 mostra o esquema do sistema catalítico utilizado para realização da reação de oxidação catalítica do cicloexano.

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE CATALÍTICA DE BANCADA.



Fonte: Adaptado de Balzer (2014)

O sistema é composto por um forno que possui um reator de quartzo e dois termopares, um interno e um externo, para controle de temperatura reacional. Dentro do reator encontra-se o leito catalítico, onde é depositado o catalisador. O ciclohexano é introduzido no reator juntamente com o oxigênio (que é retirado do ar atmosférico). A reação ocorre no leito catalítico do reator e os produtos reacionais obtidos foram analisados através de cromatografia gasosa.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações dos catalisadores e do suporte utilizado. As técnicas utilizadas foram: Adsorção/dessorção de  $N_2$ , DRX, TG/DTG, IV e MEV. Após, serão apresentados os testes de atividade catalítica.

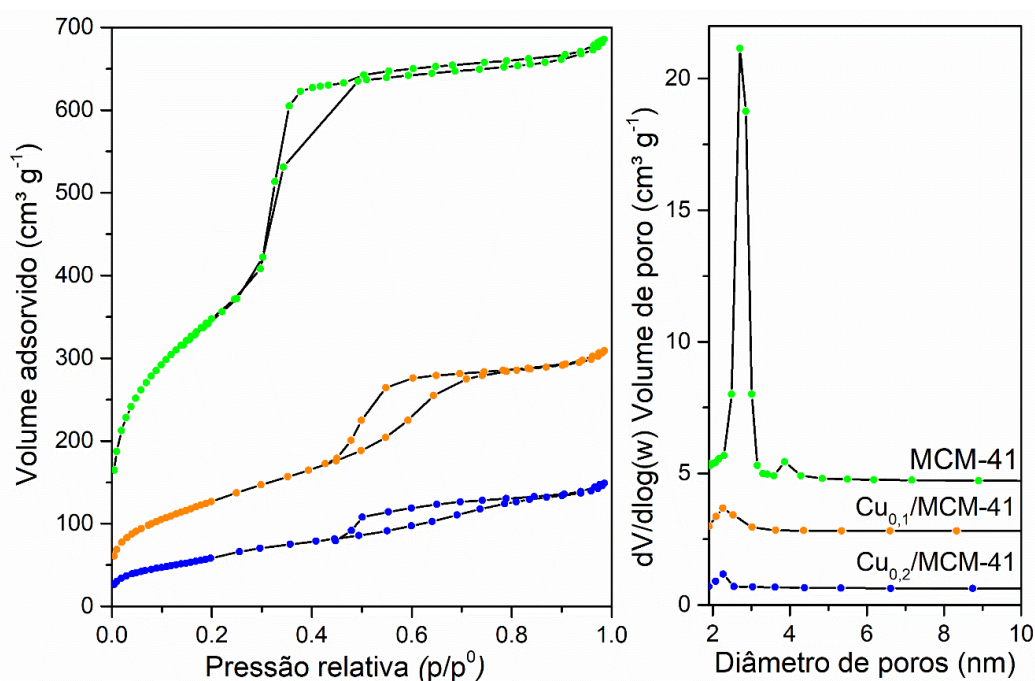
### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A análise de adsorção/dessorção de  $N_2$  foi realizada para os catalisadores e para o suporte. Na Figura 7, são apresentadas as isotermas e as curvas de

distribuição de tamanho de poros para  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$ ,  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$  e para a MCM-41 pura. Comparando-se os resultados apresentados na Figura 7 com as recomendações da IUPAC, os catalisadores podem ser classificados como isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015).

A MCM-41 apresenta uma histerese do tipo H1, típica de materiais com geometria de poros cilíndrica. Para o material  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$ , observa-se uma diminuição da quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvida, indicando que o procedimento de impregnação conduz a mudanças estruturais no material. Além disso, a histerese presente na amostra  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$  é do tipo H2(b), a qual, de acordo com a IUPAC, está associada ao bloqueio de poros no qual a distribuição de tamanho de poros é mais larga, sendo típica de materiais do tipo sílicas mesoporosas tratadas hidrotermicamente. No caso deste estudo, como a impregnação de cobre foi realizada em solução aquosa e temperatura de 80 °C, isso possivelmente, pode ter conduzido a este bloqueio. Para a amostra  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$  é observada uma diminuição da quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvida, assim como a amostra  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$ . Além disto, não é observado a zona de condensação capilar, evidenciando que o aumento no teor de cobre impregnado conduz a uma diminuição da porosidade.

FIGURA 7 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE  $\text{N}_2$  E CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS UTILIZANDO O MÉTODO BJH.



A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores e do suporte.

TABELA 1 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DO SUPORTE E CATALISADORES

	Área específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume total de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>MCM-41</b>	1241	1,05
<b>Cu<sub>0,1</sub>/MCM-41</b>	451,6	0.474
<b>Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41</b>	197.9	0.225

Fonte: o autor (2020)

É possível observar na Tabela 1, que a área superficial específica (BET) dos catalisadores Cu<sub>0,1</sub>/MCM-41 e Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41 reduz em relação a área do suporte com a incorporação do cobre. Quando o teor de óxido de cobre aumenta de 10% para 20% a área superficial específica e o volume de poros diminui em relação aos valores do suporte. Além disso, pelo gráfico de distribuição de tamanho de poros, pode-se observar uma redução no diâmetro de poros dos catalisadores em relação à MCM-41, o que sugere que a deposição de óxido de cobre na superfície do suporte conduz a mudanças estruturais, levando também a uma possível obstrução no interior dos canais mesoporosos.

