

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA



Proposta: Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre.

DANIELA DOS SANTOS TROVÃO BARBALHO

Orientador: Prof. Dr. Marcello Moreira Santos

Brasília

2007

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA DOS SANTOS TROVÃO BARBALHO

**Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores
mistos contendo cobalto e cobre.**

Dissertação de Mestrado Apresentada
ao Instituto de Química da Universidade
de Brasília como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcello Moreira Santos

Brasília

2007

AGRADECIMENTOS

Agradeço àqueles que direta ou indiretamente colaboraram para abreviar a conclusão deste trabalho, iniciado há dois anos e meio.

Em primeiro lugar ao meu orientador Prof. Dr. Marcello Moreira Santos pelo incentivo e, principalmente, pela paciente e minuciosa leitura do texto e, sobretudo, pela orientação dirigida, que proporcionou a conclusão desse trabalho tão sonhado.

Aos professores José Alves Dias e Sílvia C. L. Dias (do Laboratório de Catálise – LabCat) pelo grande apoio, sugestões e incentivo na pesquisa e ao Valdeílson e Filipe por todo apoio.

À professora Edi Guimarães (do Laboratório de DRX – UnB) pelos difratogramas, e aos funcionários e técnicos deste laboratório.

A todos os professores do IQ que contribuíram para minha formação acadêmica, em especial aos professores do Curso de Mestrado, que não mediram esforços em nos transmitir novos conhecimentos, os quais abriram novos caminhos e horizontes para os alunos.

Aos meus colegas de grupo: em especial, ao Alessandro e ao Bruno Lacava por suas inestimáveis contribuições, Cláudia, Stela e Lara e Ananza, Marcos e Monike, e Andréia, Patrícia e Robson, e tantos outros colegas que me fortaleceram e apoiaram aqui na universidade.

RESUMO

Estudos sobre o uso de catalisadores vêm sendo direcionados no sentido de serem desenvolvidos novos processos tendo como diretrizes tanto o ponto de vista econômico (por exemplo, substituição por matérias-primas mais baratas) quanto o ponto de vista ambiental. A maioria dos catalisadores suportados é preparada pelo método de impregnação do sal contendo o metal em um material de grande área superficial (suporte) que posteriormente sofre calcinação, onde ocorre a fixação de óxidos metálicos sobre a superfície do suporte. Tipicamente, esses catalisadores são heterogêneos. Algumas propriedades fundamentais dos catalisadores são extremamente importantes. Uma delas é que ele não muda a composição de equilíbrio e nem o valor da constante de equilíbrio. Outra propriedade é que são específicos e seletivos para determinada reação de interesse. Um catalisador não tem relação estequiométrica com os produtos formados. De um modo geral, a quantidade de catalisador necessária para levar a efeito uma reação é pequena. Além disso, um catalisador diminui a energia de ativação da reação. A aplicação de um catalisador em sínteses vem aumentando rapidamente, como por exemplo, em reações de esterificação ($\text{etanol} + \text{ácido acético} \rightleftharpoons \text{acetato de etila} + \text{água}$). Devido ao baixo valor da constante de equilíbrio da reação citada, há uma grande necessidade para se acelerar este processo. A fim de se obter melhores resultados, sabe-se que a água deve ser removida ou trabalhar com excesso de reagentes. A retirada eficaz da água necessita uma taxa elevada da reação, isto é, um catalisador muito ativo tal como o ácido sulfúrico deve ser usado. O alvo do trabalho é preparar e examinar a eficiência dos catalisadores de óxidos de cobre e cobalto (em três proporções mássicas: 1%; 5% e 10%) suportados em sílica ou alumina para a reação de esterificação de ácido acético com etanol. As técnicas utilizadas na caracterização dos catalisadores foram DRX, FTIR e DRIFTS. Os testes catalíticos nas reações de esterificação foram monitorados por CG/DIC. Observou-se até 70% de conversão em acetato de etila. Estudou-se também a relação entre a lixiviação dos metais e a conversão.

ABSTRACT

Studies on the use of catalysts have been directed to develop new processes taking into consideration the economic point of view (for example, substitution for cheaper raw materials) as well as the green chemistry aspects. The majority of supported catalysts is prepared by the impregnation method of the metallic salt over a material of high specific surface area (support). Afterward, the material undergoes calcination, where occurs the metallic oxide attachment on the support surface. Typically, these catalysts are heterogeneous. Some basic properties of the catalysts are extremely important. One of them is that it does not change either the equilibrium composition or the equilibrium constant. Another property is that they are specific and selective for the reaction of interest. A catalyst does not have stoichiometric relation with the formed products. In general, the amount of catalyst necessary to run a reaction is small. Moreover, the catalyst decreases the energy of activation of a reaction. Its application in syntheses is increasing quickly, as for instance in esterification reactions (ethanol + acetic acid \rightleftharpoons ethyl acetate + water). Because of the low equilibrium constant value for that reaction, there is a great need to accelerate that process. In order to achieve better results, one should remove the water or work with excess reagents. The efficient withdrawal of the water needs a high rate of the reaction, that is, a very active catalyst such as sulfuric acid should be used. The target of this work is to prepare and to examine the efficiency of catalysts based on cobalt and copper oxides (in three mass ratios: 1%; 5%; and 10%) supported on silica or alumina, for the esterification reaction of acetic acid with ethanol. The catalysts were characterized by XRD, FTIR and DRIFTS. The catalytic tests were monitored by GC/FID. It was observed up to 70% conversion for ethyl acetate. It was also studied the leaching process of the metals and their relation with the conversion.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Abreviaturas.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Tipos de Reações Catalíticas.....	2
1.2. Propriedades Ácidas.....	3
1.3. Atividade Catalítica dos Óxidos Estequiométricos.....	5
1.4. Óxidos de Cobre e de Cobalto.....	6
1.5. Suporte.....	7
1.6. Sílica.....	8
1.7. Alumina.....	10
1.8. Incorporação da fase ativa ao Suporte.....	12
1.9. Impregnação.....	13
1.10. Lixiviação.....	13
1.11. Catalisadores Mistos.....	14
1.12. Catalisadores contendo Cobre e Cobalto.....	14
1.13. Esterificação.....	15
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	17
3. METODOLOGIA.....	18
3.1. Preparação dos Catalisadores.....	18
3.2. Caracterização dos Catalisadores.....	19
3.2.1. Difração de raios X.....	19
3.2.2. Infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS).....	19
3.3. Reações de esterificação.....	20
3.3.1. Testes catalíticos: Esterificação de ácido acético e etanol.....	20
3.3.2. Cromatografia.....	20
3.4. Lixiviação dos Catalisadores.....	21
3.4.1. Curva Analítica.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1. Caracterização dos Catalisadores.....	23

4.1.1. Difração de Raios –X.....	23
4.1.2. DRIFTS de adsorção de piridina.....	26
4.2. Aplicação dos Catalisadores.....	30
4.2.1. A proporção e concentração do metal na conversão.....	31
4.2.2. O suporte e a concentração do metal na conversão.....	36
4.3. Lixiviação.....	39
4.3.1. Curvas Analíticas.....	40
4.3.2. Relação entre proporção do óxido metálico e a lixiviação.....	42
4.3.3. Influência da lixiviação na conversão.....	46
5. CONCLUSÃO.....	52
6. REFERÊNCIAS.....	53
ANEXOS.....	56
Curriculum Vitae.....	56

Lista de Figuras

Figura 1. Espectro de infravermelho da piridina adsorvida em ZnO-SiO ₂ , 1; SiO ₂ , 2; ZnO-SiO ₂ (1/9), 3; ZnO-SiO ₂ (3/7), 4; ZnO-SiO ₂ (9/1), 5; ZnO, linhas quebradas[6]....	5
Figura 2. Grupos – OH inclusos na superfície da sílica.....	9
Figura 3. Formação de grupos siloxanos após o aquecimento da sílica.....	10
Figura 4. Transformação de aluminas e aluminas hidratadas.....	11
Figura 5. Desidratação do hidróxido de óxido de alumínio.	11
Figura 6. Adsorção de moléculas de água pela superfície da γ - alumina.	12
Figura 7. Condensação dos grupos – OH.	12
Figura 8. Esquema de uma reação de esterificação.	16
Figura 9. Difrátogramas de raios-X das amostras de CuO puro.....	23
Figura 10. Difrátogramas de raios-X das amostras de CuO/SiO ₂ com teores de: (a) 1, (b) 5 e (c)10% em massa de CuO, calcinadas a 600oC.....	24
Figura 11. Difrátogramas de raios-X da amostras de Co ₃ O ₄ puro.....	25
Figura 12. Difrátogramas da amostras de Co ₃ O ₄ /SiO ₂ com teores (a) 5, (b) 10% em massa de Co ₂ O ₃ , calcinadas em 600 oC.....	25
Figura 13. Difrátogramas da amostras de CuO/Co ₃ O ₄ /SiO ₂ com teores de (a) 1, (b) 5 e (c) 10% em massa de CuO e Co ₃ O ₄ , calcinadas em 600 oC.....	26
Figura 14. Espectros de DRIFTS dos catalisadores 1A, 1B 1C, após adsorção de piridina.....	27
Figura 15. Espectros de DRIFTS dos catalisadores (a) 5A, (b) 5B e (c) 5C, após adsorção de piridina.....	27
Figura 16. Espectros de DRIFTS dos catalisadores (a) 9A, (b) 9B e (c) 9C, após adsorção de piridina.....	28
Figura 17. Espectros de DRIFTS dos catalisadores (a) 10A, (b) 10B e (c) 10C, após adsorção de piridina.....	29
Figura 18. Espectros de DRIFTS da região das hidroxilas dos catalisadores 1A, B, C até 7 A, B, C, após adsorção de piridina (de baixo para cima).....	29
Figura 19. Espectros de DRIFTS da região das hidroxilas dos catalisadores 8A, B, C até 14 A, B, C, após adsorção de piridina (de baixo para cima).....	30
Figura 20. Esquema de reação de esterificação a que os catalisadores foram submetidos.....	30
Figura 21. Porcentagem da conversão de Acetato de Etila versus Proporção de Co e Cu nos catalisadores suportados em sílica.....	33
Figura 22. Porcentagem da conversão de Acetato de Etila versus Proporção de Co e Cu suportados em alumina.....	35

