

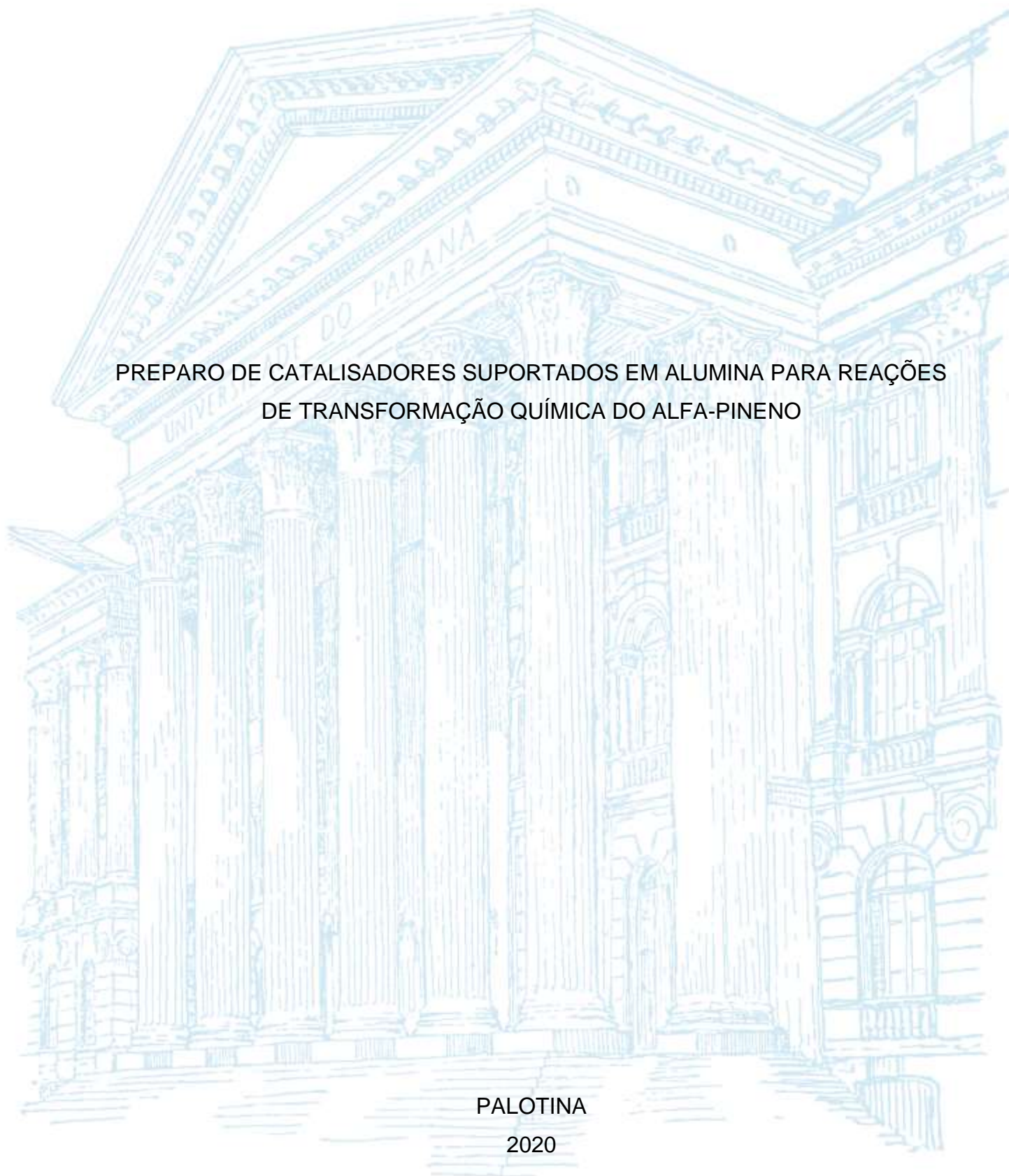
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LETÍCIA DE LAZARI BAUMGARTEN

PREPARO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ALUMINA PARA REAÇÕES
DE TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DO ALFA-PINENO

PALOTINA

2020



LETÍCIA DE LAZARI BAUMGARTEN

PREPARO DE CATALISADORES SUPOSTADOS EM ALUMINA PARA REAÇÕES
DE TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DO ALFA-PINENO

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a 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

*PREPARO DE CATALISADORES SUPTADOS EM ALUMINA PARA REAÇÕES DE
TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DO ALFA-PINENO*

Área: Química

Aluno: Leticia de Lazari Baumgarten GRR: 20167515

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Rosana Balzer

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

Prof.ª Dr.ª Rosana Balzer
Orientadora - UFPR

Prof.ª Dr.ª 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 a meus pais, Valdir e Elessandra e a minhas irmãs Gabriela e Heloisa, por todo carinho dedicado a mim e por sempre me apoiarem nas dificuldades que surgiram durante o caminho. A eles, minha eterna gratidão, amor e admiração.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus por me guiar e me proteger durante toda minha vida.

Agradeço a meus pais, e a toda minha família, por todo apoio e amor dedicados a mim e por sempre acreditarem na concretização deste sonho.

A Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina e ao curso de Licenciatura em Ciências Exatas por possibilitarem a minha formação.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Rosana Balzer, por toda atenção, paciência e dedicação oferecidas a mim, sempre disposta a fazer o melhor para minha formação pessoal e profissional.

A Prof.^a Dr.^a Leidi Cecília Friedrich e ao Prof. Dr. Rodrigo Sequinel pelo auxílio durante toda a graduação.

A todos os meus amigos que me acompanharam durante essa jornada, em especial a Dinara e Victória pela amizade e companheirismo.

RESUMO

Uma classe de compostos amplamente estudada em Química fina são os terpenos e dentre suas classificações, destaca-se os monoterpenos que são encontrados em compostos naturais de grande abundância. Na catálise heterogênea, busca-se por processos quimicamente mais limpos e nesse contexto podem-se destacar as reações de transformação Química de terpenos e a epoxidação. Estas, visam converter compostos naturais em intermediários de elevado valor agregado com a utilização de catalisadores suportados e fontes oxidantes alternativas, tais como, o peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular. Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi a preparação e estudo da eficiência catalítica de catalisadores de cobre suportados em gamma-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) frente a reações de transformação química do alfa-pineno (α -pineno) um monoterpeno bicíclico. Foram preparados dois catalisadores com teores de 5% e 20% de óxido de cobre pelo método de impregnação úmida ($\text{Cu}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de adsorção-dessorção de N_2 , difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica. Os testes de atividade catalítica foram conduzidos em fase aquosa em um sistema catalítico específico, utilizando peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular como fonte oxidante. Os produtos reacionais foram identificados por cromatografia gasosa. Os resultados de atividade catalítica mostraram que ao utilizar o peróxido de hidrogênio, a conversão de alfa-pineno foi de 94% para $\text{Cu}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 98% para $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e com o oxigênio molecular as conversões foram de 42% para $\text{Cu}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 49% para $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dessa forma, os catalisadores apresentaram boa atividade catalítica frente às reações estudadas.

Palavras-chave: Alumina. Catalisadores de cobre suportados. Alfa-pineno.

ABSTRACT

A class of compounds widely studied in fine chemistry are terpenes and among their classifications, monoterpenes that are found in natural compounds of great abundance stand out. In heterogeneous catalysis, chemically cleaner processes are sought and in this context, chemical transformation reactions of terpenes and epoxidation can be highlighted. These aim to convert natural compounds into high added value intermediates with the use of supported catalysts and alternative oxidizing sources, such as hydrogen peroxide and molecular oxygen. Therefore, the objective of this work was the preparation and study of the catalytic efficiency of copper catalysts supported on gamma-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) against chemical transformation reactions of alpha-pinene ($\alpha\text{-pineno}$) a bicyclic monoterpene. Two catalysts were prepared with 5% and 20% copper oxide contents by the wet impregnation method ($\text{Cu}_{0.05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}_{0.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$). The catalysts were characterized by N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The catalytic activity tests were conducted in an aqueous phase in a specific catalytic system, using hydrogen peroxide and molecular oxygen as an oxidizing source. The reaction products were identified by gas chromatography. The results of catalytic activity showed that when using hydrogen peroxide, the conversion of alpha-pinene was 94% to $\text{Cu}_{0.05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and 98% to $\text{Cu}_{0.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and with molecular oxygen the conversions were 42% for $\text{Cu}_{0.05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and 49% for $\text{Cu}_{0.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Thus, the catalysts showed good catalytic activity in the face of the studied reactions.