Durante o processo de preparo do catalisador, o CuO é incorporado ao suporte MCM-41, que apresenta área superficial específica elevada. O Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, que é o precursor da fase ativa, é depositado sobre toda a superfície do suporte que possui o mesmo volume de poros. Em seguida, o catalisador é calcinado, para remover os componentes voláteis e o solvente utilizado. Conseqüentemente, a fase ativa (CuO) fica incorporado a superfície e no interior do material do suporte. Nesse processo de incorporação do metal no suporte, é possível que ocorra uma incorporação nos poros, causando uma redução na área superficial específica e no diâmetro de poros (SAHOO *et al.*, 2015).

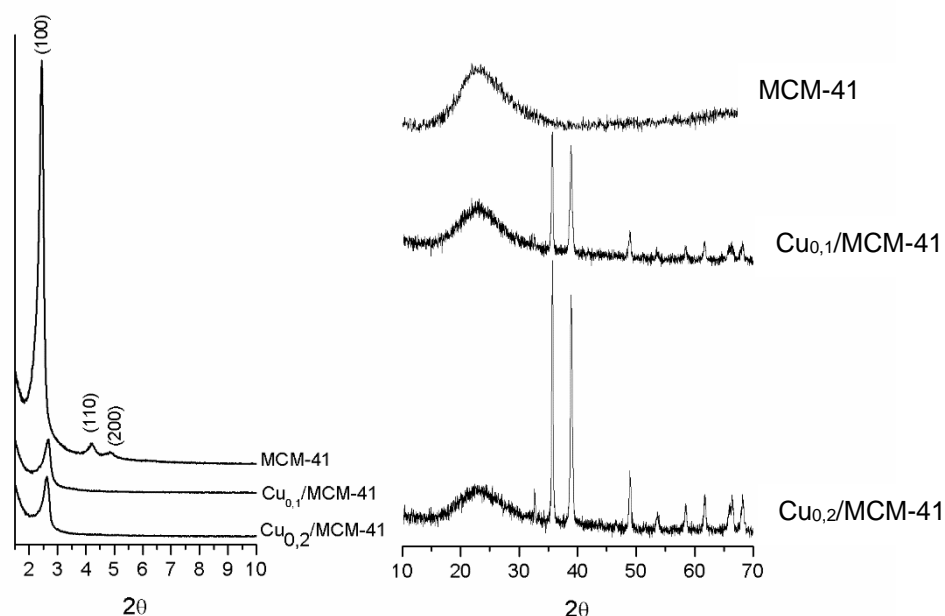
Os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 8. O padrão de DRX de baixo ângulo da MCM-41 apresenta três reflexões características de materiais dos planos (100), (110) e (200), os quais são característicos de materiais de simetria hexagonal e típicos da MCM-41. Para os materiais Cu<sub>0,1</sub>/MCM-41 e Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41 os planos (110) e (200) não são observados, o que indica uma perda no ordenamento hexagonal do material. Isto corrobora os resultados obtidos através das isotermas de

adsorção e dessorção de  $N_2$ , a qual indicou uma diminuição da porosidade dos materiais após o procedimento de impregnação.

Além disso, observa-se uma contração do plano (100) nos catalisadores após a incorporação do óxido metálico no suporte. Isso pode ser atribuído à presença do óxido metálico no interior dos poros combinada com a subsequente calcinação, a qual conduz a uma perda da organização e diminuição do tamanho de poros (PESYAN, BATMANI, HAVASI, 2019; ABROKWAH, DESHMANE, KUILA, 2016).

Nos padrões de DRX de alto ângulo, observa-se um aumento no *background* entre  $2\theta = 15^\circ$  a  $30^\circ$ , o qual é atribuído a sílica amorfa, presente nas paredes do material mesoporoso, como demonstrado na Figura 2. Além disso, observa-se o aparecimento de várias reflexões entre  $2\theta = 30^\circ$  a  $70^\circ$ , os quais são atribuídos a incorporação de CuO na superfície da MCM-41. A intensidade desses picos aumenta com o aumento do teor de cobre nos catalisadores. Os picos de difração obtidos para os catalisadores  $Cu_{0,1}/MCM-41$  e  $Cu_{0,2}/MCM-41$  são:  $2\theta$  ( $33, 35, 38, 48, 54, 58, 62, 65, 66$  e  $68^\circ$ ), sendo os mais intensos ( $2\theta = 35^\circ$ ) e ( $2\theta = 38^\circ$ ). Estes picos são associados a fase CuO com sistema monoclinico.