Figura 23. Esquema de saída de íons Cu e Co do suporte durante a reação.....	40
Figura 24. Gráfico da curva analítica para obtenção da concentração de Cu.	41
Figura 25. Gráfico da curva analítica para obtenção da concentração de Co.	42
Figura 26. Gráfico representativo da lixiviação de Cu nos catalisadores (1, 5 e 10%) suportados em sílica.	43
Figura 27. Gráfico representativo da lixiviação de Co nos catalisadores (1, 5 e 10%) suportados em sílica.	44
Figura 28. Gráfico representativo da lixiviação de Cu nos catalisadores (1, 5 e 10%) suportados em alumina.	45
Figura 29. Gráfico representativo da lixiviação de Co nos catalisadores (1, 5 e 10%) suportados em alumina.	46
Figura 30. Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 1% suportados em sílica.....	48
Figura 31. Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 5% suportados em sílica.	48
Figura 32. Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 10% suportados em sílica.	49
Figura 33. Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 1% suportados em alumina.....	50
Figura 34. . Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 5% suportados em alumina.	50
Figura 35. . Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 10% suportados em alumina.	51

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Bandas no infravermelho para a piridina adsorvida em sólidos ácidos na região de 1400-1700 cm ⁻¹ [6].....	5
Tabela 2 – Proporção mássica dos óxidos de cobre e cobalto suportados em Sílica..	18
Tabela 3 – Proporção mássica dos óxidos de cobre e cobalto suportados em Alumina.	19
Tabela 4 – Resultados de conversão na reação em acetato de etila utilizando os brancos.....	31
Tabela 5 – Proporção de Cobre e Cobalto nos catalisadores preparados.....	31
Tabela 6 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 1% de óxidos metálicos em relação a sílica.	31
Tabela 7 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 5% de óxidos metálicos em relação a sílica.	32
Tabela 8 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 10% de óxidos metálicos em relação a sílica.....	32
Tabela 9 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 1% de óxidos metálicos em relação a alumina.	34
Tabela 10 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 5% de óxidos metálicos em relação a alumina.	34
Tabela 11 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 10% de óxidos metálicos em relação a alumina.	34
Tabela 12 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (1 e 8) com suportados em sílica e alumina.	36
Tabela 13 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (2 e 9) com suportados em sílica e alumina.	36
Tabela 14 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (3 e 10) com suportados em sílica e alumina.	37
Tabela 15 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (4 e 11) com suportados em sílica e alumina.	37
Tabela 16 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (5 e 12) com suportados em sílica e alumina.	37
Tabela 17 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (6 e 13) com suportados em sílica e alumina.	38
Tabela 18 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (7 e 14) com suportados em sílica e alumina.	38

Tabela 19 – Valores de cobre lixiviado em sílica nas três proporções mássicas dos catalisadores.....	43
Tabela 20 – Valores de cobalto lixiviado em sílica nas três proporções mássicas dos catalisadores.....	44
Tabela 21 – Valores de cobre lixiviado em alumina nas três proporções mássicas dos catalisadores.....	45
Tabela 22 – Valores de cobalto lixiviado em alumina nas três proporções mássicas dos catalisadores.....	46

Lista de Abreviaturas

CG	Cromatografia gasosa
CG/DIC	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
DRIFTS	Espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com Transformada de Fourier
DRX	Difratometria de Raios-X
UV/Vis	Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível

1. INTRODUÇÃO

Necessidades como a racionalização de formas de utilização de energia, aprimoramento de processos de produção industrial e o desenvolvimento de métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente, tem proporcionado muitos estudos a respeito do desenvolvimento de catalisadores, já que estes fazem parte das inovações tecnológicas que acompanham estas necessidades. Sua utilização pode ser justificada pelo fato de que 90% dos produtos de transformação da indústria química utilizam, em alguma etapa de sua produção, catalisadores. Este aproveitamento é mais acentuado quando a preocupação é o controle da poluição ambiental [1,2].

Um catalisador pode ser utilizado comercialmente quando ele for ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação regeneradora.

Existem no cenário atual, diversos estudos direcionados à utilização de catalisadores, existindo a necessidade de melhoramento tanto em nível de engenharia quanto em relação à atividade e propriedades de catalisadores aplicados em processos industriais [1]. Tendo como diretrizes tanto o ponto de vista econômico (por exemplo, substituição por matérias-primas mais baratas) quanto o ponto de vista ambiental.

Muitos processos catalíticos apresentam grande relevância industrial e econômica como, por exemplo, as zeólitas aplicadas no refino de petróleo e na petroquímica; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; Fe_2O_3 ; ZnO utilizados em reação de desidrogenação; Ni, Pd, Fe e MgO em Hidrogenação e os contendo Pd suportado; Pt-Pd; Ag suportada; V_2O_5 suportado aplicados em reações de oxidação [2].

1.1. Tipos de Reações Catalíticas

De acordo com o número de fases do sistema reacional, as reações catalíticas podem ser classificadas em homogêneas e heterogêneas.

Homogêneas: quando o catalisador e o substrato formam uma única fase.

Heterogêneas: quando o catalisador e o substrato formam sistemas di ou polifásicos.

Dos catalisadores industriais somente uma minoria é constituída de uma substância pura. A maioria, porém, têm na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade.

Outros catalisadores são depositados sobre materiais geralmente inertes (suportes) que lhe conferem maior resistência mecânica ou, ainda, permitem uma distribuição homogênea de um componente ativo caro sobre uma grande superfície de um material barato. Em outros casos, o suporte é escolhido devido a suas propriedades como dissipador de calor.

A maioria é preparada pelo método de impregnação do sal contendo o metal em um material de grande área superficial (suporte) que posteriormente sofre calcinação, onde ocorre a fixação de catalisadores sobre a área do suporte [3].

Sólidos inorgânicos são os catalisadores mais usados industrialmente. Os materiais sólidos cristalinos incluem metais, óxidos metálicos e sulfetos metálicos. A estrutura da superfície dos sólidos é notoriamente complexa e difícil de elucidar. A superfície de muitos catalisadores sólidos apresenta regiões microscópicas e algumas macroscópicas, com diferentes composições, fases e estruturas, cada uma com uma variedade de imperfeições. Devido a sua complexidade, ele é pouco entendido quando comparado com catalisadores em solução. Um catalisador consiste usualmente de uma mistura de pequenos cristalitos agregados em uma alta área superficial (suporte). As partículas do suporte são tão pequenas que sua estrutura não é determinada por raios-X, logo, sua estrutura é definida como amorfa. Os cristalitos apresentam uma variedade de planos cristalinos com várias composições e defeitos.

Quando em contato com o catalisador com alta área superficial, a razão de aumento da velocidade de reação é proporcional à essa área, contanto que as restrições de transporte das moléculas dos reagentes seja insignificante.

Quando uma molécula ou átomo entra em contato com a superfície, eles podem se combinar e formar uma ligação (ou mais) química, que é chamado quimissorção. Alternativamente, sua adsorção pode efetuar-se fisicamente, parecendo-se com uma simples condensação, com forças de interação fracas. Esse processo é chamado adsorção física [4].

A superfície dos catalisadores não é uniforme. As reações ocorrem em locais específicos da superfície, os centros ativos.

A reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos. As teorias geométricas procuram explicar a catálise com base na correspondência entre a configuração geométrica dos centros ativos e a configuração dos átomos nos reagentes. As teorias eletrônicas procuram relacionar a atividade catalítica com as propriedades eletrônicas dos catalisadores. Com essas interpretações de natureza física, as teorias químicas visualizam o catalisador como um intermediário que forma com os reagentes um complexo de superfície instável e transitório, que por decomposição origina os produtos e regenera o catalisador [5].

1.2. Propriedades Ácidas

Muitas das mais importantes reações envolvendo acidez de Lewis e Brønsted dos compostos inorgânicos ocorrem nas superfícies sólidas. Por exemplo, sólidos ácidos com uma alta área superficial e sítios ácidos de Lewis como, Al_2O_3 tratada com HF, zeólitos, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, são usados como catalisadores na indústria petroquímica em processos de hidratação desidratação[5].

Seguindo ambas as definições de Brønsted e Lewis, sólidos ácidos apresentam uma tendência em doar um próton ou aceitar um par de elétrons. A superfície da sílica, por exemplo, não produz sítios ácidos de Lewis porque os grupos – OH costumam cobrir a sua superfície; como resultado, a acidez de

Brønsted é dominante. A acidez de Brønsted da superfície da sílica é somente moderada, quando comparada ao ácido acético [6].

A força de um sólido ácido é definida como a habilidade da superfície em converter uma base neutra adsorvida em seu ácido conjugado. Se a reação procede de acordo com a transferência de prótons da superfície para o adsorbato, a força ácida pode ser expressa pela função de acidez de Hammett (H_o):

$$H_o = pK_a + \log[B] / [BH^+],$$

Onde [B] e [BH⁺] são, respectivamente, a concentração da base neutra (indicador) e de seu ácido conjugado e pK_a é pK_{BH⁺}. Se a reação acontece com a transferência de um par de elétrons, do adsorbato para a superfície, H_o é expresso por:

$$H_o = pK_a + \log[B] / [AB],$$

Onde [AB] é a concentração da base neutra que reage com o ácido de Lewis ou o par de elétrons do aceptor, A.

A quantidade de sítios ácidos em um sólido é usualmente expressa em mmol de sítios por unidade de massa do sólido, e é obtido medindo-se a quantidade de base que reage com o sólido ácido.

Alguns métodos para determinação da força e quantidade de sítios ácidos não distinguem os sítios ácidos de Brønsted dos de Lewis. A quantidade de ácido que é medida é a soma das quantidades de ácidos de Brønsted e de ácidos de Lewis. Para elucidar a ação catalítica de sólidos ácidos é necessário distinguir ácidos de Brønsted dos de Lewis. Estudos de espectroscopia no infravermelho da amônia ou piridina adsorvidas em superfícies sólidas possibilitam que essa distinção seja feita. O espectro da ligação coordenada da piridina com a superfície é bem diferente da do íon piridinico, como mostrado na Tabela 1. Esse fato permite diferenciar os tipos de sítios ácidos na superfície de um sólido ácido. A figura 1 mostra o espectro de infravermelho da piridina adsorvida em SiO₂ – ZnO em várias composições que foram calcinadas a 500°C por 3 horas. As bandas em 1450, 1490 e 1610 cm⁻¹ que

são observadas em todos os óxidos mistos são bandas características das ligações entre os sítios ácidos de Lewis e a piridina. Nenhuma ligação é detectada em 1540 cm^{-1} em nenhuma amostra de óxidos mistos; que é devido ao íon piridínio formado pela adsorção dos sítos ácidos de Brønsted [6].