Keywords: Alumina. Copper catalysts supported. Alpha-pinene.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	5
2.	JUSTIFICATIVA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	6
3.	OBJETIVOS	6
3.1.	OBJETIVO GERAL.....	6
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1.	DEFINIÇÃO E EMPREGO DE CATALISADORES.....	7
4.2.	CATALISADORES SUPORTADOS.....	8
4.3.	TERPENOS.....	9
4.4.	ALFA-PINENO.....	10
4.5.	REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO	11
5.	METODOLOGIA.....	12
5.1.	REAGENTES UTILIZADOS	12
5.2.	PREPARO DOS CATALISADORES	13
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	13
5.3.1	ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N ₂	13
5.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	14
5.3.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX).....	14
5.3.4	INFRAVERMELHO (IV).....	15
5.3.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	15
5.4.	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA	15
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	17
6.2.	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA	21
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
	REFERÊNCIAS.....	27

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores heterogêneos suportados são utilizados em grande parte dos processos industriais. Nesse sentido, a catálise heterogênea, busca materiais que sejam capazes de acelerar a obtenção de produtos reacionais de forma seletiva (MARCO et al., 2019; HAN, J. et al., 2019).

Para a obtenção e utilização de catalisadores suportados, é necessário levar em consideração os materiais de partida e solventes que são utilizados nos processos de síntese. Atualmente, busca-se por processos que visam economia energética e redução dos impactos ambientais, respeitando os paradigmas da química verde (um ramo da química que busca por reações que não utilizem substâncias nocivas à saúde e ao meio ambiente oriundos de atividades industriais). Os princípios estabelecidos pela química verde, visam a procura pela redução da poluição decorrente de processos químicos. Além disso, busca-se pela utilização e reutilização de produtos naturais (MARCO et al., 2019; CHEN; KIM; PAN; TSENG; LIN; CHIANG, 2020).

Nesse contexto, pode-se citar uma classe de produtos naturais de grande abundância no território brasileiro, os terpenos. Os terpenos são considerados como um vasto grupo de produtos naturais, apropriados para a síntese de diversas moléculas que são aplicadas a processos industriais cruciais, tais como, a produção de produtos para a indústria farmacêutica, cosmética, dentre outros. O α -pineno é um monoterpeneo bicíclico facilmente encontrado na natureza, sendo considerado como o principal constituinte do óleo de terebintina. Este óleo é obtido a partir da destilação da resina de árvores coníferas e aplicado principalmente no preparo de tintas, vernizes e polidores (ZACCHERIA et al., 2018).

O α -pineno pode ser empregado em distintos processos catalíticos, dentre os quais, pode-se destacar as reações de transformação química e epoxidação, para a obtenção de produtos de elevado valor agregado para a química fina (ZHOU et al., 2019).

Nesse cenário, esse trabalho busca o preparo de catalisadores de cobre suportados em alumina para aplicação em reações de transformação química do

α -pineno com economia energética e sem a geração de subprodutos prejudiciais ao meio ambiente.

2. JUSTIFICATIVA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O desenvolvimento de pesquisas relacionadas à catálise heterogênea é de grande importância para a indústria química e nesse sentido, busca-se por processos que sejam ambientalmente corretos em condições brandas. Diante disso, esse trabalho busca o desenvolvimento de catalisadores suportados em alumina, que sejam eficientes em processos de transformação química do α -pineno e que utilizem fontes oxidantes alternativas que não gerem resíduos reacionais prejudiciais ao meio ambiente.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho consiste em preparar e estudar a potencialidade de catalisadores de cobre suportados em gamma-alumina (γ -alumina) frente a reações de transformação química do alfa-pineno (α -pineno).

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação de catalisadores de cobre suportados em γ -alumina através do método de impregnação úmida;
- Caracterização físico-química dos catalisadores obtidos utilizando as seguintes técnicas:
 - Adsorção-Dessorção de N_2 : (BET) e (BJH);
 - Difratomia de raios X (DRX);
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Espectroscopia de Infravermelho (IV);
 - Análise Termogravimétrica (ATG).

- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores preparados em reações de transformação química do monoterpeneo α -pineno utilizando como fontes oxidante o peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. DEFINIÇÃO E EMPREGO DE CATALISADORES

A utilização de pequenas porções de certas substâncias, aceleram alguns processos químicos desejados. Através do estudo das reações relacionadas a esses processos, observou-se que essas substâncias atuavam aumentando a velocidade das reações sem participar da estequiometria, sendo assim, convencionou-se então, que estas substâncias seriam denominadas, catalisadores (CIOLA, 1981).

No ano de 1901, W. Ostwald estabeleceu a primeira definição concreta do que seria um catalisador: qualquer substância que altera a velocidade de uma reação química, sem ser incluída na estequiometria da reação (CIOLA, 1981).

O desenvolvimento de novos catalisadores seletivos é de suma importância, visto que grande parte das reações químicas aplicadas em nível industrial, requerem o uso destas substâncias. Um catalisador propício para uso industrial, deve apresentar sítios ativos definidos, sendo capaz de fornecer uma alta atividade catalítica, através da obtenção de altas taxas de seletividade e conversão (ZHANG, X. et al., 2019).

Os catalisadores distinguem-se entre si, pelo fato do catalisador e as espécies reagentes do processo catalítico, estarem em uma fase igual ou diferente. Os catalisadores heterogêneos, destacam-se devido a sua estabilidade, fácil reutilização e separação do meio reacional (PAN et al., 2018; PARASHAR; KHARE, 2019).

A grande importância dos catalisadores, justifica-se através das inúmeras aplicações que os sistemas catalíticos têm para as indústrias. Atualmente, cerca de 80% dos processos industriais transcorrem através do emprego de catalisadores. Sendo capazes de originar reações químicas ambientalmente favoráveis, os catalisadores heterogêneos promovem reações com maior seletividade aos produtos desejados, gerando uma quantia mínima

de resíduos prejudiciais ao meio ambiente (CHENARI et al., 2019; PAN et al., 2018).

4.2. CATALISADORES SUPORTADOS

Catalisadores suportados, são constituídos por dois componentes, o suporte e a fase ativa. O suporte pode limitar-se apenas na restrição da mobilidade do catalisador ativo ou estar diretamente ligado ao desempenho do catalisador, sendo considerada parte constituinte do mesmo. Como exemplo de um suporte, pode-se destacar a alumina (Al_2O_3) (RÉOCREUX et al., 2019; ELHAGE, 2018).

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3), é um material sintetizado a partir do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), composto extraído de rochas minerais. Este material pode ser encontrado em várias fases que possuem diversas aplicações, conforme a necessidade do processo. Em processos catalíticos, é muito utilizado como suporte catalítico ou até mesmo como catalisador. Dentre suas propriedades, torna-se importante destacar que a alumina apresenta boa estabilidade térmica e versatilidade. Além disso, apresenta outras particularidades, como a capacidade de formar óxidos binários e apresentar uma elevada área superficial específica, fato que juntamente com seu caráter ácido, justifica sua grande importância para reações de transformação catalítica de substratos naturais, tais como, terpenos (GONDIM, 2017; MOSTAFA et al., 2019).

Além do suporte, outro componente primordial para a valorização do catalisador são os sítios ativos, sendo que estes devem ser compostos preferencialmente de um material de baixo custo e facilmente encontrado. Este componente confere ao catalisador uma maior seletividade, pois, a seletividade do catalisador está intimamente ligada à natureza e a estrutura do material de suporte, do metal utilizado e do método de preparo. Diante disso, os catalisadores de óxidos metálicos suportados recebem uma atenção especial, pois são capazes de atuar em reações destinadas a aplicação industrial (DIAZ-PEREZ et al., 2018; MIERCZYNSKI; DAWID; CHALUPKA, 2019).

Os sítios ativos possuem duas funções catalíticas principais, acelerarem a cinética da reação e aumentarem a seletividade ao produto desejado. Para

que estes objetivos sejam alcançados, os sítios ativos reduzem a barreira da energia potencial ou energia de ativação no percurso da reação, formando temporariamente ligações químicas moderadas com as moléculas adsorventes, de modo que o tempo de permanência dos reagentes adsorvidos seja longo o suficiente para que o rearranjo químico ocorra. Um bom catalisador promove a geração de apenas moléculas do produto desejado, suprimindo as vias de reação paralelas. (PAN et al., 2018).

A interação entre as espécies metálicas e o suporte, é de grande importância para a seletividade dos catalisadores e essa relação se explica pelo conceito da forte interação metal-suporte. Devido à alta complexidade das interações entre o suporte e a fase metálica, utiliza-se de técnicas que permitam a observação de algumas particularidades das estruturas do catalisador. Estas análises apresentam a relação direta entre a localização dos sítios ativos e a natureza do suporte utilizado. (PAN et al., 2018; LIU; CORMA, 2018).