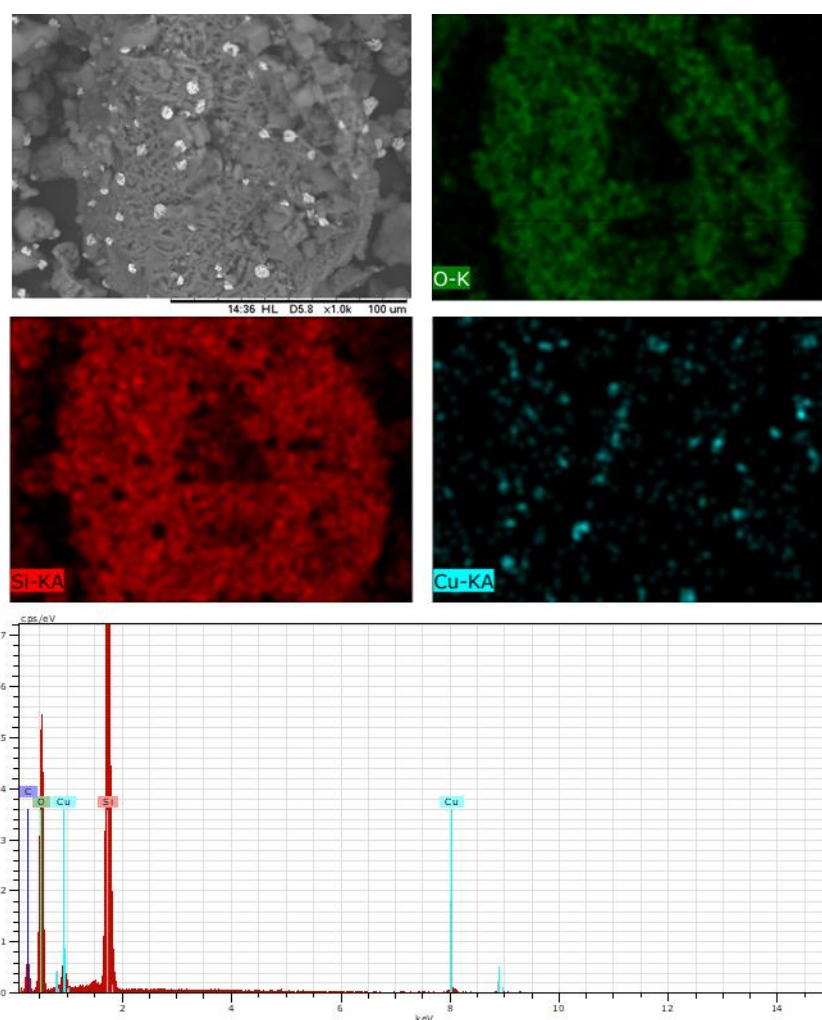
FIGURA 08 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS -X DOS CATALISADORES  $Cu_{0,1}/MCM-41$ ,  $Cu_{0,2}/MCM-41$  E MCM-41.



Na Figura 9 pode-se observar as imagens de MEV e o mapeamento químico do catalisador  $Cu_{0,1}/MCM-41$ . As imagens revelam aglomerados de partículas

com hábitos não homogêneos e pequenas partículas com maior contraste (regiões mais claras) a qual confirma a presença de cobre nos materiais. Observa-se também que as presenças de partículas aglomeradas indicam que fases cristalinas de cobre podem estar sendo formadas na superfície externa. Por meio do mapeamento químico, observa-se a presença de cobre (azul) dispersos em toda a superfície do material. O teor de cobre obtido foi de 3,9 %. O espectro evidencia picos de maior intensidade correspondentes ao silício (Si) e oxigênio (O), componentes do material mesoporoso (MCM-41).

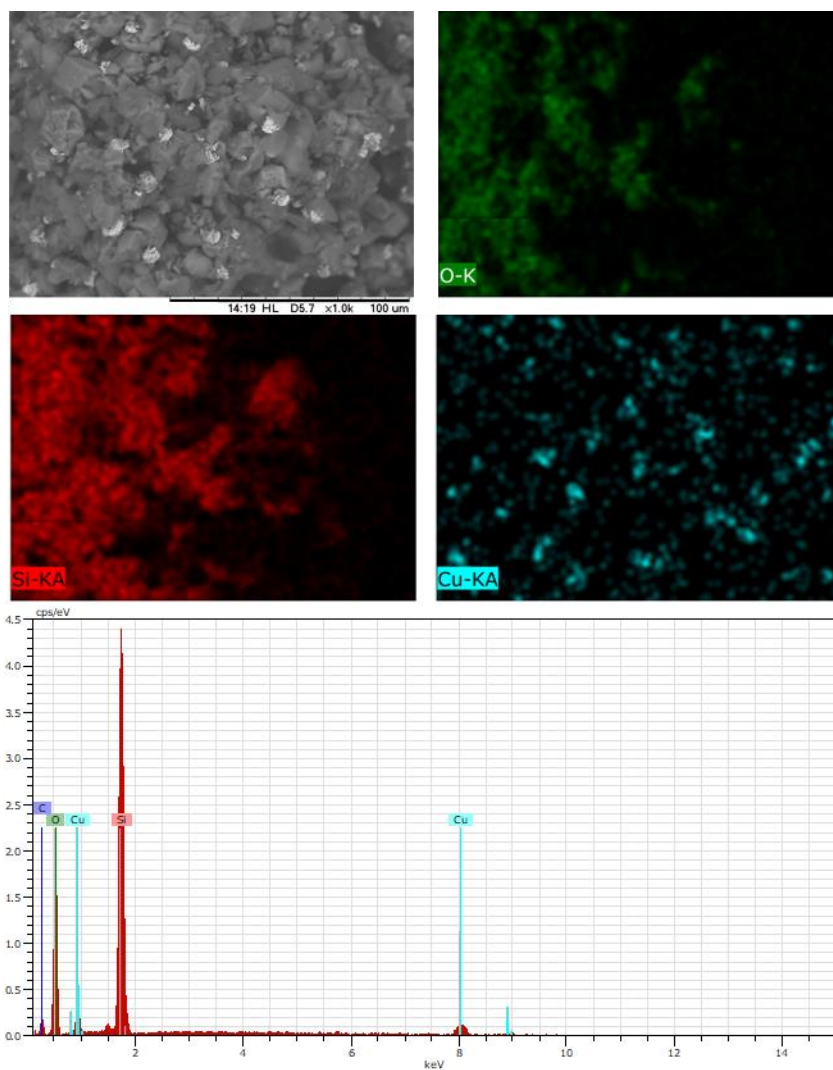
FIGURA 9 – IMAGENS DE MEV, MAPEAMENTO QUÍMICO E ESPECTRO DE EDX DO CATALISADOR  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$ .