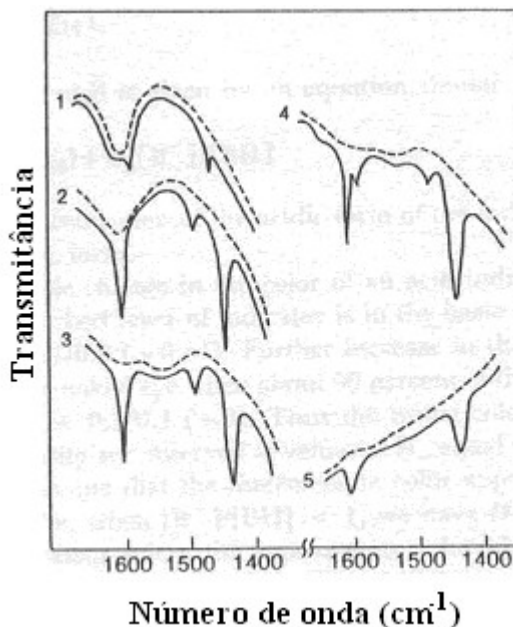


Figura 1. Espectro de infravermelho da piridina adsorvida em ZnO-SiO₂, 1; SiO₂, 2; ZnO-SiO₂ (1/9), 3; ZnO-SiO₂ (3/7), 4; ZnO-SiO₂ (9/1), 5; ZnO, linhas quebradas[6].

Tabela 1 - Bandas no infravermelho para a piridina adsorvida em sólidos ácidos na região de 1400-1700 cm^{-1} [6].

Ligação de hidrogênio com a piridina	Coordenabilidade das ligações de piridina	Íon piridínio
1400-1447 (vs)	1447-1,460 (vs)	
1485-1490 (w)	1488-1,503 (v)	1485-1500 (vs) 1540 (s)
1580-1600 (s)	1580 (v)	1620 (s)
	1600-1633 (s)	1640 (s)

Intensidade das bandas: vs, muito forte; s, forte; w, fraco; v, variável

1.3. Atividade Catalítica dos Óxidos Estequiométricos

A acidez é a propriedade mais importante destes óxidos em relação com a sua atividade catalítica. Por ordem decrescente de acidez teremos: Al₂O₃ tratada com HF > zeólitos > SiO₂-Al₂O₃ > SiO₂-MgO > Al₂O₃ > SiO₂ > TiO₂ > ZrO₂ > MgAl₂O₄ > CaO > MgO.

Os ácidos promovem a formação de íons carbônio e são, portanto bons catalisadores para reações de craqueamento, isomerização, polimerização, alquilação. A atividade desses óxidos é tanto maior quanto maior a acidez de sua superfície.

1.4. Óxidos de Cobre e de Cobalto

Os minerais de cobre primários ou sulfetados ocorrem em zonas mais profundas da crosta terrestre, com mais alto teor em cobre, e os oxidados ou secundários, de origem mais superficial, de menor teor em cobre. Entre esses grupos são conhecidas aproximadamente 170 espécies minerais, das quais apenas algumas apresentam importância econômica.

Os minerais de cobre secundários incluem-se os oxidados cuprita (Cu_2O , com 88,8% de Cu), e a tenorita (CuO , 79,8%Cu); os carbonatados malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 57,5%Cu), e a azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 55,3% Cu) e os silicatados crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 36 % Cu) [7].

O óxido de cobre (I) é um sólido vermelho insolúvel, Cu_2O , obtido por redução de uma solução alcalina de sulfato de cobre (II).

O óxido de Cu(II) é um sólido insolúvel preto, CuO ; monoclinico obtido por aquecimento do carbonato ou nitrato de cobre (II). Tem uma rede cristalina gigante em que cada átomo de cobre se acha rodeado por 4 átomos de oxigênio. Decompõe-se por aquecimento acima de 800°C em óxidos de cobre (I) e oxigênio. O óxido de cobre (II) reage facilmente com ácidos minerais em aquecimento, com formação de sais de cobre (II); é também imediatamente reduzido a cobre por aquecimento numa corrente de hidrogênio. O óxido de cobre (II) é solúvel em ácidos diluídos formando soluções azuis de sais cúpricos.

CoO e Co_3O_4 são os óxidos ordinários do cobalto, sendo o último mais estável a baixas temperaturas e sobre altas temperaturas parciais de oxigênio o Co_3O_4 é um dos mais ativos óxidos metálicos para reações oxidativas.

Co(II): sólido cor-de-rosa, CoO ; cúbico. oxida-se rapidamente no ar formando-se tetraóxido de tricobalto, Co_3O_4 , que é rapidamente reduzido por hidrogênio a metal.

Co(III): sólido cinzento escuro, Co_2O_3 ; hexagonal ou rômbo, decompõe-se a 895°C . É produzido por ignição de nitrato de cobalto; no entanto, o produto nunca tem a composição correspondendo exatamente ao óxido de cobalto (III). Aquecendo-o forma-se de imediato Co_3O_4 , que contém ambos Co(II) e Co(III) e é facilmente reduzido ao metal pelo hidrogênio. O óxido de cobalto (III) dissolve-se em ácidos fortes com formação de soluções castanhas instáveis de sais de cobalto (III). A dissolução do óxido de cobalto (III) em ácidos diluídos origina sais de cobalto (II) [8].

1.5. Suporte

Chamamos de suporte de catalisador a um material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si, possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada.

Grupos cataliticamente ativos podem ser ancorados sobre os suportes por quimissorção. Grupos ácidos, básicos, com caráter redox, e complexos metálicos podem atacar suportes orgânicos e óxidos metálicos como a sílica e a alumina.

Sua função mecânica é servir de base ou estrutura para o componente catalítico. Ao lado desta função, outros efeitos desejáveis incluem:

- Produzir maior área exposta para o agente ativo, e, portanto, maior atividade catalítica quando o agente tem pouca área de superfície, ou produzir igual área e atividade com muito menos material;

- Aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros, evitando assim a sua sinterização (vitriificação) e conseqüente perda de atividade.

- Complexar quimicamente o suporte com a massa ativa, obtendo-se maior atividade por unidade de área.

- Aumentar a atividade por aumento da acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso.

- Proteger o catalisador de venenos.

Catalisar um dos passos nas reações que se processam por mecanismo de ação dupla;

- Dissipar o calor nas reações que, por serem fortemente exotérmicas, sinterizariam o constituinte ativo ou alterariam a cinética da reação e a seletividade [3].

1.6. Sílica

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO_2 , nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. O dióxido de silício, SiO_2 , é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, sendo inclusive composto dos dois elementos mais abundantes na crosta da Terra. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta terrestre.

Os depósitos de sílica são encontrados universalmente e são provenientes de várias eras geológicas. A maioria dos depósitos de sílica que são minerados para obtenção das "areias de sílica" consistem de quartzo livre, quartzitos, e depósitos sedimentares como os arenitos.

O quartzo é um mineral de natureza dura, inerte e insolúvel. Suporta totalmente a vários processos de ação de agentes atmosféricos (intempéries) e é encontrado desde traço até grandes quantidades em várias rochas sedimentares. Ele é o componente principal dos solos, variando de 90 a 95% das frações arenosas e siltosas de um solo. A areia é composta predominantemente de quartzo. Comercialmente, a sílica é fonte do elemento silício e é usada em grande quantidade como um constituinte de materiais de construção. A sílica também possui numerosas aplicações especializadas, como cristais piezoelétricos. Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga e componente catalisador. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes óticos. Sílica é um material básico na indústria de vidro, cerâmicos e refratários, e é uma importante matéria prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbetos de silício e silicones.

A unidade estrutural básica da maioria das formas da sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de 4 átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, silício tetraédrico, SiO_4 . Pequenas variações na orientação da cela de silício tetraédrico com outra respectiva resultam no

desenvolvimento de nova simetria, produzindo os diferentes polimorfos da sílica, quartzo, tridimita, cristobalita, coesita e stishovita. Uma orientação totalmente aleatória destas unidades resulta nas variedades amorfas do material.

Esse arranjo tetraédrico possibilita a formação de uma rede cristalina tridimensional infinita por meio do compartilhamento de todos os átomos de oxigênio de um tetraedro com os grupos vizinhos. Quando alguns dos vértices do tetraedro não se ligam, os átomos de oxigênio ficam livres e uma ampla faixa de possibilidades estruturais se abre como são encontradas nos silicatos. Nas estruturas para as quais todos os vértices do tetraedro não são compartilhados, cada átomo de oxigênio não compartilhado contribui com uma carga negativa para o grupo aniônico então formado, o equilíbrio dessas cargas dá-se pela presença de cátions (cargas positivas) na estrutura do silicato.

A sílica a temperaturas ordinárias é quimicamente resistente a muitos dos reagentes comuns. Além disso, ela pode suportar uma ampla variedade de transformações sob condições severas como, por exemplo, temperaturas altas. A reatividade da sílica depende fortemente da sua forma, pré-tratamento e estado de subdivisão da amostra específica em estudo [9].

A sílica, sendo simples e pouco reativa, pode ser imaginada como um pregador. Os grupos funcionais da sílica incluem os grupos –OH, de acordo com a Figura 2.

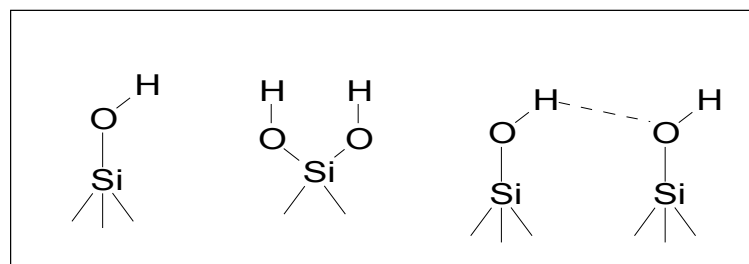


Figura 2. Grupos –OH inclusos na superfície da sílica

Quando a superfície é aquecida, retira-se água, e se ela for mantida acima de 450°C, grupos siloxanos, estáveis e não reativos [4] são formados. A Figura 4 ilustra esse processo:

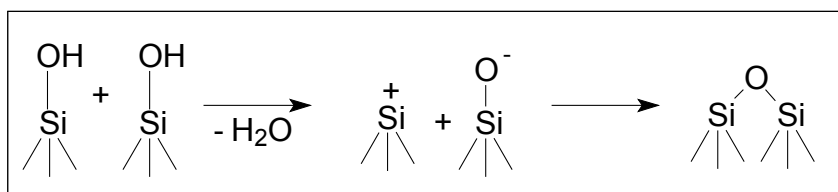


Figura 3. Formação de grupos siloxanos após o aquecimento da sílica

Espera-se que as reações sejam catalisadas pelos grupos ancorados ao suporte. Esses que são fracamente ácidos ($pK_a \approx 7$), atacam muitos tipos de grupos catalíticos na superfície do suporte. Desta forma, o suporte tem um papel insignificante durante a reação.