Dentre os fatores que determinam a atividade catalítica e a seletividade desempenhada por determinado catalisador, destaca-se o tamanho das partículas de metal. A atividade dos sítios ativos está diretamente relacionada com o tamanho das partículas de metal, em consequência da superfície de contato disponível para reagir com o substrato de interesse, formando assim diversos intermediários valorizados na indústria química (BURUEVA et al., 2018).

Atualmente, busca-se por catalisadores e processos catalíticos que não sejam prejudiciais ao meio ambiente. Nessa perspectiva, a química do aroma, sabor e fragrância é grandemente valorizado na indústria química, investindo-se em transformações químicas de terpenos com o emprego de catalisadores heterogêneos suportados (MDLETSHE; MAKGWANE; RAY, 2019).

4.3. TERPENOS

Os compostos extraídos de plantas despertam a atenção de vários pesquisadores, devido às diversas aplicações para a produção de vários intermediários valorizados na indústria química. Devido ao apelo ambiental, busca-se por reações sustentáveis e os processos químicos visam à utilização de matérias-primas renováveis e com baixo custo, como os terpenos. Estas

substâncias são utilizadas na síntese de diversas moléculas essenciais em determinados processos industriais, como por exemplo, a síntese de intermediários para a preparação de fragrâncias, aromas e produtos farmacêuticos. Nesse sentido, pode-se destacar que os compostos terpênicos são encontrados de forma abundante na natureza (CUNNINGHAM et al., 2019; ZACCHERIA et al., 2018).

As moléculas de terpenos são formadas pela junção de unidades de isopreno (C_5H_8), característica responsável pela classificação destas substâncias. Dentre os terpenos conhecidos, destacam-se os monoterpenos (C_{10}), os sesquiterpenos (C_{15}), os diterpenos (C_{20}) e triterpenos (C_{30}) entre outros terpenos amplamente utilizados pela indústria química (ZHANG et al., 2019).

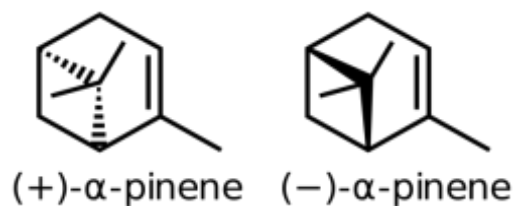
Os monoterpenos, são compostos terpênicos formados por 10 átomos de carbono em sua estrutura. Esses compostos caracterizam-se como um grande e diversificado grupo de hidrocarbonetos, produzidos principalmente por plantas e considerados como sendo um dos principais componentes de óleos essenciais, dentre os quais se destaca o alfa-pineno que é amplamente utilizado na química fina (DERDAR et al., 2019).

4.4. ALFA-PINENO

O alfa-pineno (α -pineno) é um substrato cíclico e considerado como um dos principais compostos constituintes da terenbitina, sendo abundante na região Sul do Brasil, devido a presença da planta *Pinus eliottii*, popularmente conhecida como pinheiro (NEGOI; PARVULESCU; TUDORACHE, 2018).

Estruturalmente, o α -pineno caracteriza-se como sendo um monoterpeno bicíclico ($C_{10}H_{16}$), de estrutura monoterpenoídica. A molécula deste composto é formada por dois anéis cíclicos (onde um desses anéis pode-se encontrar para frente ou na região posterior do plano) e dez átomos de carbono que formam sua estrutura completa, conforme observado na FIGURA 1 (PITÍNOVÁ-I-TEKROVÁ et al., 2018).

FIGURA 1 – ESTRUTURAS ENANTIOMÉRICAS DO α -PINENO



FONTE: O autor (2019).

Como o α -pineno encontra-se presente em óleos essenciais, este composto é considerado como uma fonte renovável de carbono, sendo aplicado em distintas reações químicas, como por exemplo, as reações de epoxidação (NEGOI; PARVULESCU; TUDORACHE, 2018).

O α -pineno possui em sua estrutura diversos grupos funcionais, ligações duplas, anéis de ponte e grupos de carbono quiral. Devido a isso, este composto pode sofrer facilmente diversas alterações químicas, como isomerização, oxidação e polimerização, formando produtos químicos valorizados na síntese de especiarias, medicamentos e pesticidas (TUDORACHE et al., 2016).

Em função da fácil obtenção do α -pineno, este é considerado com um resíduo bruto e renovável, com um enorme potencial na obtenção de produtos farmacêuticos, agroquímicos, dentre outros. Diante disso, as reações de epoxidação do α -pineno, são capazes de apresentar uma rota catalítica eficiente na busca pelos derivados deste composto, como o óxido de α -pineno, verbenona, verbenol, canfoleno, pinanodiol e canfeno, os quais são de grande interesse na Química fina (TUDORACHE et al., 2016).

A modificação de diversos processos químicos em produtos de valor agregado, é um dos interesses de processos que buscam a redução de impactos ambientais decorrentes de processos químicos. A oxidação catalítica do α -pineno é uma importante alternativa nesse cenário, visto que esse composto pode ser oxidado com a utilização de catalisadores suportados (NEGOI; PARVULESCU; TUDORACHE, 2018; MEHTA, et al., 2018).

4.5. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

Devido a frequente busca por reações capazes de obter alta seletividade em condições brandas, as reações de epoxidação podem ser destacadas. Por

meio destas reações, é possível sintetizar moléculas orgânicas destinadas a diversos processos industriais (ZHOU et al., 2019).

Os epóxidos são compostos que possuem um elevado valor agregado, sendo utilizados em sua maioria, em reações destinadas a geração de produtos com aplicações relevantes na química fina. Contudo, a síntese destes compostos pode não ser uma reação tão simples de se completar, pois durante o processo, a reação pode tomar um caminho indesejado. Sendo que, estas reações paralelas, tais como, a oxidação nas posições alílicas e a abertura dos anéis que formam o epóxido (DENG, X. et al., 2018; MARTÍNEZ, 2016).

Em relação aos métodos tradicionais de obtenção destes compostos, pode-se citar os processos de Halcon e clorohidrina, que entraram em desuso pelo fato de produzirem muitos subprodutos e compostos ambientalmente indesejáveis. Segundo Deng (2018), esse problema se resolveu a partir dos sistemas catalíticos desenvolvidos por Banthorpe e Decek V em 1981. Estes pesquisadores utilizavam óxidos metálicos e porfirinas metálicas mononucleares para promover a reação de epoxidação. Os processos tradicionais de síntese destes compostos, como a esterificação intermolecular de clorohidrinias intermediárias, utilizam no processo ácido hipocloroso ou perácidos, compostos extremamente prejudiciais ao meio ambiente (DENG, X. et al., 2018; SINGH; GUPTA, 2017).

Nesse sentido, o desafio é buscar por reações sustentáveis que sejam seletivas aos produtos desejados e formem uma quantia mínima de resíduos inócuos ao meio ambiente e que sejam menos agressivos ao meio ambiente (SINGH; GUPTA, 2017).

5. METODOLOGIA

5.1. REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados, são descritos abaixo:

Preparo dos catalisadores: gamma-alumina comercial (γ -Al₂O₃); Nitrato de Cobre Trihidratado (Cu(NO₃)₂.3H₂O) (Dinâmica®); Água destilada (H₂O).

Testes de atividade catalítica: Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) (Neon®); Acetato de Etila 99,5% (C₄H₈O₂) (Neon®) e Alfa-pineno (C₁₀H₁₆) (Sigma-Aldrich®).

5.2. PREPARO DOS CATALISADORES

Preparou-se os catalisadores por meio do método de impregnação úmida, um procedimento simples, e sem emprego de reagentes tóxicos. Uma outra vantagem da utilização desta metodologia é o fato de a mesma não afetar a área superficial específica do suporte.