A análise de MEV do material  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$  é apresentada na Figura 10. De forma semelhante, observa-se que a presença de cobre disperso no suporte. No

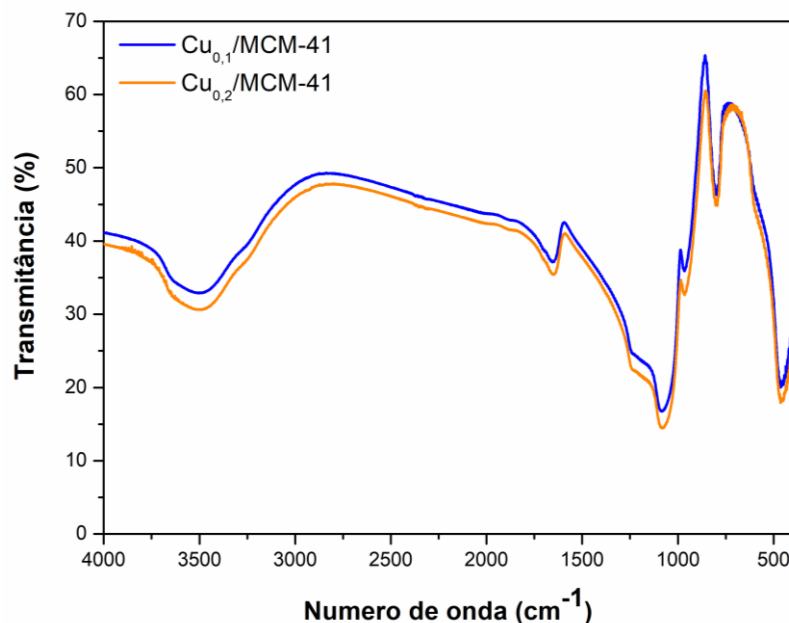
entanto, o mapeamento químico indica regiões com maior concentração de cobre e de fato, o teor de cobre obtido foi de 8,6% para este material.

FIGURA 10 – IMAGENS DE MEV, MAPEAMENTO QUÍMICO E ESPECTRO DE EDX DO CATALISADOR  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$ .



Os espectros de IV dos catalisadores são apresentados na Figura 11. São observados espectros similares para os dois catalisadores, o que infere que não ocorre uma modificação significativa no material com o aumento do teor de metal impregnado.

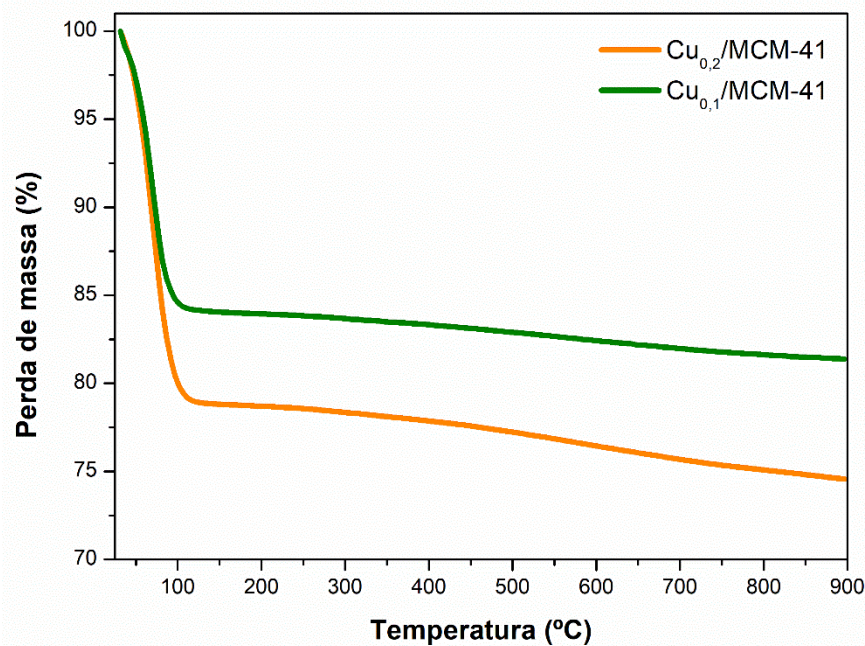
FIGURA 11 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$  E  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$ .