1.7. Alumina

Na natureza, é encontrada na bauxita e na criolita. Também em pedras como topázio, ametista, esmeralda, rubi, safira. Comercialmente produzido pelo processo Bayer. É um dos materiais refratários mais versáteis e tem extensa gama de aplicações. As propriedades variam de acordo com o grau de pureza [10].

Medidas especiais podem ser tomadas em catálise heterogênea para mostrar que moléculas reativas mantêm contato com sítios catalíticos.

Os óxidos de alumínio (Al_2O_3) ocorrem em várias formas cristalográficas. O óxido de alumínio completamente anidro é o α - Al_2O_3 , que é o mais estável. Sua estrutura é hexagonal com empacotamento fechado, onde o íon Al ocupa 2/3 dos sítios octaédricos. A α - Al_2O_3 é preparada por aquecimento térmico, a 1470 K, dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio ou alumina hidratada, que são obtidas pela neutralização de uma solução de sal de alumínio ou hidrólise de um alcóxido de alumínio. O aquecimento térmico, a baixas temperaturas, forma vários tipos de transição da alumina, como γ , η , χ , θ , δ , etc., dependendo do precursor e as condições de tratamento térmico (figura 4) Muitas dessas aluminas contém água, próton e/ou radical alquil em sua estrutura. Dessas transições da alumina, as aluminas γ e η são as mais usadas como catalisador.

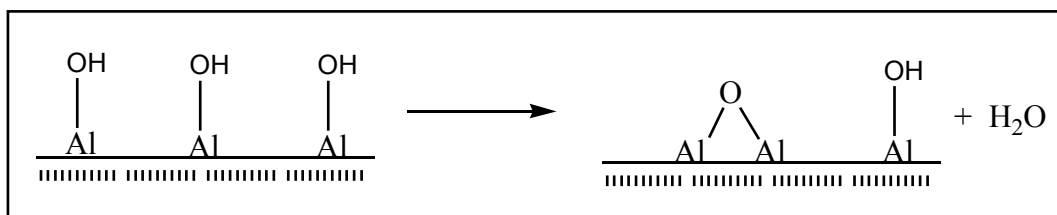


Figura 6. Adsorção de moléculas de água pela superfície da γ -alumina.

À altas temperaturas os grupos – OH condensam e liberam mais água, gerando tanto sítios ácidos Al^{3+} quanto sítios básicos de Lewis O^{2-} (figura 7). A rigidez da superfície permite a coexistência desses fortes sítios ácidos e básicos de Lewis, que podem combinar e formar complexos ácidos-básicos de Lewis [6].

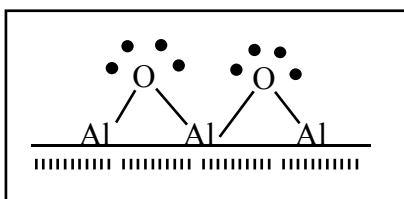


Figura 7. Condensação dos grupos – OH.

1.8. Incorporação da fase ativa ao Suporte

Na última década, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje uma ciência.

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação.

Deve-se também evitar que as limitações difusionais venham a alterar as qualidades intrínsecas do catalisador; esses fenômenos difusionais podem intervir no interior ou no exterior dos grãos de catalisador.

Em relação ao interior dos grãos do catalisador, deve-se facilitar o acesso dos reagentes aos centros ativos localizados na superfície dos poros. Os meios mais eficazes para conseguir esse objetivo são a diminuição do diâmetro dos grãos de catalisador e aumento da sua porosidade.

Em relação ao exterior do grão de catalisador, deve-se minimizar as diferenças de concentração resultantes da transferência de massa entre a fase fluida e a superfície exterior.

1.9. Impregnação

Consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, a fim de decompor o sal, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte (interna ou externa).

O suporte poderá ser qualquer sólido, poroso ou não, estável em relação à solução do catalisador e em relação à temperatura de trabalho.

A quantidade de material poderá ser introduzida por uma única impregnação ou por várias, porém, neste caso, após cada impregnação, o conjunto deverá ser insolubilizado por calcinação.

A técnica da impregnação, apesar de muito empregada, tem como principal objeção produzir materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície. A fim de se evitar parcialmente este fenômeno, a secagem deve ser feita a baixa temperatura [3].

1.10. Lixiviação

O metal pode fixar-se fracamente à matriz, ocorrendo assim, a lixiviação do metal para a fase líquida. Dessa forma, o catalisador pode não estar sendo eficiente para a reação ou se a eficiência estiver ocorrendo, pode estar associada a catálise homogênea do metal lixiviado e não devido a presença do catalisador heterogêneo.

1.11. Catalisadores Mistos

Os catalisadores mistos têm recebido muita atenção nos últimos anos devido a sua elevada atividade e seletividade em reações de grande importância industrial [3]. A deposição de óxidos metálicos em um suporte pode produzir novos catalisadores com características diferentes devido as novas interações entre os dois componentes, modificando as suas propriedades catalíticas iniciais, sendo essas semelhantes às dos óxidos iniciais [11-14].

Um exemplo é a utilização de catalisadores a base de óxidos de ferro na conversão do monóxido a dióxido de carbono, etapa importante na síntese da amônia. Usualmente, óxidos de cromo (Cr_2O_3 ou CrO) são incorporados ao sólido para aumentar a área específica e evitar a sinterização tanto durante a redução como ao longo da vida útil do catalisador.

Isso acontece porque na superfície do suporte encontram-se além dos dois (ou mais) íons metálicos, além dos íons O^{2-} e grupos $-\text{OH}$.

Apesar de existirem muitas pesquisas sobre o comportamento catalítico dos mais diversos catalisadores binários, as maiores discussões são sobre os seus sítios ativos, suas interações com o suporte e com as espécies químicas a serem catalisadas [15-16].

1.12. Catalisadores contendo Cobre e Cobalto

Catalisadores contendo de cobre suportado receberam bastante atenção em decorrência de serem eficientes em várias reações: tais como, reforma a vapor de metanol, desidrogenação e hidrogenólises de ésteres [17]. Muitos óxidos de metal são utilizados na combustão de CO e compostos orgânicos voláteis, por exemplo, CuO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 e MnO_2 . Quando suportado, o óxido pode aumentar a atividade específica devido à interação com o suporte e a maior dispersão [18].

Para se obter alta atividade catalítica, é necessário que as partículas das espécies de cobre estejam bem dispersas no suporte. Vários métodos de síntese são utilizados na preparação de catalisadores contendo cobre. Convencionalmente, é utilizado o método de impregnação, formando espécies superficiais aglomeradas, resultando na formação de grandes partículas,

quando se tem teores mais altos de cobre. O método de troca iônica leva a uma estabilização das espécies de cobre, proporcionando uma melhor dispersão das partículas na superfície da sílica, porém este método é limitado pelo teor dos grupos -OH na superfície da sílica. Com o método sol-gel, têm-se a formação de catalisadores mais estáveis do que aqueles preparados por métodos convencionais, oferecendo melhores propriedades catalíticas [19-21].

Co_3O_4 e os sistemas suportados contendo óxido de cobalto exibem atividade catalítica mais alta para a combustão de monóxido de carbono e de compostos orgânicos e podem ser incluídos em formulações de catalisadores para tratamento de gases desprendidos. Além disso, os óxidos de cobalto são usados como catalisador no processo de hidrocraqueamento de combustíveis crus, em várias reações de oxidação completa como também em oxidação de amônia [22].

Cobalto contendo uma mistura de óxido é utilizado em várias aplicações comerciais como exemplo: tratamento de exaustão automotiva, conversão de energia e na investigação de oxidação de alcoóis ou síntese Fischer-Tropsch [23].

1.13. Esterificação

A produção de ésteres é de essencial importância para a indústria química porque eles são usados extensamente na síntese orgânica nos campos das pinturas, dos alimentos, dos medicamentos, além de serem requisitados como solventes ou ainda como produto intermediário da produção de perfumes. Especialmente acetato de metila, acetato de etila e acetato de butila que são produzidos em grande escala [24].

As reações de esterificação são tipicamente lentas, requerendo muito tempo para atingir o equilíbrio na ausência de catalisador. No entanto a reação é acelerada com a adição de óxido metálico suportado [25]. Até agora, os processos da síntese de ésteres na indústria ainda utilizam ácido sulfúrico como catalisador [26]. As principais desvantagens deste método são: a formação de subprodutos, a dificuldade de remoção do catalisador e a alta temperatura de refluxo da reação [27].

Recentemente, surgiram no cenário atual, diversos estudos direcionados à utilização de catalisadores heterogêneos, em função de poder diminuir as temperaturas exigidas numa reação, o que implica numa redução importante dos custos energéticos, a alta eficiência possível de se alcançar, além de poderem ser recuperados e reutilizados.

Exemplos de catalisadores heterogêneos são zeólitas, resinas de troca-iônica e óxidos metálicos suportados, que atualmente vêm sendo investigados.

As reações de esterificação produzem água como subproduto e podem ser esquematizada de acordo com a figura 8.

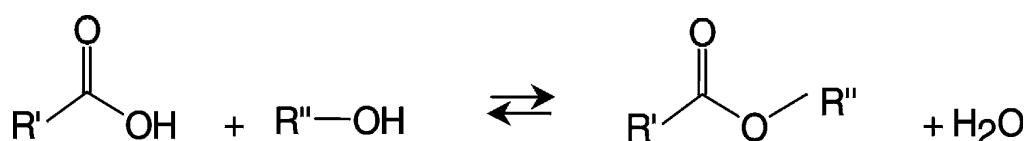


Figura 8. Esquema de uma reação de esterificação.

Por possuírem baixas constantes de equilíbrio, deve-se remover a água formada durante a reação e/ou operar com excesso de reagente. Quando a reação atinge o equilíbrio, existe uma proporção razoável dos reagentes iniciais. A presença da água inibe a atividade do catalisador ácido e conseqüentemente limita a conversão máxima a ser obtida. Desta forma, a retirada da água resulta em um processo mais eficiente, deslocando o equilíbrio na direção dos produtos [28].