Assim, utilizou-se 1,0 g de γ -alumina para o preparo de cada catalisador e adicionou-se em 20 mL da solução de nitrato de cobre na concentração adequada para obter-se a porcentagem metálica desejada (5 e 20%). Este sistema foi colocado sob aquecimento ($\pm 90^{\circ}\text{C}$) e agitação magnética constante para proporcionar perfeita homogeneização e até evaporação total do solvente. Posteriormente, esse material obtido foi colocado em estufa por 24h e foram calcinados em um forno do tipo mufla por 4 horas a 650°C ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Os catalisadores obtidos com teores de 5 e 20% de óxido de cobre preparados são representados como: $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

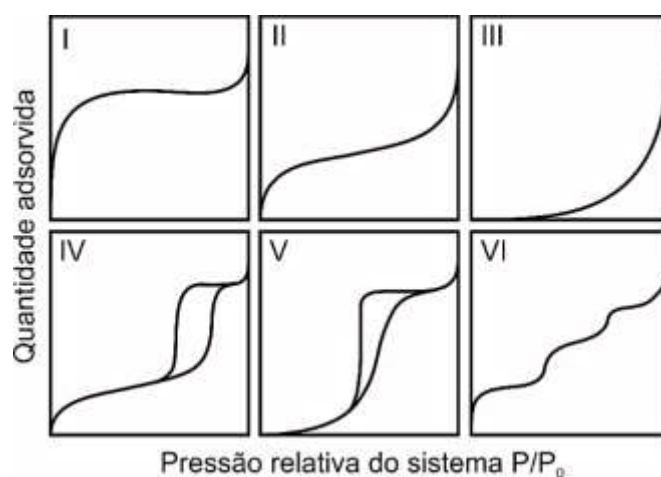
5.3.1 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N₂

A área superficial específica pode ser determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir da isoterma de adsorção-dessorção de N₂.

A isoterma de adsorção é representada pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial P/P_0 , para uma temperatura constante. Os perfis das isotermas, estão diretamente relacionados ao tipo de porosidade do material, ou da ausência de porosidade dos mesmos. As isotermas podem ser obtidas em uma análise de adsorção-dessorção de N₂ e são representadas na FIGURA 2 (SCHMAL, 2011).

As análises foram realizadas no equipamento *Micromeritics modelo Tristar II 3020*. Realizou-se um pré-tratamento sob vácuo da amostra à 300°C durante 12 horas. Para a determinação da área superficial específica, foi utilizada a metodologia de BET.

FIGURA 2 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO



FONTE: Adaptado de SCHMAL (2011).

5.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV é uma técnica de caracterização utilizada para obter informações a respeito da morfologia. A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais versáteis para observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos (DEDAVID, 2007, SCHMAL, 2011). As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura *Hitachi* modelo TM 3000, utilizando um detector de elétrons retroespalhados (ERE).

5.3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de caracterização utilizada frequentemente para a identificação de fases, um material desconhecido, para análise quantitativa de fases, para determinação da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011). As análises de difratometria de raios X foram realizadas em um equipamento-Bruker D2 Phaser.

5.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

A espectroscopia de infravermelho é uma análise fundamentada na absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho. Dentre suas principais aplicações, destaca-se a identificação de um composto e a investigação da composição de determinada amostra (GUERRERO-PÉREZ; PATIENCE, 2019). As análises do Infravermelho foram realizadas no equipamento Bruker (Alpha II).

5.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Dentre as caracterizações necessárias de uma amostra, pode-se destacar a análise termogravimétrica, realizada para obter informações a respeito das propriedades térmicas de uma amostra em questão. Os resultados destas análises permitem desde a melhor conservação dos materiais, até a redução da perda de material em decorrência da deterioração (CORREIA, 2011). As análises realizaram-se em um analisador térmico TGA-50H Shimadzu.

5.4. TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Os testes de atividade catalítica utilizando o α -pineno, foram realizados em um sistema catalítico específico, conforme indicado na FIGURA 3. As reações catalíticas ocorreram em fase aquosa, sob pressão atmosférica. Utilizou-se como solvente o acetato de etila ($C_4H_8O_2$) e como fonte oxidante o peróxido de hidrogênio 50% (H_2O_2) e o oxigênio molecular (O_2).

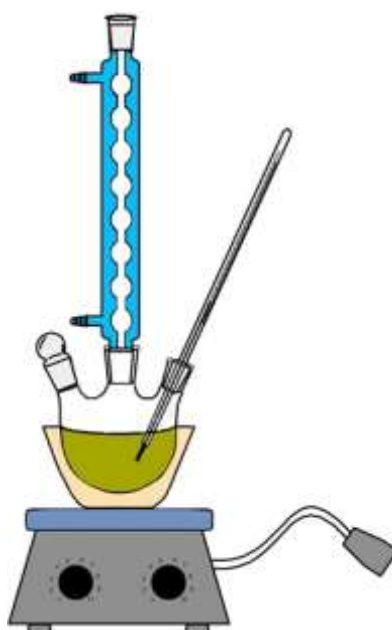
Os testes de atividade catalítica foram realizados com os catalisadores ($Cu_{0,05}/\gamma-Al_2O_3$ e $Cu_{0,2}/\gamma-Al_2O_3$) de cobre e apenas com o suporte ($\gamma-Al_2O_3$), para verificar a influência do suporte no sistema.

Utilizou-se o peróxido de hidrogênio, como fonte oxidante nos testes de atividade catalítica com os catalisadores $Cu_{0,05}/\gamma-Al_2O_3$ e $Cu_{0,2}/\gamma-Al_2O_3$. Para aprimorar as condições reacionais, foram realizados os testes de atividade

catalítica com o catalisador $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando o oxigênio molecular como fonte oxidante.

Para cada reação, adicionou-se em um balão volumétrico de três bocas 5,0 mL de α -pineno, 10,0 mL de acetato de etila e 0,1 g do catalisador. Esse sistema foi posicionado sobre um agitador magnético com uma chapa de aquecimento, isso fez com que a temperatura do meio reacional fosse elevada de forma constante e a mistura reacional fosse completamente homogeneizada.

FIGURA 3 – TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA



FONTE: O autor (2020).

As alíquotas para análise dos produtos reacionais obtidos, foram coletadas com 1 hora e 30 minutos, 3 horas e 5 horas de reação. Os produtos reacionais obtidos foram identificados por cromatografia gasosa.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item, serão apresentados os resultados e a discussão referente às etapas de caracterização de (BET e BJH, DRX, MEV, IV e TG) e referente aos testes de atividade catalítica frente as reações de transformação química do α -pineno.

6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As análises de adsorção/dessorção de N₂ foram para os catalisadores Cu_{0,05}/γ-Al₂O₃ e Cu_{0,2}/γ-Al₂O₃ e para γ-Al₂O₃. Os resultados são apresentados na TABELA 1.

De acordo com a TABELA 1, é possível verificar que o valor da área superficial específica e 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) nos poros da alumina. Além disto, o aumento da temperatura durante a etapa de calcinação (após a impregnação) pode causar o recozimento dos grãos, que resultam em uma diminuição na área de superfície específica, o que pode ser evidenciado pela redução do diâmetro e volume de poros apresentado na Tabela 1.

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

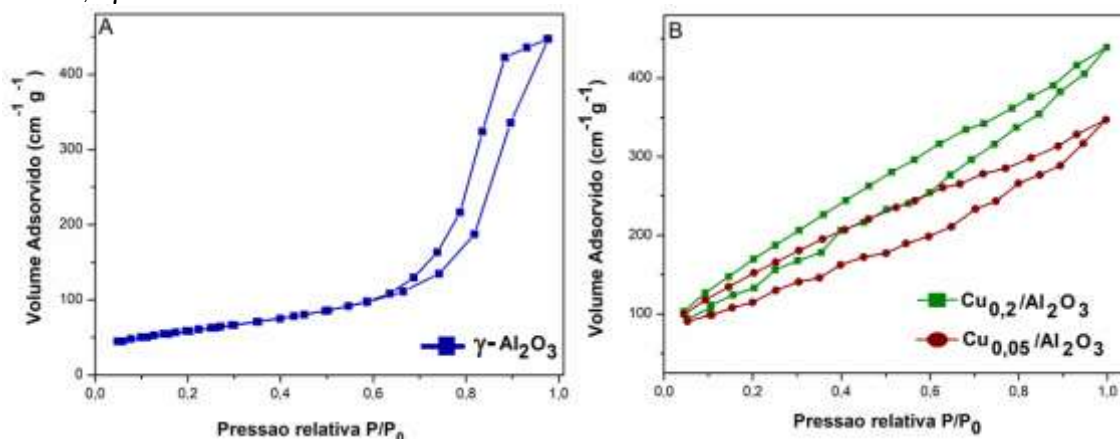
Catalisador	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
γ-Al ₂ O ₃	208	66,33	0,691
Cu _{0,05} /γ-Al ₂ O ₃	126,6	26,92	1,705x10 ⁻³
Cu _{0,2} /γ-Al ₂ O ₃	100,9	27,02	1,363x10 ⁻³

FONTE: O autor (2020).