Observa-se também na Figura 11, uma banda de maior intensidade em  $1080\text{ cm}^{-1}$  a qual é atribuída aos modos de estiramento assimétricos das ligações Si-O-Si. A banda em  $810\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações simétricas das ligações Si-O-Si, e a banda em  $460\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às deformações das ligações Si-O-Si. A larga banda em  $3800 - 3200\text{ cm}^{-1}$  é característica das vibrações dos grupos OH associada as moléculas de água adsorvidas na superfície do material. As vibrações de deformação das ligações Si-OH de moléculas de água adsorvidas também são caracterizadas pela banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Nenhuma banda em  $2958$ ,  $2921$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , características das vibrações simétrica e assimétrica da ligação C-H do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $\text{C}_{16}\text{TABr}$ ) utilizado para a síntese da MCM-41, foi observado. Além disso, nenhuma presença da banda entre  $1500-1450\text{ cm}^{-1}$ , característica dos modos de flexão do surfactante protonado  $\text{CH}_3-(\text{N}^+)$  foi observada nos dois materiais. As ausências destas bandas evidenciam uma remoção efetiva do surfactante durante a etapa de calcinação da MCM-41 (BACHARI, GUERROUDJ, 2012; QIU *et al.*, 2013; DESHMANE, ABROKWAH, KUILA, 2015).

As análises termogravimétricas dos catalisadores de  $\text{Cu}_{0,1}/\text{MCM-41}$  e  $\text{Cu}_{0,2}/\text{MCM-41}$  são apresentadas na Figura 12 que indicam alterações na massa dos catalisadores em relação a temperatura em que são submetidos.

FIGURA 12 – ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA DOS CATALISADORES APÓS REAÇÃO.

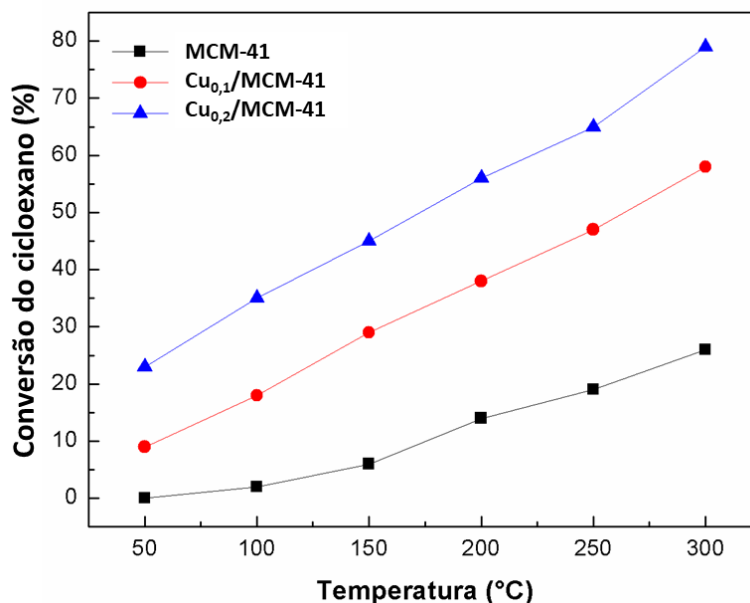


Os termogramas apresentam uma perda de massa acentuada até 100°C e uma perda gradual entre as temperaturas de 200 a 900°C. A perda de massa até 100°C, está relacionada com a eliminação das moléculas de água fisicamente adsorvidas nos poros da MCM-41. Enquanto a perda de massa entre 200 a 900°C é atribuída a eliminação das moléculas de água com forte interação na superfície do material e a desidroxilação dos grupos silanóis das paredes do suporte. (FONTES *et al.*, 2016; PESYAN, BATMANI, HAVASI, 2019; DESHMANE, ABROKWAH, KUILA, 2015).

## 6.2 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

O desempenho catalítico dos catalisadores de cobre suportados em MCM-41 para a oxidação do cicloexano é apresentado na Figura 13. A oxidação do cicloexano pode ser explicada pelo fato, no qual o passo principal para a reação é o fornecimento das espécies de oxigênio ativo presentes na superfície do suporte e na interface metal-suporte. Como esperado, a MCM-41 apresentou uma conversão menor que os catalisadores suportados, 25% a 300°C. Os catalisadores Cu<sub>0,1</sub>/MCM-41 e Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41 apresentaram respectivamente 59 e 79% de conversão a 300°C.

FIGURA 13 – RESULTADO DOS TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA.