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

A utilização de catalisadores no cenário industrial vem sendo bastante discutida devido às necessidades existentes em se racionar as formas de utilização de energia, bem como ampliar processos de obtenção de materiais com impacto menos agressivo ao meio ambiente.

Dentre os diversos metais catalíticos e materiais utilizados como suportes, foram escolhidos o cobre e o cobalto, a sílica e a alumina, pois apresentam fácil manuseio, preço acessível, além de estarem sendo bastante pesquisados por terem uma boa atividade em reações de oxidação. A acidez da sílica e da alumina é a propriedade mais importante desses óxidos em relação a sua atividade catalítica. Então, desenvolveram-se catalisadores binários de cobre e cobalto, que foram utilizados em reações de esterificação, pois esta é favorecida pelo ambiente reacional muito ácido.

O alvo do trabalho é examinar a eficiência dos catalisadores binários ou não de cobalto e de cobre em três proporções mássicas (1%, 5% e 10%) em relação ao suporte (sílica ou alumina) e verificar quais das condições apresentam maior rendimento. As reações foram monitoradas em CG/DIC.

Este trabalho também verifica a lixiviação de óxidos de cobre e óxidos de cobalto em três proporções (m/m) com relação ao suporte (1%, 5% e 10%) nessa mesma reação de esterificação. Os testes foram realizados em: 1) água, 2) etanol, 3) ácido acético, 4) acetato de etila e 5) a mistura de todos os solventes para simular as condições das reações. As alíquotas foram analisadas em espectrofotômetro UV/Vis nas faixas de 500 a 530 nm para o Co e 790 a 820 nm para o Cu.

3. METODOLOGIA

Apresenta-se as metodologias e técnicas para as sínteses dos catalisadores de óxidos mistos de cobre e cobalto suportados em sílica e/ou alumina e sua caracterização. Para avaliá-los foram feitas reações de esterificação de acetato de etila e investigada a lixiviação do metal suportado.

3.1. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados via impregnação em meio aquoso, colocando em um balão de 50 mL o nitrato de cobre trihidratado (Vetec) e acetato de cobalto (II) tetrahidratado (Vetec), acrescentadas a sílica ou a alumina e 30 mL de água. A mistura foi submetida à agitação e aquecimento (80°C) em banho de óleo até a evaporação da água. Depois de macerados, os sólidos foram deixados em estufa por 24h a 120°C, e em seguida, calcinados a 600°C/24h, utilizando um forno mufla da termolyne com rampa de aquecimento de aproximadamente 14°C/min.

As tabelas 2 e 3 apresentam as composições dos catalisadores mistos, com suas respectivas classificações.

Tabela 2 – Proporção mássica dos óxidos de cobre e cobalto suportados em Sílica.

Catalisador	Grupo	% CuO	% Co ₂ O ₃	% SiO ₂ (99)	% SiO ₂ (95)	% SiO ₂ (90)
1 S	1A	1	0	99		
	1B	5	0		95	
	1C	10	0			90
2 S	2A	0	1	99		
	2B	0	5		95	
	2C	0	10			90
3 S	3A	0,5	0,5	99		
	3B	2,5	2,5		95	
	3C	5,0	5,0			90
4 S	4A	0,2	0,8	99		
	4B	1,0	4,0		95	
	4C	2,0	8,0			90
5 S	5A	0,8	0,2	99		
	5B	4,0	1,0		95	
	5C	8,0	2,0			90
6 S	6A	0,4	0,6	99		
	6B	2,0	3,0		95	
	6C	4,0	6,0			90
7 S	7A	0,6	0,4	99		
	7B	3,0	2,0		95	
	7C	6,0	4,0			90

Tabela 3 – Proporção mássica dos óxidos de cobre e cobalto suportados em Alumina.

Catalisador	Grupo	% CuO	% Co ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃ (99)	% Al ₂ O ₃ (95)	% Al ₂ O ₃ (90)
1 A	8A	1	0	99		
	8B	5	0		95	
	8C	10	0			90
2 A	9A	0	1	99		
	9B	0	5		95	
	9C	0	10			90
3 A	10A	0,5	0,5	99		
	10B	2,5	2,5		95	
	10C	5,0	5,0			90
4 A	11A	0,2	0,8	99		
	11B	1,0	4,0		95	
	11C	2,0	8,0			90
5 A	12A	0,8	0,2	99		
	12B	4,0	1,0		95	
	12C	8,0	2,0			90
6 A	13A	0,4	0,6	99		
	13B	2,0	3,0		95	
	13C	4,0	6,0			90
7 A	14A	0,6	0,4	99		
	14B	3,0	2,0		95	
	14C	6,0	4,0			90

3.2. Caracterização dos Catalisadores

Na caracterização dos catalisadores utilizou-se as técnicas clássicas, como difratometria de raios X e espectroscopia no infravermelho.

3.2.1. Difração de raios X

As amostras foram analisadas utilizando um difratômetro de raios-X, Rigaku D/Max-2A/C, com radiação Cu K α = 1, 5418 Å, ângulo 2 θ variando de 2 a 60° e varredura de 1, 8°/min.

3.2.2. Infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS)

Os espectros das amostras com piridina adsorvida foram obtidos em condições ambiente, com 128 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ depois da extração do excesso de piridina. As análises foram feitas utilizando um espectrômetro Bruker Equinox 55. Antes das análises, as amostras foram colocadas em solução de piridina com ciclohexano (0,1mol/L), ficando em uma capela por 24h.

3.3. Reações de esterificação

As reações de esterificação foram processadas utilizando razão volumétrica de ácido acético/álcool de 2:1 em um balão de fundo redondo, adicionando ácido acético, 0,5 g de catalisador calcinado a 600°C, 1,0 g de sulfato de sódio anidro, 10 mL de etanol, 20 mL de ácido acético e 0,5 g de benzeno (padrão interno). Os sistemas permaneceram sob refluxo, sendo coletadas amostras nos períodos de 7h. As amostras foram quantificadas por CG/DIC e analisadas por CG/EM.

Antes da aplicação dos catalisadores confeccionados foram realizados testes (branco) com ácido sulfúrico, sílica, alumina, óxido de cobre e óxido de cobalto nas reações de esterificação nas mesmas proporções.

3.3.1. Testes catalíticos: Esterificação de ácido acético e etanol

A princípio a alteração nas concentrações de metal nos catalisadores (1, 5 e 10 %) e diversas as proporções de cobre e cobalto, assim como a mudança do suporte, devem alterar a acidez dos óxidos mistos suportados. Esta mudança da acidez deve ter influência direta na eficiência catalítica e para inferir sobre esta questão utilizou-se a reação teste de esterificação de ácido acético e etanol para a formação de acetato de etila.

3.3.2. Cromatografia

A cromatografia é um poderoso método de separação que encontra aplicação em todos os ramos da ciência. Na cromatografia gasosa (CG), a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica. A eluição é feita por fluxo de um gás inerte que atua como fase móvel. Ao contrário da maioria dos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analíto. Sua única função é transportar o analíto através da coluna.

Alíquotas de 0,5 µL das frações líquidas, filtradas, foram analisadas em um cromatógrafo a gás (Shimadzu - GC 17A), com detector FID, com coluna capilar de 25 m x 0,2 mm, OV-1. Também foram analisadas em um

cromatógrafo a gás (Shimadzu - GC 17A), acoplado a um espectrômetro de massas (Shimadzu - QP5050), com coluna capilar de 25 m x 0,2 mm, OV-1.

3.4. Lixiviação dos Catalisadores

A maioria dos catalisadores é preparada pelo método de impregnação do sal contendo o metal em um material de grande área superficial (suporte) que posteriormente sofre calcinação, onde ocorre a fixação de óxidos metálicos sobre a área do suporte. O metal pode fixar-se fracamente à matriz, ocorrendo assim, a lixiviação do metal para a fase líquida. Dessa forma, o catalisador pode não estar sendo eficiente para a reação ou se a eficiência estiver ocorrendo, pode estar associada a catálise homogênea do metal lixiviado e não totalmente devido a presença do catalisador heterogêneo.

Com o intuito de simular a lixiviação em condições reacionais (esterificação) foram preparadas soluções de acetato de cobalto e nitrato de cobre separadamente e em várias concentrações (5×10^{-3} mol/L até 1×10^{-1} mol/L) nos seguintes solventes: a) água; b) etanol; c) ácido acético; d) acetato de etila e e) mistura de todos solventes. As determinações das absorções foram feitas no espectrofotômetro UV/vis do tipo Genesys 10 UV a 515 e 814 nm.

Após as reações de esterificação, alíquotas reacionais foram submetidas a análise em espectroscopia UV/Vis nas faixas 500 a 530 nm para cobalto e 790 a 820 nm para cobre com o intuito de se detectar a presença dos metais em solução reacional e calcular a lixiviação.

3.4.1. Curva Analítica

Para as técnicas analíticas consideradas clássicas (ex.: gravimetria e volumetria), o resultado da determinação analítica provém da combinação de medidas de massas e/ou volumes e de considerações sobre a estequiometria dos processos químicos envolvidos. Já para as chamadas técnicas instrumentais, é preciso medir alguma propriedade físico-química da amostra, que possa ser correlacionada com a sua composição. A natureza da medida efetuada depende da técnica empregada, tal como a luz absorvida ou emitida

(métodos espectrofotométricos), a corrente, o potencial ou a resistência elétrica (métodos eletroanalíticos) e a área ou altura de picos cromatográficos (métodos cromatográficos), dentre outros.

Nas técnicas clássicas, a existência de relações matemáticas bem definidas entre as medidas e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada, provenientes da estequiometria das reações envolvidas, simplifica os cálculos. O mesmo não ocorre com as técnicas instrumentais. A correlação entre o sinal medido (luz absorvida ou emitida, corrente elétrica, área de pico cromatográfico, etc.) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada muito raramente é conhecida *a priori*. Na maior parte dos casos, a relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse deve ser determinada empiricamente a partir dos sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação linear do tipo:

$$Y = aX + b$$

Onde Y é o sinal medido (em nosso caso a absorbância) X a massa ou concentração da espécie a ser quantificada e a e b os coeficientes angular e linear da reta, respectivamente. Essas retas são conhecidas como **curvas analíticas**. Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medidas experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear (ou método dos mínimos quadrados). Além dos coeficientes de regressão a e b, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação r^2 (ou r). Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo da unidade, maior a precisão do conjunto de pontos experimentais, e, menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

Os pontos da curva analítica foram obtidos para o cobre na faixa de comprimento de onda de 790 a 820 nm e para o cobalto na faixa de 500 a 530 nm. As 7 soluções padrões de nitrato de cobre e as 7 soluções padrões de acetato de cobalto estavam nas seguintes concentrações: 0,1 mol/L, 0,08 mol/L, 0,05 mol/L, 0,04 mol/L, 0,03 mol/L, 0,03 mol/L, 0,01 mol/L e 0,005 mol/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aqui são descritos e discutidos os resultados obtidos com a síntese e caracterização dos óxidos mistos de cobre e cobalto suportados em sílica e em alumina em diversas proporções de metais no suporte bem como a aplicação destes catalisadores em uma reação de esterificação.