Na FIGURA 4-A e 4-B são apresentadas as isotermas para a γ-Al₂O₃ e para os catalisadores Cu_{0,05}/γ-Al₂O₃ e Cu_{0,2}/γ-Al₂O₃. Comparando-se os resultados apresentados na FIGURA 4 com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o perfil de isotermas dos catalisadores podem ser classificados como do tipo IV, característica de materiais mesoporosos (SCHMAL, 2011).

Além disso, o perfil de dessorção das isotermas obtidas evidenciam histereses do tipo H1 e H2, características de materiais com poros de geometria cilíndrica e esférica, respectivamente, as quais se assemelham aos perfis de isoterma de aluminas reportadas na literatura (SEGAL, F. M. et al., 2018).

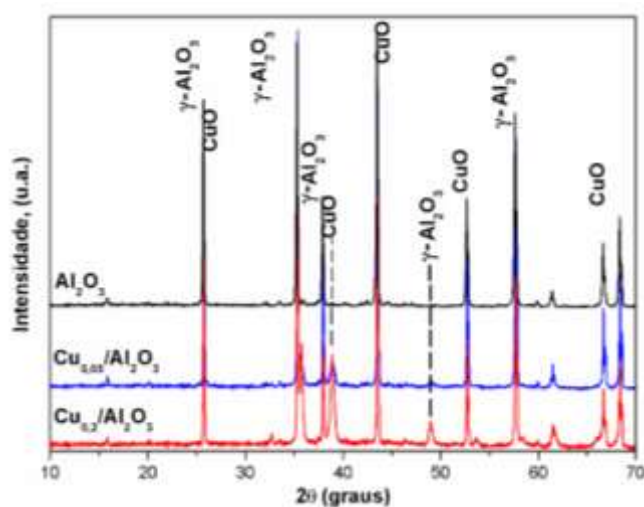
FIGURA 4 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE (A) γ -Al₂O₃ (B) Cu_{0,05}/ γ -Al₂O₃ e Cu_{0,2}/ γ -Al₂O₃.



FONTE: O autor (2020).

Os difratogramas de raios X dos materiais são apresentados na FIGURA 5. Pode-se observar que as reflexões características da γ -Al₂O₃ presentes em ângulos de, $2\theta = 26$ e 35° . Estas reflexões possuem elevadas intensidades, o que indica que o suporte utilizado nos catalisadores apresenta elevada cristalinidade. Para os materiais impregnados, observa-se o surgimento de reflexões em ângulos de $2\theta = 26, 38, 44, 53$ e 67° , os quais são característicos da fase tenorita (CuO) com sistema cristalino monocíclico, de acordo com a frequência JCPDS 045-0937. Estas reflexões comprovam a presença de óxido de cobre nos materiais após a impregnação.

FIGURA 5 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA γ -Al₂O₃ E DOS CATALISADORES Cu/Al₂O₃.

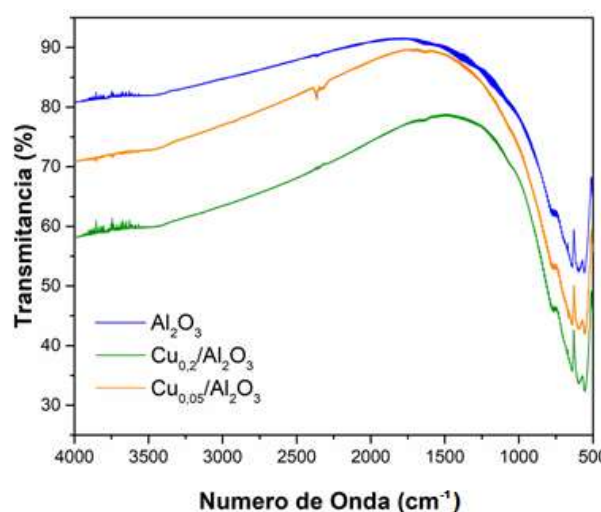


FONTE: O autor (2020).

Os espectros de IV dos catalisadores são apresentados na FIGURA 6. Observam-se bandas de adsorção na região entre 500 e 900 cm^{-1} , características de aluminas tetraédricamente (AlO_4) e octaédricamente (AlO_6).

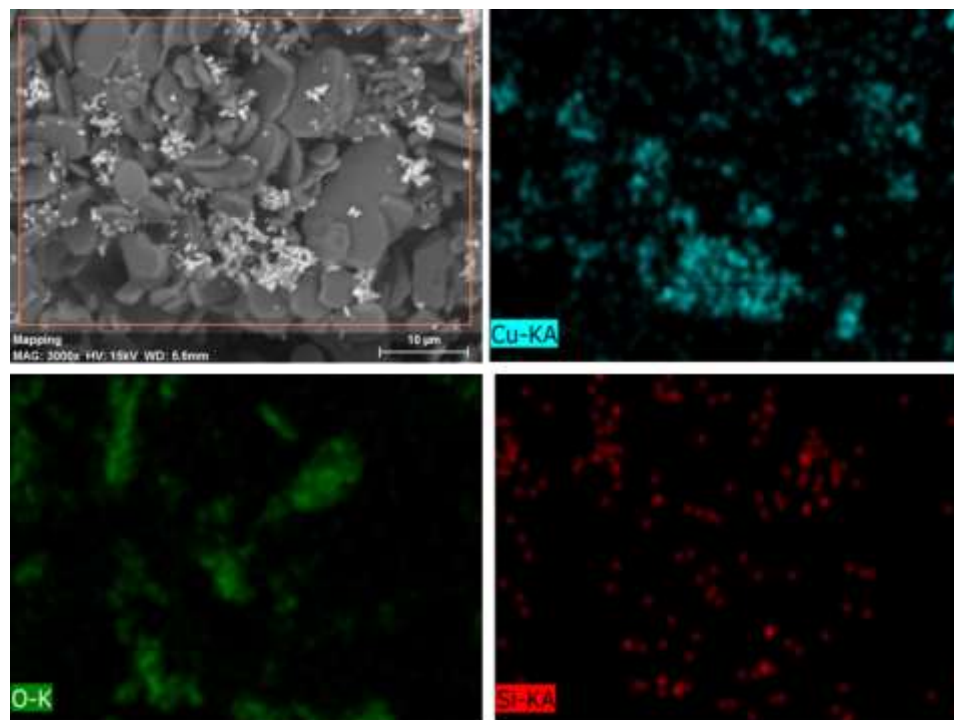
As bandas de AlO_6 podem ser atribuídos aos modos de estiramento do Al-OH e Al-O em 620 cm^{-1} e 520 cm^{-1} , respectivamente, enquanto as bandas em 720 cm^{-1} e 870 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de estiramento de AlO_4 .

FIGURA 6 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ E DOS CATALISADORES $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

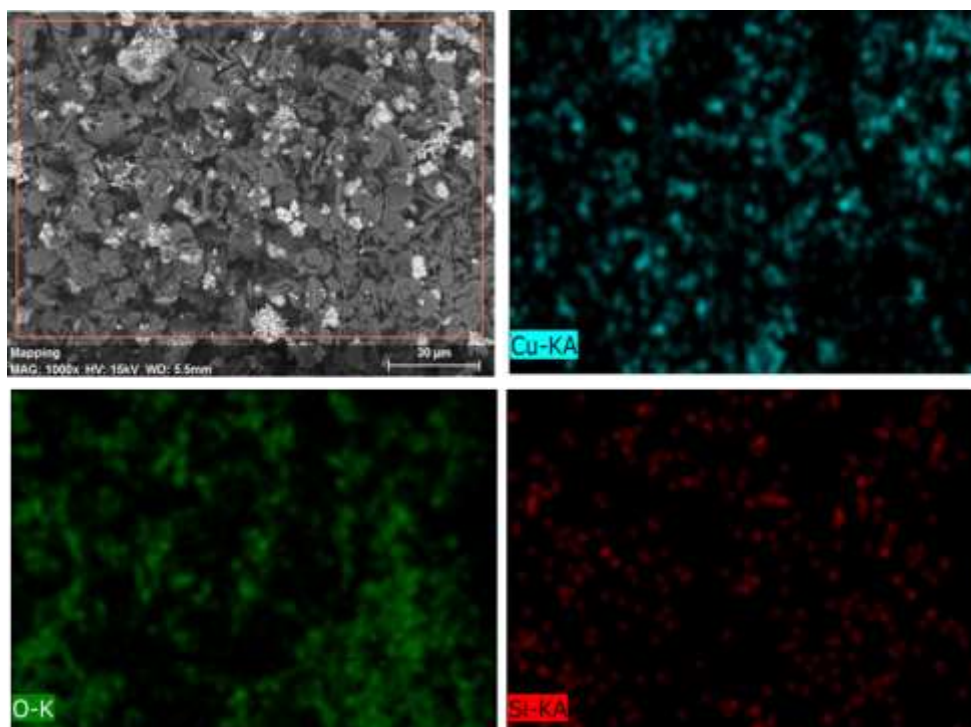


FONTE: O autor (2020).