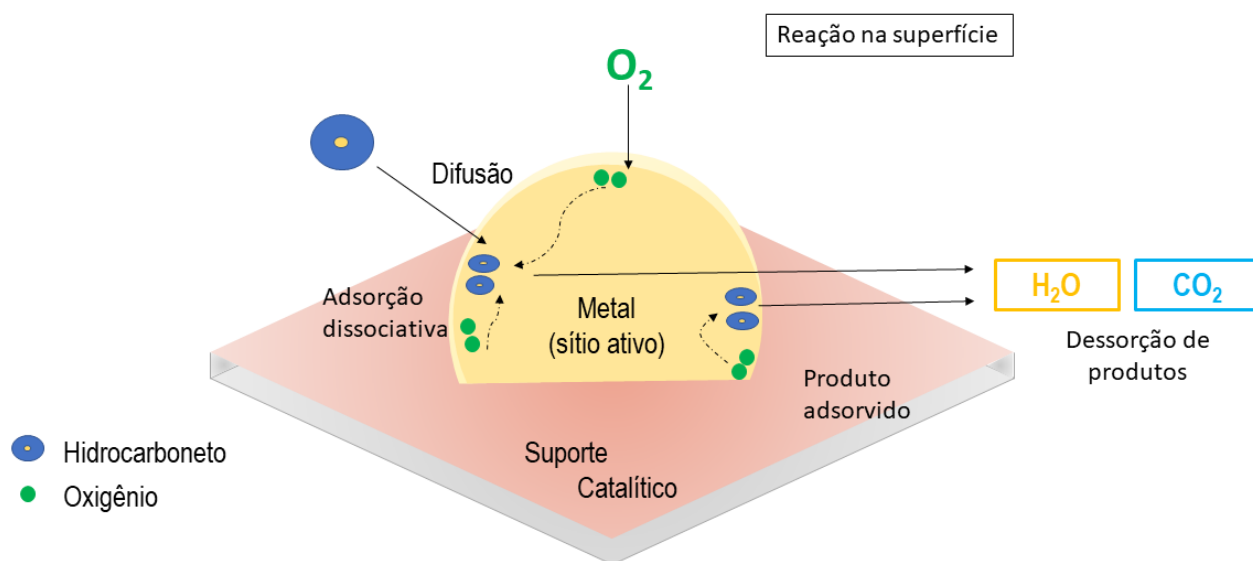
É possível observar que à medida que a temperatura aumenta a porcentagem de conversão do cicloexano também aumenta, como já é esperado. Sendo que o catalisador Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41 apresentou a maior taxa de conversão, chegando a quase 80% a uma temperatura de 300°C.

Os testes de atividade catalítica foram realizados sob as mesmas condições, porém os catalisadores apresentaram taxas de conversão diferentes, revelando que a porcentagem de cobre está ligada intimamente a conversão do cicloexano. Ou seja, o cobre é um metal que se apresenta como um potencial elemento na oxidação catalítica do cicloexano, pois há um aumento de sítios ativos e área superficial específica entre o catalisador de Cu<sub>0,1</sub>/MCM-41 e Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41. Além disso, a presença das espécies de Cu<sup>2+</sup> e/ou Cu<sup>+</sup> no catalisador de Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41 também é maior, o que é determinante para disponibilizar o oxigênio mais facilmente para a reação (ZHOU, ZHANG, YAN, 2018).

Na reação de oxidação total de hidrocarbonetos, as espécies de oxigênio são introduzidas na molécula de substrato e na estrutura do óxido, que é o passo determinante da taxa da reação e obtenção dos produtos reacionais CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A obtenção desses produtos é devido a seletividade do catalisador, já que não ocorre reações secundárias durante a atividade catalítica (GENTY, SIFFERT, COUSIN, 2019).

A oxidação de hidrocarbonetos promovida por óxidos metálicos, procede como um processo de vários passos, consistindo de consecutivas abstrações de átomos de hidrogênio e adição de átomos de oxigênio, podendo ser explicada pelo mecanismo de Mars-Van Krevelen. O mecanismo, apresentado na Figura 14, exemplifica como ocorre a oxidação do cicloexano (BALZER, 2014).

FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS.



Fonte: Adaptado Balzer (2014)

O mecanismo, como mostra a figura se desenvolve em 5 etapas:

- 1- Quimissorção dos reagentes sobre a superfície do catalisador.
- 2- Adsorção dos reagentes sobre o catalisador.
- 3- Interação dos reagentes adsorvidos na superfície do catalisador.
- 4- Dessorção dos produtos da superfície do catalisador.
- 5- Difusão dos produtos da superfície do catalisador para meio reacional, e restauração do catalisador (BALZER, 2014).

Realizando uma comparação dos resultados obtidos a uma temperatura de 300-350°C com os resultados da literatura, é possível observar (TABELA 2) que os catalisadores em estudo são eficientes e seletivos.

TABELA 2 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM A LITERATURA.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Referência
MCM-41	300	25	Em estudo
Cu <sub>0,1</sub> /MCM-41	300	59	Em estudo
Cu <sub>0,2</sub> /MCM-41	300	79	Em estudo
Cu <sub>2</sub> -Co <sub>8</sub> /AC	350	95	ZABIHI, KHORASHEH, SHAYEGAN, 2015
IMP-DPCo <sub>8</sub> / AC500*	300	90	ZABIHI, KHORASHEH, SHAYEGAN, 2015

Fonte: O autor (2020)

\*Catalisador suportado em óxido de cobalto sobre carvão ativado de amêndoa (ZABIHI, KHORASHEH, SHAYEGAN, 2015)

Apesar da literatura apresentar poucas investigações que relataram a oxidação total do cicloexano em H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, pode-se observar que a utilização de catalisadores a base de metais não nobres ou de transição (Cu e Co) se torna eficiente, além de ser vantajosa em relação à economia, vida útil, regeneração e preservação ambiental. Além disso, a interação metal-suporte é maior por serem reduzidos com maior facilidade. Essa interação metal-suporte é altamente dependente da dispersão de cobre sobre o suporte, das propriedades de redutibilidade e propriedades ácido-base do suporte.