4.1. Caracterização dos Catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores empregou-se as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com refletância difusa (DRIFTS).

4.1.1. Difração de Raios -X

Na figura 9 são apresentados os padrões de raios-X do óxido de cobre (CuO) puro. Foram estudadas amostras contendo esse óxido suportado em sílica.

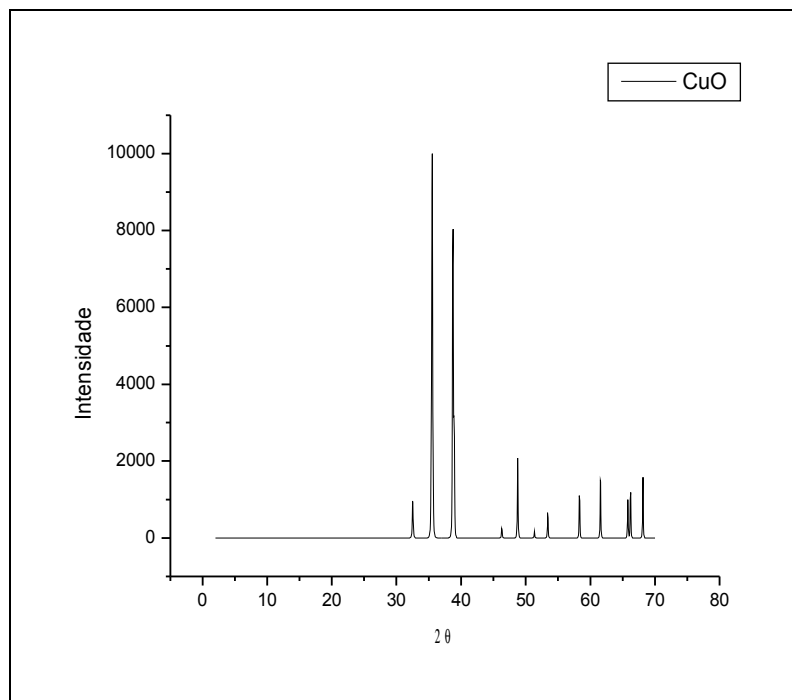


Figura 9. Difratogramas de raios-X das amostras de CuO puro

A Figura 10 mostra os difratogramas de raios-X das amostras de CuO/SiO_2 com teores 1, 5 e 10% em massa de CuO , calcinadas a 600°C . Para todas as composições estudadas os sinais referentes ao óxido de cobre são bem definidos em 2θ igual a 35° e 40° .

A amostra contendo 1% mostra um difratograma amorfo, evidenciando que com teor abaixo de 5% as partículas de CuO encontram-se bem dispersas na superfície da sílica.

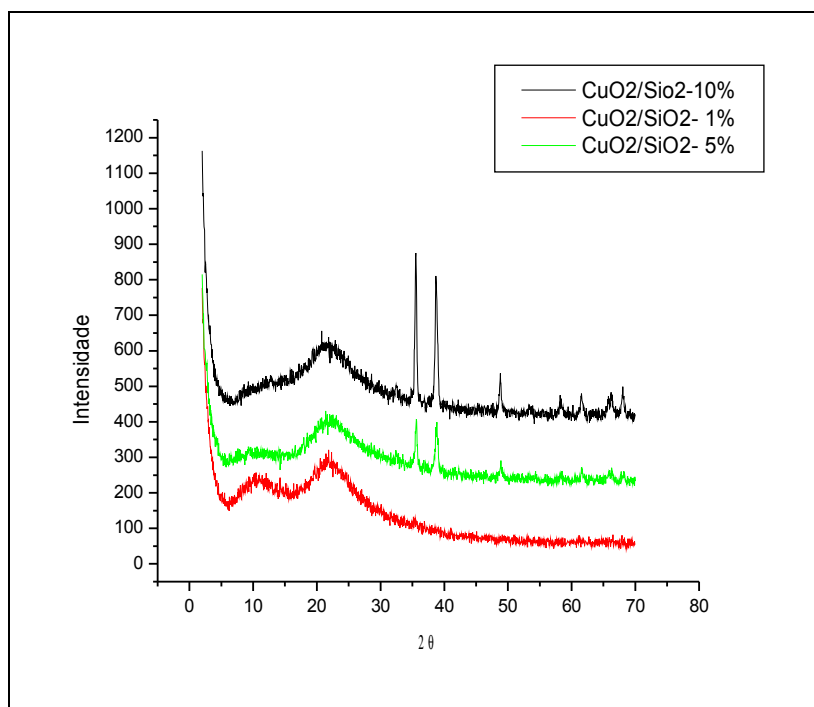


Figura 10. Difratogramas de raios-X das amostras de CuO/SiO_2 com teores de: (a) 1, (b) 5 e (c) 10% em massa de CuO , calcinadas a 600°C

Na figura 11 são mostrados os padrões de raios-X do óxido de cobalto (Co_3O_4) puro. Foram estudadas amostras contendo esse óxido suportado em sílica. As amostras de Co_3O_4 exibem reflexões em 2θ 19° , 21° , 37° , 39° e 45° .

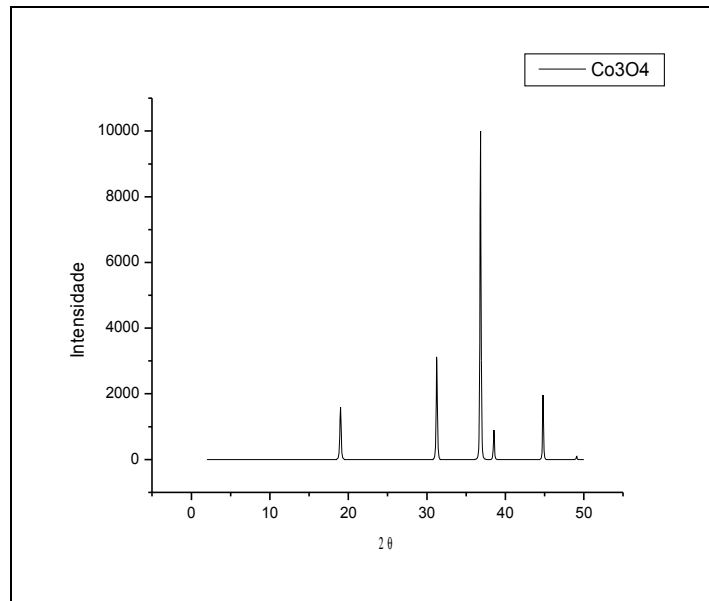


Figura 11. Difratomogramas de raios-X da amostras de Co_3O_4 puro

Na Figura 12 são mostrados os difratogramas da amostras de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ com teores 5 e 10% em massa de Co_3O_4 , calcinadas em $600\text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se observar que as amostras contendo Co_3O_4 suportado em sílica apresenta um difratograma amorfo, o que evidencia grande dispersão do óxido de cobalto na superfície da sílica.

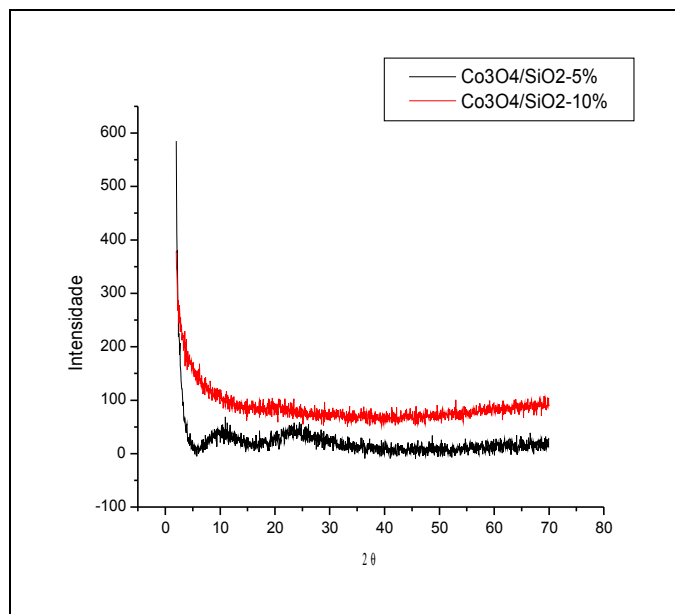


Figura 12. Difratomogramas da amostras de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ com teores (a) 5, (b) 10% em massa de Co_2O_3 , calcinadas em $600\text{ }^\circ\text{C}$

Na Figura 13 são mostrados os difratogramas das amostras de CuO/Co₃O₄/SiO₂ com teores 1, 5 e 10% em massa de CuO e Co₂O₃, calcinadas em 600°C. Pode-se observar que as amostras contendo 10% em massa de CuO/Co₃O₄ apresenta um padrão característico de fases de CuO, contendo picos de baixa intensidade nos ângulos 2θ igual a 35° e 40°. As amostras com teores de 1 e 5% mostram um padrão amorfo, o que evidencia grande dispersão dos óxidos de cobre e cobalto na superfície da sílica.