Nas FIGURAS 7 e 8 é possível verificar as imagens de MEV e o mapeamento químico dos catalisadores utilizando um detector de elétrons retroespalhados (ERE). As imagens revelam aglomerados de partículas com sistemas não homogêneos e pequenas partículas com maior contraste (regiões brancas) a qual confirma a presença de cobre nos materiais. Observa-se a presença de partículas aglomeradas que indicam que fases cristalinas de cobre podem estar sendo formadas na superfície dos catalisadores. Por meio do mapeamento químico, percebe-se a presença de cobre (imagem em azul) dispersos na superfície.

FIGURA 7 - IMAGEM DE MEV E MAPEAMENTO QUÍMICO DO CATALISADOR $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

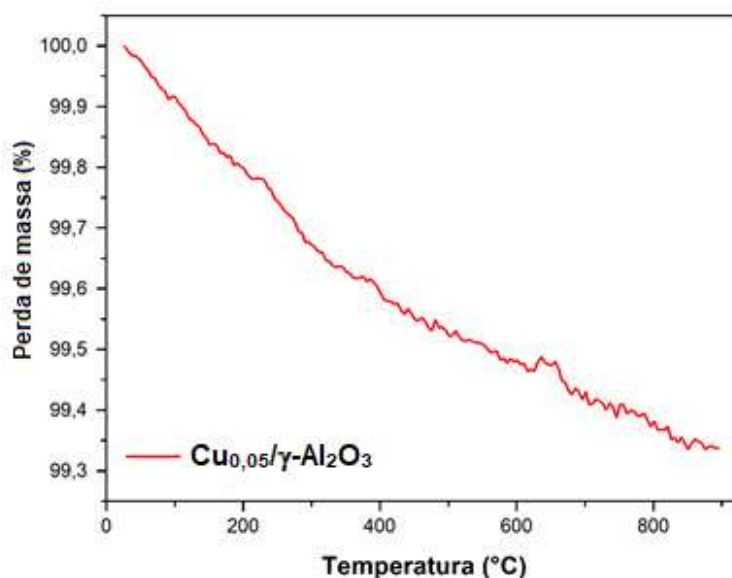
FONTE: O autor (2020).

FIGURA 8 - IMAGENS DE MEV E MAPEAMENTO QUÍMICO DO CATALISADOR $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

FONTE: O autor (2020).

A FIGURA 9 apresenta a análise termogravimétrica do catalisador de $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 0,7%. Diante da pequena perda de massa durante as alterações de temperaturas durante a análise, considera-se que a perda de 0,7% de massa do catalisador ocorre devido à perda de água adsorvida durante o processo de preparo dos catalisadores.

FIGURA 9 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CATALISADOR DE $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



FONTE: O autor (2020).

6.2. TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Para a identificação dos produtos resultantes nos testes de atividade catalítica, utilizou-se o índice de retenção de Kovats (análise qualitativa). O resultado é calculado através da associação entre o tempo de retenção de um composto. Para obter-se resultados exatos e confiáveis, deve-se calcular o índice de Kovats em condições isotérmicas (VIEGAS; BASSOLI, 2007).

A TABELA 2 apresenta os resultados obtidos nos testes de atividade catalítica para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e para os catalisadores de $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em reações com α -pineno, utilizando o peróxido de hidrogênio como fonte oxidante.

Os testes realizados com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentaram 17% de conversão do α -pineno e não apresentou seletividade significativa. Os testes realizados com o catalisador de $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou conversão total de 94%. A maior

seletividade observada foi de 87,13% para o β -mirceno. O β -mirceno é um composto amplamente utilizado em rotas para gerar fragrâncias e aromas químicos. O catalisador $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas mesmas condições reacionais, apresentou conversão total de 98% e sua seletividade mais significativa foi de 86,62% para o γ -terpineno (isômero). O γ -terpineno, é utilizado em atividade farmacológicas devido as suas propriedades analgésicas e anti-inflamatórias (DURELLO; SILVA; BOGUSZ JUNIOR, 2019; FREITAS et al., 2015).

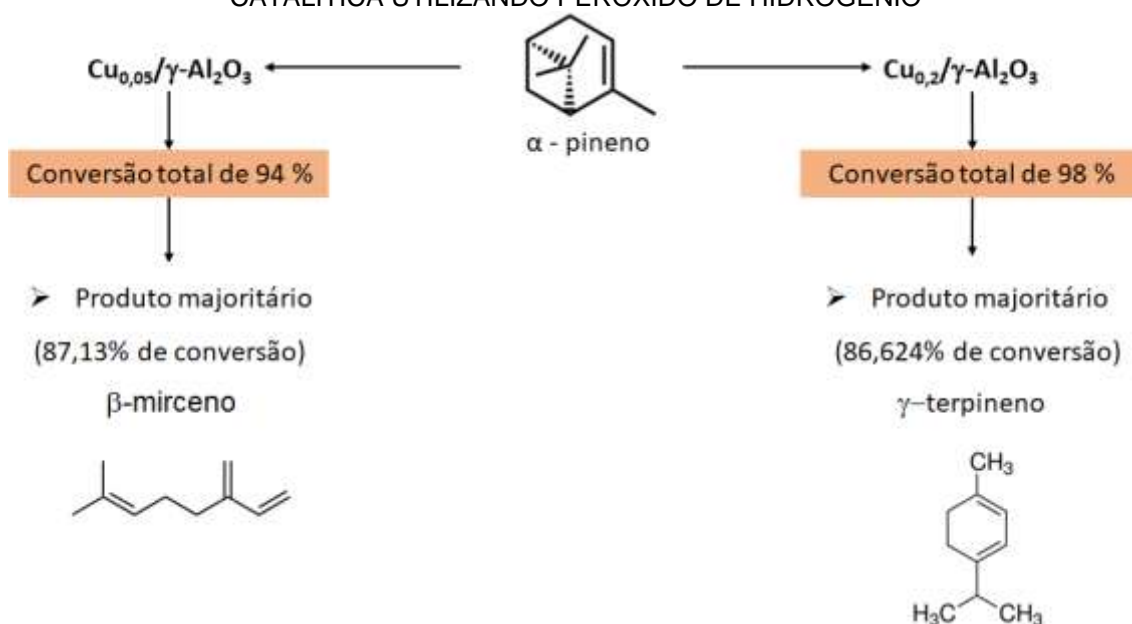
A FIGURA 10, mostra representação esquemática dos produtos majoritários obtidos utilizando o peróxido de hidrogênio como fonte oxidante.

TABELA 2 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE PARA O SISTEMA CATALÍTICO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2).

Catalisador	Conversão %	Seletividade (%)		Índice de Retenção de Kovats (IK)
		%	Produtos	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	17	4,975	1,1-Dietoxi-2-metilpropano	864,6
		4,754	γ -terpineno	1060,0
		2,256	terpin-4-ol	1172,4
		1,933	β -mirceno	1048, 2
$\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	94	1,741	(Z)-ascaridol	1244,8
		1,344	1- etilbenzeno	868,9
		87,13	β -mirceno	1048, 2
		3,436	γ -terpineno	1063,1
		2,220	terpin-4-ol	1172,4
		1,206	(Z)-ascaridol	1236,0
$\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	98	86,624	γ -terpineno	1063,1
		7,484	terpin-4-ol	1172,4
		2,946	1- etilbenzeno	868,9
		0,946	(Z)-ascaridol	1236,0

FONTE: A autora (2020).

FIGURA 10 – PRODUTOS MAJORITÁRIOS OBTIDOS NOS TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



FONTE: A autora (2020).

Esperava-se que o catalisador de $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentasse maior atividade catalítica, devido a maior concentração de óxido de cobre presente. De fato, isso ocorreu, porém foi sutil. O fato de que o maior teor metálico presente demonstrasse maiores conversões e seletividades significativas, foi observado com pequena diferença ao comparar os dois catalisadores ($\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e isso pode ser atribuído a formação de aglomeração da espécie ativa na superfície do catalisador. Esse fato pode dificultar a acessibilidade do substrato (α -pineno) em interagir com os sítios ativos permitindo que a reação ocorra como o esperado.

Com o objetivo de buscar sistemas catalíticos capazes de gerar como produto final, um epóxido de elevado valor agregado na química fina, otimizou-se o sistema catalítico estudado. Nesse sentido, foi utilizado como fonte de oxigênio, o oxigênio molecular.