## 7 CONCLUSÃO

O uso de catalisadores suportados para processos de oxidação catalítica de hidrocarbonetos é de grande importância para pesquisas com destino a processos industriais mais sustentáveis. Catalisadores de metais não nobres vêm se destacando com resultados interessantes na oxidação catalítica total de hidrocarbonetos.

Neste trabalho, estudaram-se catalisadores de cobre suportados em MCM-41 (Cu<sub>0,1</sub>/MCM-41 e Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41) que apresentaram elevada atividade catalítica em reações de oxidação catalítica total do cicloexano, sendo os produtos reacionais apenas H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, assegurando uma conversão total do cicloexano. Os catalisadores Cu<sub>0,1</sub>/MCM-41 e Cu<sub>0,2</sub>/MCM-41 apresentaram respectivamente 59% e 79% de conversão a 300°C. A atividade catalítica dos catalisadores estudados é influenciada pela sinergia das propriedades dos sítios ativos (óxido de cobre) e do suporte (MCM-41).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABROKWAH, R. Y.; DESHMANE, V. G.; KUILA, D. Comparative performance of M-MCM-41 (M: cu, co, ni, pd, zn and sn) catalysts for steam reforming of methanol. Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 425, p. 10-20, 2016

ATYAKSHEVA, L. F.; KASYANOV, I. A.; IVANOVA, I. I. Adsorptive Immobilization of Proteins on Mesoporous Molecular Sieves and Zeolites. **Petroleum Chemistry**, [s.l.], v. 59, n. 3, p.327-337,2019

BACHARI K.; GUERROUDJ R. M. Catalytic Behavior of Gallium-Containing Mesoporous Silicas (MCM-41) in the Acetylation Reaction. **Kinetics and Catalysis**, v. 53, n. 3, p. 395–403, 2012

BALZER, R.; PROBST, L. F. D.; DRAGO, V.; SCHREINER, W. H.; FAJARDO, H. V. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 3, p. 757-769, 2014

BALZER, R.; DRAGO, V.; SCHREINER, W. H.; PROBST, L. F. D. Synthesis and Structure-Activity Relationship of a WO<sub>3</sub> Catalyst for the Total Oxidation of BTX. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.1592-1598, 2014

BALZER, R.; **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÓXIDOS METÁLICOS PARA OXIDAÇÃO CATALÍTICA TOTAL DE BTX (BENZENO, TOLUENO E ORTO-XILENO) E TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE MONOTERPENOS**. 2014. 166 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B. and SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 114, n. 27, p. 10834-10843,1992

DESHMANE, V. G.; ABROKWAH, R. Y.; KUILA, D. Synthesis of stable Cu-MCM-41 nanocatalysts for H<sub>2</sub> production with high selectivity via steam reforming of methanol. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 40, n. 33, p.10439-10452, 2015

DÜNDAR-TEKKAYA, E.; YÜRÜM, Y., Mesoporous MCM-41 Material for Hydrogen Storage: A short Review. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 23, p.9789-9795, 2016

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

FONTES, M. S. B.; MELO, D. M. A.; COSTA, C. C.; BRAGA, R. M.; MELO, M. A. F.; ALVES, J. A. B. L. R.; SILVA, M. L. P. Efeito de diferentes fontes de sílica nos parâmetros texturais da peneira molecular MCM-41. **Cerâmica**, [s.l.], v. 62, n. 361, p. 85-90, 2016

GENTY, E.; SIFFERT, S.; COUSIN, R. Investigation of reaction mechanism and kinetic modelling for the toluene total oxidation in presence of CoAlCe catalyst. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 333, p. 28-35, 2019

HE, C.; CHENG, J.; ZHANG, X.; DOUTHWAITE, M.; PATTISSON, S.; HAO, Z. Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 119, n. 7, p. 4471-4568, 27, 2019

KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 140, p. 117-134, 2016

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, [s.l.], v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992

LEOFANTI, G.; TOZZOLA, G.; PADOVAN, M.; PETRINI, G.; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A. Catalyst characterization: characterization techniques. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 34, n. 3-4, p. 307-327, 1997

LIU, Y.; LV, M.; LI, L.; YU, H.; WU, Q.; PANG, J.; LIU, Y.; XIE, C.; YU, S.; LIU, S. Synthesis of Rosin Methyl Ester Using PTSA/ZrO<sub>2</sub>/Mo-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 149, n. 7, p.1911-1918, 19 2019

MARCO, B. A.; RECHELO, B. S.; TÓTOLI, E. G.; KOGAWA, A. C.; SALGADO, H. R. N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, [s.l.], v. 27, n. 1, p. 1-8, 2019