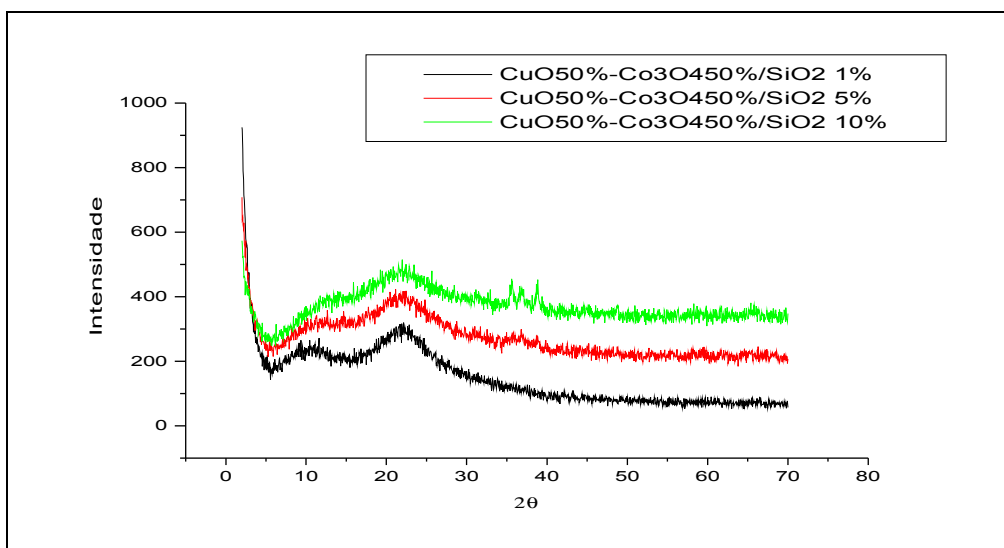


Figura 13. Difratogramas da amostras de CuO/Co₃O₄/SiO₂ com teores de (a) 1, (b) 5 e (c) 10% em massa de CuO e Co₃O₄, calcinadas em 600 °C.

4.1.2. DRIFTS de adsorção de piridina

A Figura 14 mostra o espectro de DRIFTS de uma amostra do catalisador contendo óxido de cobre suportados em sílica nas proporções 1, 5 e 10% em relação ao suporte, após adsorção da piridina. Observa-se a existência de bandas em ~1450, ~1500 e ~1600 cm⁻¹, os quais são associados a ligações entre os sítios ácidos de Lewis (referentes a presença do íon Cu²⁺) e a piridina.

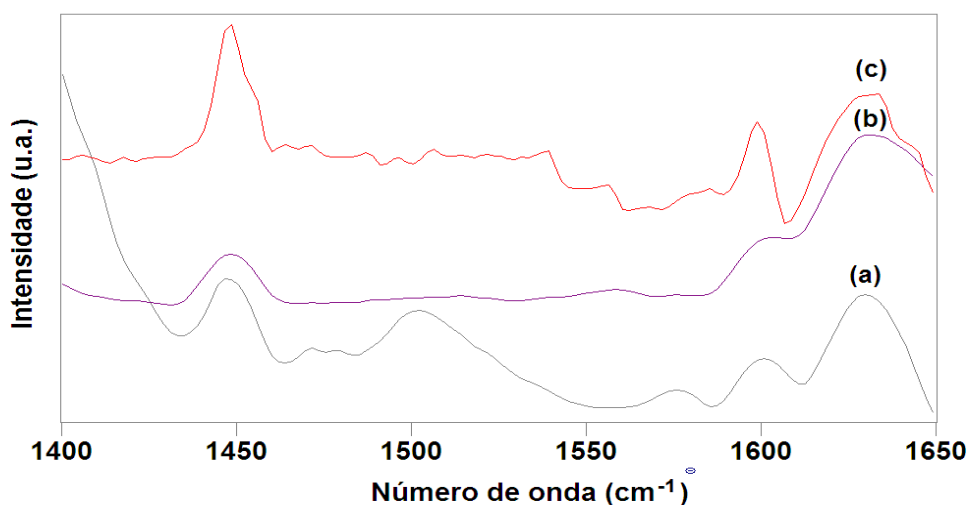


Figura 14. Espectros de DRIFTS dos catalisadores 1A, 1B 1C, após adsorção de piridina.

Também se observa na figura 15 comportamento similar ao da figura 14, com a existências de bandas em ~ 1450 , e ~ 1600 cm⁻¹, os quais também são associados a ligações entre aos sítios ácidos de Lewis e a piridina.

Nas amostras dos outros catalisadores, que não são apresentadas nas Figuras, também foi observada a existência destas três bandas.

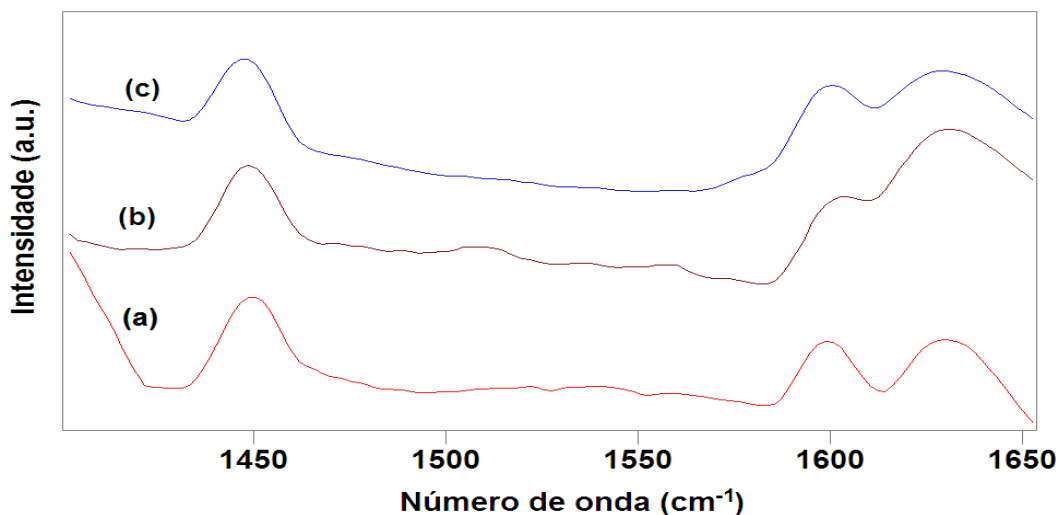


Figura 15. Espectros de DRIFTS dos catalisadores (a) 5A, (b) 5B e (c) 5C, após adsorção de piridina.

A Figura 16 apresenta o espectro de DRIFTS de uma amostra do catalisador contendo óxido de cobalto suportado em alumina nas proporções 1, 5 e 10% em relação ao suporte, após adsorção da piridina. Também se observa a existência de bandas em ~ 1450 , ~ 1500 e ~ 1600 cm^{-1} , os quais são associados a ligações entre os sítios ácidos de Lewis (referentes a presença do íon Al^{3+}) e a piridina.

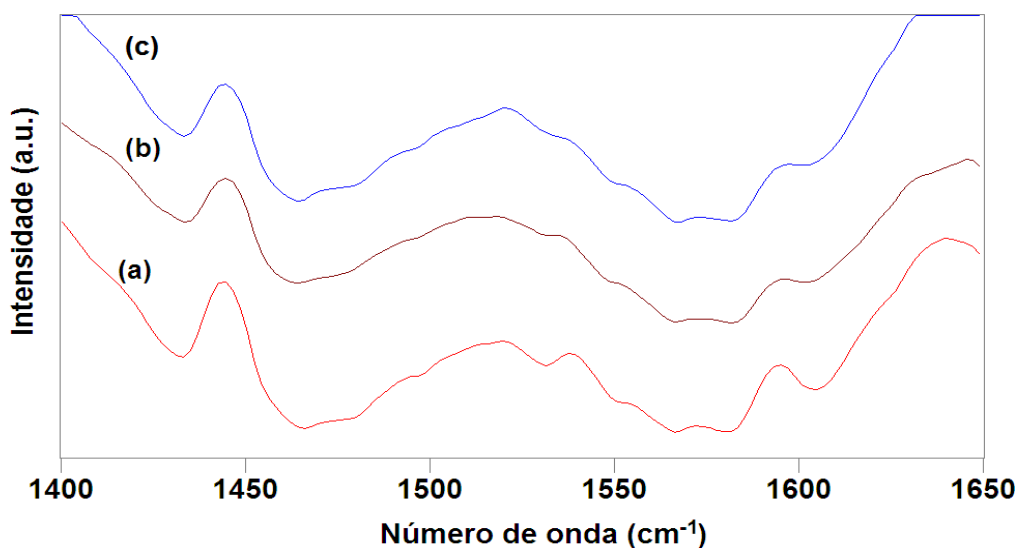


Figura 16. Espectros de DRIFTS dos catalisadores (a) 9A, (b) 9B e (c) 9C, após adsorção de piridina.

A Figura 17 mostra o espectro de DRIFTS do catalisador misto contendo 50 % de óxido de cobre e 50 % de óxido de cobalto suportados em alumina nas proporções 1, 5 e 10% em relação ao suporte, após adsorção da piridina. Também se observa a existência de bandas em ~ 1450 , ~ 1500 e ~ 1600 cm^{-1} , os quais são associados a ligações entre os sítios ácidos de Lewis e a piridina.

Nas amostras dos outros catalisadores, que não são apresentadas nas Figuras, também foi observada a existência destas três bandas.

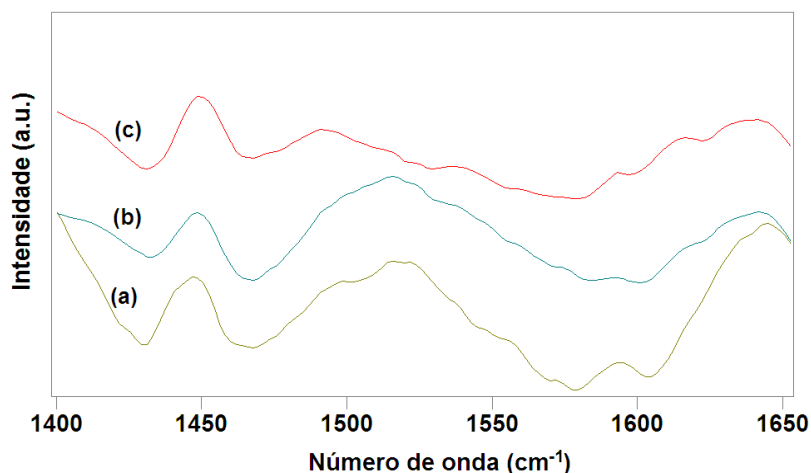


Figura 17. Espectros de DRIFTS dos catalisadores (a) 10A, (b) 10B e (c) 10C, após adsorção de piridina.

Na Figura 18 é mostrado o espectro de DRIFTS na região das hidroxilas, também, obtidos nas condições ambiente dos catalisadores suportados em sílica. Pode-se observar nos espectros a existência de OH provenientes dos grupos SiOH terminais da sílica, exibida pela banda em ~ 3740 cm⁻¹. Nota-se que com o aumento do teor de óxido suportado, tem-se um decréscimo na intensidade do pico do grupo OH, sugerindo interação entre os precursores com as hidroxilas da sílica.