A TABELA 3 apresenta os resultados obtidos nos testes de atividade catalítica para os catalisadores de $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em reações com α -pineno, empregando o oxigênio molecular como fonte oxidante.

Os testes realizados com o catalisador de $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram conversão total de 42%. A maior seletividade observada foi de 16,93% para o óxido de α -pineno (epóxido). O catalisador $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentou conversão

total de 49% e sua seletividade foi de 23,96 % para a verbenona. A formação da verbenona ocorreu possivelmente a partir da oxidação do α -pineno. A verbenona (cetona) é utilizada em uma variedade de produtos de uso tópico.

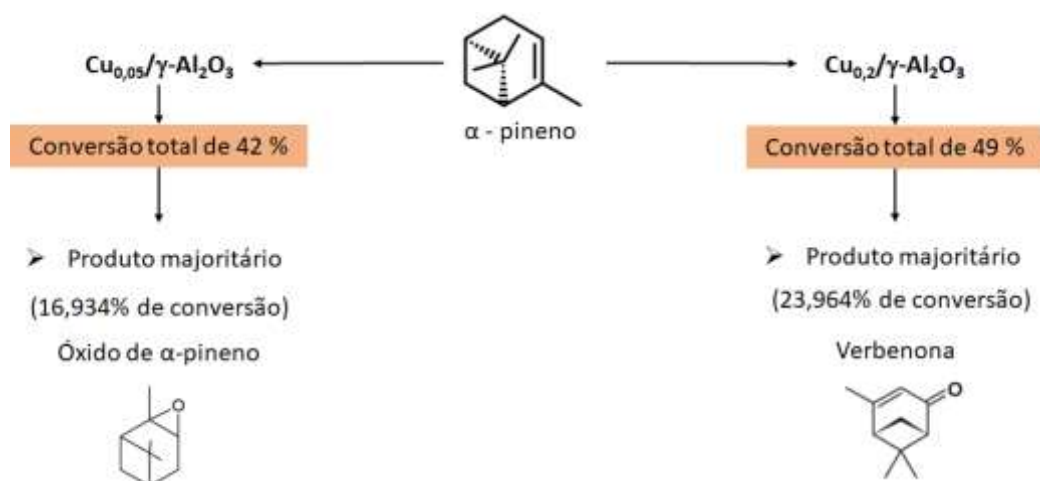
A FIGURA 11, mostra representação esquemática dos produtos majoritários obtidos utilizando o oxigênio molecular como fonte oxidante.

TABELA 3 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE PARA O SISTEMA CATALÍTICO COM OXIGÊNIO MOLECULAR (O_2).

Catalisador	Conversão %	Seletividade (%)		Índice de Retenção de Kovats (IK)
		%	Produtos	
$Cu_{0,05}/\gamma-Al_2O_3$	42	16,934	Óxido de α -pineno	1284
		10,654	Pinol (4,7,7-trimethyl-6-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-ene)	1197
		10,564	Verbenona (2-Pineno-4-one)	1733
		2,107	terpinoleno	1089,0
		1,741	γ -terpineno	1064,8
$Cu_{0,2}/\gamma-Al_2O_3$	49	23,964	Verbenona (2-Pineno-4-one)	1733
		12,340	terpinoleno	1089,0
		7,864	Óxido de α -pineno	1284
		4,832	γ -terpineno	1064,8

FONTE: O autor (2020).

FIGURA 11 – PRODUTOS MAJORITÁRIOS OBTIDOS NOS TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA UTILIZANDO OXIGÊNIO MOLECULAR



FONTE: A autora (2020).

A TABELA 4 apresenta dados de comparação entre os resultados obtidos nesse estudo e dados da literatura em condições semelhantes.

TABELA 4 – DADOS COMPARATIVOS ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO E DADOS DISPONÍVEIS NA LITERATURA.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade			T (°)	Referências
		Produto 1	Produto 2	Produto 3		
$\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	94 H ₂ O ₂ : 50%	87,134 em β -mirceno	3,436 em γ -terpineno	2,220 em terpin-4-ol	90	Em estudo
$\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	42 O ₂ : 5%	16,934 em óxido de α -pineno	10,654 em pinol	10,564 em verbenona	90	Em estudo
$\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	49 O ₂ : 20%	23,964 em verbenona	12,340 em terpinoleno	7,864 em óxido de α -pineno	90	Em estudo
$\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	98 H ₂ O ₂ : 50%	86,624 em γ -terpineno	7,484 em terpin-4-ol	2,946 em 1-etilbenzeno	90	Em estudo
$\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99,9 H ₂ O ₂ : 70%	65,5 em canferno	1,2 limoneno	14,6 em p-cimeno	200	(SIMAKOVA et al., 2010)
$\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99,9 H ₂ O ₂ : 70%	66,3 em canfeno	1,5 em limoneno	14,1 em p-cimeno	200	(SIMAKOVA et al., 2010)
$\text{Au}_{0,9}/\text{NH}_2\text{-GO}$	97 H ₂ O ₂ : 30%	93 em óxido de estireno	3,7 em benzaldeído	N.A.	60	(ZHENG et al., 2019)
$\text{Au}_{2,1}/\text{NH}_2\text{-GO}$	84 H ₂ O ₂ : 30%	93 em óxido de estireno	3,4 em benzaldeído	N.A.	60	(ZHENG et al., 2019)

FONTE: O autor (2020).

Os catalisadores reportados na literatura que consistem de $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram elevadas taxas de conversões e seletividade, porém, foram utilizadas condições reacionais em temperaturas elevadas (aproximadamente 200°C) e um metal nobre (Au). Comparando-se os resultados obtidos nesse trabalho, com outros trabalhos semelhantes relatados na literatura, é possível considerar que os catalisadores desse estudo apresentaram valores de conversão significativos, pois trata-se de um catalisador simples, de baixo custo e acessível. Os catalisadores desse trabalho também foram seletivos aos produtos de interesse, tais como, óxido de α -pineno, pinol, verbenona, dentre outros obtidos e apresentados.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de catalisadores suportados tornou-se uma ferramenta indispensável em diversos processos industriais, devido a viabilidade da formação de produtos esperados e a redução da formação de resíduos e subprodutos. Os catalisadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados e caracterizados mostraram-se eficientes frente a reações de transformação química do α -pineno.

Os resultados obtidos apresentaram percentuais significativos de conversão catalítica, de 94 e 98% para os catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente, na presença de peróxido de hidrogênio e em temperaturas de aproximadamente 90°C . Conversões de 42 e 49% foram observadas para os catalisadores $\text{Cu}_{0,05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_{0,2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente, na presença de oxigênio molecular.

Dessa forma, os catalisadores estudados mostraram-se eficientes frente as reações de transformação química do α -pineno.

REFERÊNCIAS

BURUEVA, D. B.; MOVTUNOVA, L. M.; BUKNTIYAROV, V. I.; KOVTUNOV, K. V.; KOPTYUG, I. V. Single-Site Heterogeneous Catalysts: from synthesis to nmr signal enhancement. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 6, p. 1420-1431, nov. 2018.

CHEN, T.; KIM, H.; PAN, S.; TSENG, P.; LIN, Y.; CHIANG, P. Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: challenges and perspectives. **Science Of The Total Environment**, v. 716, p. 1-16, maio 2020.

CHENARI, A. B.; TEHRANI, M. S.; MAMAGHANI, M.; NIKPASSAND, M. Covalently anchored chlorosulfonyl-calix[4]arene onto silica gel as an efficient and reusable heterogeneous system for reduction of ketones using NaBH₄. **Journal Of Inclusion Phenomena And Macrocyclic Chemistry**, v. 94, n. 1-2, p.45-53, mar. 2019.

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

CORREIA, I.; SOUZA, M.; ARAÚJO, A. S.; SOUSA, E. Thermal stability during pyrolysis of sunflower oil produced in the northeast of Brazil. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 109, n. 2, p.967-974, jul. 2011.

CUNNINGHAM, W. B. TIBBETTS, J. D.; HUTCHBY, M.; MALTBY, K. A.; DAVIDSON, M. G.; HINTERMAIR, U.; PLUCINSKI, P.; BULL, S. D. Sustainable catalytic protocols for the solvent free epoxidation and anti-dihydroxylation of the alkene bonds of biorenewable terpene feedstocks using H₂O₂ as oxidant. **Green Chemistry**, v. 22, n. 2, p.513-524, nov. 2019.