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 2, p.538-542, 2009

MOTA, C. J. A.; ROSENBACH J. N. Carbocations on zeolites: quo vadis?. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 22, n. 7, p.1197-1205, 2011

PERI, J. B. Infrared Spectroscopy in Catalytic Research. **Advances In Comparative And Environmental Physiology**, [s.l.], p. 171-220, 1984

PESYAN, N. N; BATMANI, H.; HAVASI, F. Copper supported on functionalized MCM-41 as a novel and a powerful heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of benzothiazoles. **Polyhedron**, [s.l.], v. 158, p. 248-254, 2019

PUI, W. K.; YUSOFF, R.; AROUA, M. K. A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs). **Reviews In Chemical Engineering**, [s.l.], v. 35, n. 5, p. 649-668, 2019

QIU, J.; ZHUANG, K.; LU, M.; XU, B.; FAN, Y. The selective catalytic reduction activity of Cu/MCM-41 catalysts prepared by using the Cu<sup>2+</sup>-MCM-41 mesoporous materials with copper ions in the framework as precursors. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 31, p.21-24, 2013

SAHOO, D. P.; RATH, D.; NANDA, B; PARIDA, K. M. Transition metal/metal oxide modified MCM-41 for pollutant degradation and hydrogen energy production: a review. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 102, p.83707-83724, 2015

SCHMAL, M., **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C.; PROBST, L. F. D.; BALZER, R. Gallium-Containing Mesoporous Silica: supported catalysts with high catalytic activity for oxidation of benzene, toluene and o-xylene. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p. 42-48, 2016

SCHWANKE A. J.; BALZER R.; PERGHER S. Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. In: Leticia Myriam Torres Martínez; Oxana Vasilievna Kharissova; Boris Ildusovich Kharisov. (Org.). **Handbook of Ecomaterials**. 1ed. New York: Springer International Publishing, v. 0, p. 1-22, 2017

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras moleculares mesoporosas MCM41: Uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectiva**, v. 36, n. 135, p. 113-125, 2012

SHARMA, S.K.; SUDARSHAN, K.; SEN, D.; PUJARI, P.K. Microenvironment of mesopores of MCM-41 supported CuO catalyst: An investigation using positronium probe. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 274, p.10-17, 2019

STUCCHI, M.; CATTANEO, S.; CAPPELLA, A.; WANG, W.; WANG, D.; VILLA, A.; PRATI, L. Catalytic Oxidation of Methoxy Substituted Benzyl Alcohols as Model for Lignin Valorisation. **Catalysis Today**, [s.l.], p.1-7, 2019

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015

TODOROVA, S.; NAYDENOV, A.; KOLEV, H.; HOLGADO, J.P.; IVANOV, G.; KADINOV, G.; CABALLERO, A. Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 413-414, p.43-51, 2012

VÉDRINE, J. C.; FECHETE, I. Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 19, n. 10, p. 1203-1225, 2016

VELOSO, C. M.; RANGEL, M. C. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 8, p.2133-2141, 2009

WU, H.; WANG, L.; ZHANG, J.; SHEN, Z.; ZHAO, J. Catalytic oxidation of benzene, toluene and p-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 12, n. 10, p. 859-865, 2011

YANG, C.; MIAO, G.; PI, Y.; XIA, Q.; WU, J.; LI, Z.; XIAO, J. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 370, p. 1128-1153, 2019

ZABIHI, M.; KHORASHEH, F.; SHAYEGAN, J. Studies on the catalyst preparation methods and kinetic behavior of supported cobalt catalysts for the complete oxidation of cyclohexane. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, [s.l.], v. 114, n. 2, p. 611-628, 2015

ZABIHI, M.; KHORASHEH, F.; SHAYEGAN, J. Supported copper and cobalt oxides on activated carbon for simultaneous oxidation of toluene and cyclohexane in air. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 7, p. 5107-5122, 2015

ZHANG, L.; LI, Y.; ZHOU, H. Preparation and characterization of DBU-loaded MCM-41 for adsorption of CO<sub>2</sub>. **Energy**, [s.l.], v. 149, p.414-423, 2018

ZHANG, Q.; XU, J.; GUO, F.; ZHANG, P.; WANG, Y.; XIE, J. Improved structural stability and catalytic performance for CH<sub>4</sub> reforming reaction of mesoporous MCM-41 analogs prepared by zeolitic subunits of MOR desilication. **Journal Of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 273, p.166-174, 2019

ZHANG, X.; YANG, Y.; LV, X.; WANG, Y.; CUI, L. Effects of Preparation Method on the Structure and Catalytic Activity of Ag-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Derived from MOFs. **Catalysts**, [s.l.], v. 7, n. 12, p. 1-13, 2017

ZHOU, Y.; ZHANG, H.; YAN, Y. Catalytic oxidation of ethyl acetate over CuO/ZSM-5 catalysts: Effect of preparation method. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 84, p. 162-172, 2018

ZHU, J.; ZHANG, W.; QI, Q.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; SUN, D.; LIANG, P. Catalytic oxidation of toluene, ethyl acetate and chlorobenzene over Ag/MnO<sub>2</sub>-cordierite molded catalyst. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 1-10, 21, 2019