DEDAVID, B. A. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

DENG, X.; ZHI, Y.; SHAN, S.; MIAO, Y.; JIA, Q.; NI, T. Effective and reusable microcrystalline cellulosic Salen complexes for epoxidation of alpha-pinene. **Cellulose**, v. 25, n. 2, p.1281-1289, jan. 2018.

DERDAR, H.; BELBACHIR, M.; HARRANE, A. A Green Synthesis of Polylimonene Using Maghnite-H+, an Exchanged Montmorillonite Clay, as Eco-Catalyst. **Bulletin Of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 14, n. 1, p. 69-78, abr. 2019.

DIAZ-PEREZ, M. A.; MOYA, J.; SERRANO-RUIZ, J. C.; FARIA, J. Interplay of support chemistry and reaction conditions on copper catalyzed methanol steam reforming. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.57, n.45, p.15268-15279, out. 2018.

DURELLO, R.; SILVA, L.; BOGUSZ J., STANISLAU B. J. Química do lúpulo. **Química Nova**, v. 42, n. 8, p. 900-919, set. 2019.

ELHAGE, A.; WANG, B.; MARINA, N.; MARIN, M. L.; CRUZ, M.; LANTERNA, A. E.; SCAIANO, J. C. Glass wool: a novel support for heterogeneous catalysis. **Chemical Science**, v. 9, n. 33, p.6844-6852, jul. 2018.

GONDIM, A. D.; SANTOS, M.; OLIVEIRA, T.; PEIXOTO, C.; BATISTA, A.; FERNANDES, V. Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al₂O₃). **Holos**, v. 1, p.241-254, jul. 2017.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; PATIENCE, G. S.. Experimental methods in chemical engineering: fourier transform infrared spectroscopy.:ftir. : Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 25-33, dez. 2019.

HAN, J.; LU, J.; WANG, M.; WANG, Y.; WANG, F. Single Atom Alloy Preparation and Applications in Heterogeneous Catalysis. **Chinese Journal Of Chemistry**, v. 37, n. 9, p.977-988, ago. 2019.

LIU, L.; CORMA, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 10, p.4981-5079, abr. 2018.

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**, v. 27, n. 1, p.1-8, jan. 2019.

MARTÍNEZ, H.; CACERES, M. F.; MARTINEZ, F.; PAÉZ-MOZO, E. A.; VALANGE, S.; CASTELLANOS, N. J.; MOLINA, D.; BARRAULT, J.; ARZOUMANIAN, H. Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with molecular oxygen catalyzed by dichloro dioxo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) molybdenum (VI) grafted on mesoporous TiO₂. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p.248-255, nov. 2016.

MDLETSHE, L. S.; MAKGWANE, P. R.; RAY, S. S. Fabrication of Bimetal CuFe₂O₄ Oxide Redox-Active Nanocatalyst for Oxidation of Pinene to Renewable Aroma Oxygenates. **Nanomaterials**, v. 9, n. 8, p. 1-17, jun. 2019.

MEHTA, J. P.; PARMAR, D. K.; NAKUM, H. D.; GODHANI, D. R.; DESAI, N. C. Enhanced catalytic oxidation of monoterpenes by zeolite-Y entrapped iron complex: spectral studies and mechanistic vision. **Journal of Porous Materials**, v. 25, p. 1649–1658, fev. 2018.

MIERCZYNSKI, P.; DAWID, B.; CHALUPKA, K.; MANIUKIEWICZ, W.; WITOSKA, I.; VASILEV, K.; SZYNKOWSKA, M. I. Comparative Studies of Fischer-Tropsch Synthesis on Iron Catalysts Supported on Al₂O₃-Cr₂O₃ (2:1), Multi-Walled Carbon Nanotubes or BEA Zeolite Systems. **Catalysts**, v. 9, n. 7, p.605-623, jul. 2019.

MOSTAFA, M. S.; NAGA, A. O. A.; GALHOUM, A. A.; GUIBAL, E.; MORSHEDY, A. S. A new route for the synthesis of self-acidified and granulated mesoporous alumina catalyst with superior Lewis acidity and its application in cumene conversion. **Journal Of Materials Science**, v. 54, n. 7, p.5424-5444, jan. 2019.

NASCIMENTO, A. R.; FIGUEREDO, G. P.; RODRIGUES, G.; MELO, M. A. F.; SOUZA, M. J. B. MELO, D. M. A. Synthesis and characterization of mesoporous materials modified by nickel for capture of CO₂. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 482-489, dez. 2014.

NEGOI, A.; PARVULESCU, V. I.; TUDORACHE, M. Peroxidase-based biocatalysis in a two-phase system for allylic oxidation of α -pinene. **Catalysis Today**, v. 306, p.199-206, mai. 2018.

PAN, Y.; SHEN, X.; YAO, L.; BENTALIB, A.; PENG, Z. Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice. **Catalysts**, v. 8, n. 10, p.478-498, out. 2018.

PARASHAR, S.; KHARE, S. Supported transition metal catalysts of Cu(II), Mn(II) and Co(II): synthesis, characterization, and catalytic behavior. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, v. 127, n. 1, p.469-488, mar. 2019.

PASSOS, F. F. B.; LOPES, E. M.; DAMIÃO, P. S.; ALMEIDA, F. C. Prospecção científica e tecnológica: monoterpeneo gama terpineno e atividades farmacológicas. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, v. 5, n. 2, p. 2103-2112, jun. 2015.

PITÍNOVÁ-STEKROVÁ, M.; ELIASOVÁ, P.; WEISSENBERGER, T.; SHAMZHY, M.; MUSILOVÁ, Z.; CEJKA, J. Highly selective synthesis of campholenic aldehyde over Ti-MWW catalysts by α -pinene oxide isomerization. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 18, p.4690-4701, ago. 2018.

RÉOCREUX, R.; GIREL, E.; CLABAUT, P.; TUEL, A.; BESSON, M.; CHAUMONNOT, A.; CABIAC, A.; SAUTET, P.; MICHEL, C. Reactivity of shape-controlled crystals and metadynamics simulations locate the weak spots of alumina in water. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p.1-8, jul. 2019.

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

SEGAL, F. M.; CORREA, M. F.; BACANI, R.; CASTANHEIRA, B.; POLITI, M. J.; BROCHSZTAIN, S.; TRIBONI, E. R. A Novel Synthesis Route of Mesoporous γ -Alumina from Polyoxohydroxide Aluminum. **Materials Research**, v. 21, n. 1, p. 1-8, jan. 2018.

SIMAKOVA, I.L.; SOLKINA, Y. S.; MOROZ, B. L.; SIMAKOVA, O. A.; RESHETNIKOV, S. I.; PROSVIRIN, I. P.; BUKHTIYAROV, V. I.; PARMON, V. N.; MURZIN, S. Y. Selective vapour-phase α -pinene isomerization to camphene over gold-on-alumina catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, n. 1-2, p. 136-143, set. 2010.

SINGH, K. K.; GUPTA, S. S. Reductive activation of O₂ by a bioinspired Fe complex for catalytic epoxidation reactions. **Chemical Communications**, v. 53, n. 43, p.5914-5917, mai. 2017.

TUDORACHE, M.; GHEORGHE, A.; VIANA, A. S.; PARVULESCU, V. I. Biocatalytic epoxidation of α -pinene to oxy-derivatives over cross-linked lipase aggregates. **Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 134, p. 9-15, dez. 2016.

VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G. Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HP-Innowax. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2031-2034, nov. 2007.

YANG, N.; BENT, S. F. Investigation of inherent differences between oxide supports in heterogeneous catalysis in the absence of structural variations. **Journal Of Catalysis**, v. 351, p. 49-58, jul. 2017.

ZACCHERIA, F.; SANTORO, F.; IFTITAH, E. D.; RAVASIO, N. Brønsted and Lewis Solid Acid Catalysts in the Valorization of Citronellal. **Catalysts**, v. 8, n. 10, p.410-420, set. 2018.

ZHANG, X.; HOU, Y.; ETTOLAIE, R.; GUAN, R.; ZHANG, M.; ZHANG, Y.; YANG, H. Pickering Emulsion-Derived Liquid–Solid Hybrid Catalyst for Bridging Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 141, n. 13, p.5220-5230, fev. 2019.

ZHENG, W.; HU, H.; CHEN, Y.; TAN, R.; YIN, D. Diamine-Decorated Graphene Oxide with Immobilized Gold Nanoparticles of Small Size for Alkenes Epoxidation with H₂O₂. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 12, p. 3328-3337, jul. 2019.

ZHOU, Z.; DAI, G.; RU, S.; YU, HAN.; WEI, Y. Highly selective and efficient olefin epoxidation with pure inorganic-ligand supported iron catalysts. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 37, p.14201-14205, ago. 2019.