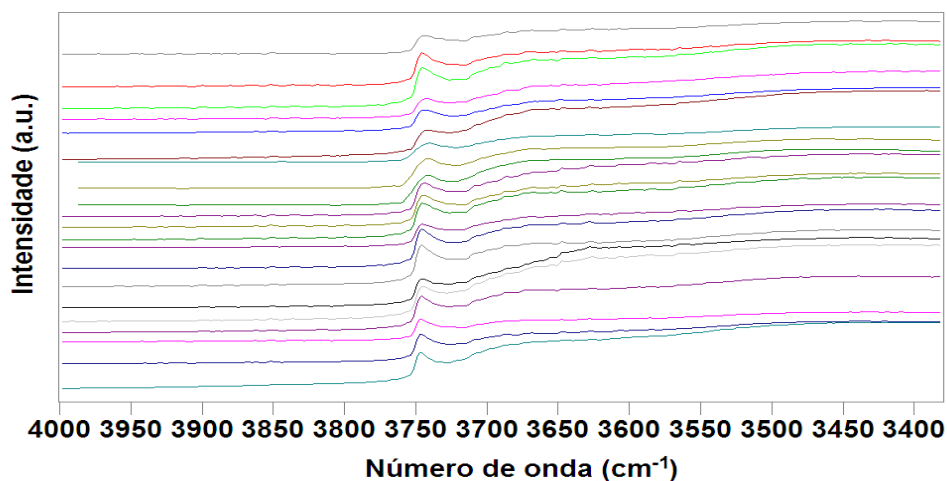


Figura 18. Espectros de DRIFTS da região das hidroxilas dos catalisadores 1A, B, C até 7 A, B, C, após adsorção de piridina (de baixo para cima)

Também na Figura 19 é mostrado o espectro de DRIFTS na região das hidroxilas obtidos nas condições ambiente para todos os óxidos suportados em alumina. Não observamos nesses espectros a existência de hidroxilas dos suportes com pico exibido pela banda em $\sim 3740\text{ cm}^{-1}$, o que implica na ausência de ácidos de Brønsted.

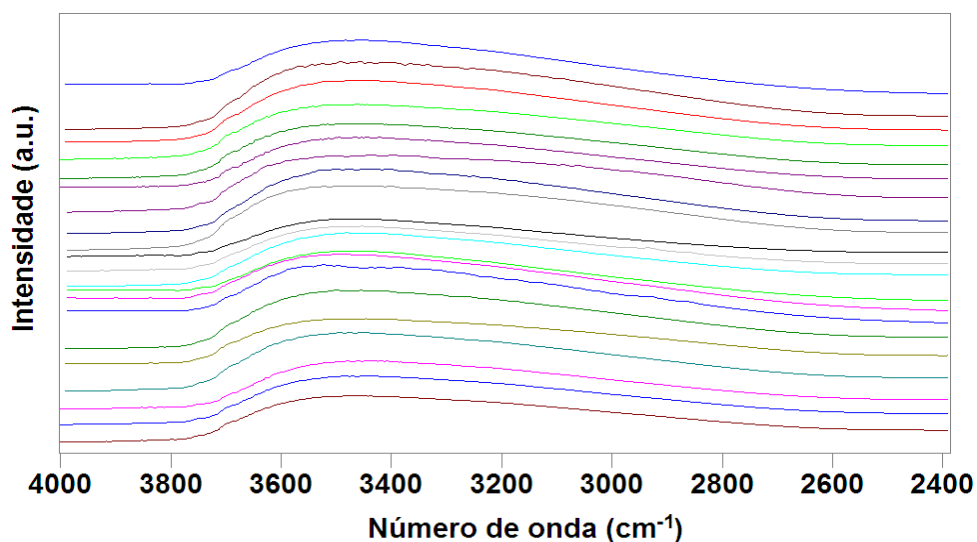


Figura 19. Espectros de DRIFTS da região das hidroxilas dos catalisadores 8A, B, C até 14 A, B, C, após adsorção de piridina (de baixo para cima)

4.2. Aplicação dos Catalisadores

Os catalisadores foram submetidos a reações de esterificação, que foram realizadas segundo o esquema da figura 20.

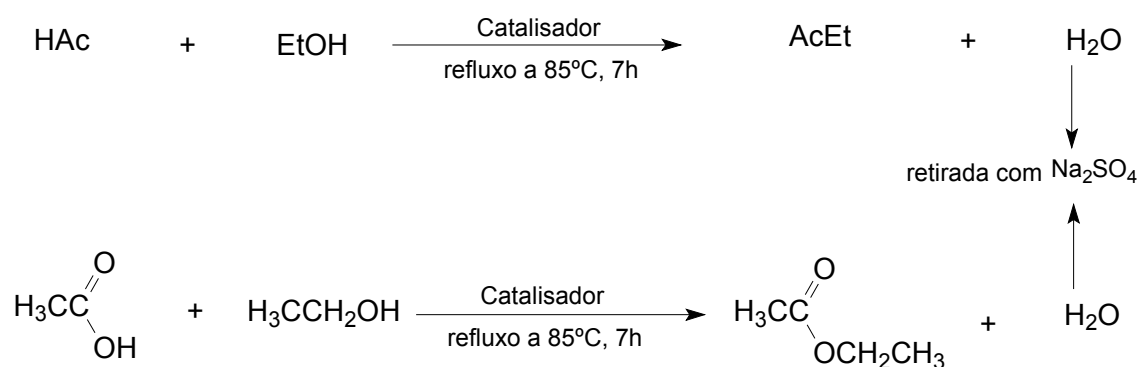


Figura 20. Esquema de reação de esterificação a que os catalisadores foram submetidos.

Os sistemas foram mantidos sob aquecimento (85°C), em agitação e em refluxo por 7 h. As soluções finais foram filtradas a vácuo para serem analisadas posteriormente por CG/DIC.

Os resultados dos testes (branco) com ácido sulfúrico, sílica, alumina, óxido de cobre e óxido de cobalto nas reações de esterificação encontram-se na tabela 4:

Tabela 4 – Resultados de conversão na reação em acetato de etila utilizando os brancos.

Catalisador	H ₂ SO ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	Co ₂ O ₃
% Conversão	~ 100	5,02	5,22	4,59	4,76

Estes resultados foram obtidos utilizando uma quantidade muito maior de catalisador, 0,5g de óxido puro, diferentemente da quantidade utilizada nos catalisadores suportados (1, 5 ou 10% de óxido suportado, ou seja: 0,005g, 0,025g ou 0,05g)

4.2.1. A proporção e concentração do metal na conversão

A tabela 5 apresenta as proporções dos metais cobre e cobalto para os catalisadores suportados em sílica e alumina.

Tabela 5 – Proporção de Cobre e Cobalto nos catalisadores preparados.

Catalisadores	1 e 8	4 e 11	6 e 13	3 e 10	7 e 14	5 e 12	2 e 9
Cu:Co	1:0	1:4	2:3	1:1	3:2	4:1	0:1
% Cu:Co	100:0	20:80	40:60	50:50	60:40	80:20	0:100

As tabelas 6, 7 e 8 apresentam os resultados de formação de acetato, em porcentagem, utilizando os catalisadores contendo 1, 5 e 10% de óxidos metálicos suportados em sílica respectivamente, denominados A, B e C.

Comparando os três catalisadores mistos, com diferentes concentrações mássicas perante a sílica, seus valores de conversão apresentaram eficiência semelhante quando utilizados os catalisadores puros neste mesmo suporte.

Tabela 6 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 1% de óxidos metálicos em relação a sílica.

Cu-Co/SiO ₂	1 ^a	4A	6A	3A	7A	5A	2A
Conversão	16,42	19,79	60,00	10,26	22,41	18,13	16,17

Tabela 7 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 5% de óxidos metálicos em relação a sílica.

Cu-Co/SiO₂	1B	4B	6B	3B	7B	5B	2B
Conversão	15,04	17,00	51,79	14,41	13,87	19,13	15,25

Tabela 8 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 10% de óxidos metálicos em relação a sílica.

Cu-Co/SiO₂	1C	4C	6C	3C	7C	5C	2C
Conversão	15,69	20,52	69,69	20,12	10,26	17,27	17,33

Os resultados apresentados de conversão quando se utilizam os catalisadores puros são muito semelhantes e com baixos valores quando comparados aos resultados apresentados pelos catalisadores mistos.

Analisando os resultados quando se utiliza os catalisadores mistos, observa-se que para a concentração de Cu muito pequena (20%) e a de Co é grande (80%), ocorre uma pequena melhora na eficiência da conversão em relação aos catalisadores puros. Aumentando um pouco mais a concentração de Cu (40%) e diminuindo um pouco a concentração de Co (60%), essa melhora já não é significativa, principalmente para os catalisadores com 5% e 10% dos óxidos mistos em relação ao suporte, que revelaram um resultado de conversão pior que os apresentados pelos catalisadores puros.

Quando a proporção Cu:Co torna-se a mesma (50%-50%) a eficiência da conversão diminui um pouco mais para o caso dos catalisadores com 1% e 5 % em relação ao suporte, que os resultados apresentados pelos catalisadores puros. Isso indica que para esses catalisadores específicos (3A e 3B), a não ser no caso do catalisador com 10 % de óxido metálico em relação ao suporte (3C), a minha eficiência não melhora quando se mistura os óxidos metálicos.

Aumentando um pouco mais a concentração de cobre (60%) e diminuindo pouco mais a concentração de cobalto (40%), observa-se que a eficiência da conversão melhora significativamente, sendo esse crescimento aumentado quando cresce a proporção do metal em relação ao suporte. Verifica-se nesse caso os melhores resultados de conversão apresentados pelos catalisadores mistos suportados em sílica.

Para os catalisadores mistos com a maior concentração de cobre (80%) e a menor concentração de cobalto (20%) a eficiência cai em relação aos catalisadores com proporção Cu:Co 60%:40%, mas ainda é melhor que para os catalisadores puros ou os mistos com proporção Cu:Co 20%:80%.

A figura 21 apresenta o gráfico contendo a conversão de todos os catalisadores mistos ou puros suportados em sílica. Ele mostra que os resultados são muito semelhantes para as três proporções mássicas nos catalisadores puros e mistos com proporção Cu:Co 80%:20%, 20%:80%. E que os melhores resultados de conversão são observados quando utilizados os catalisadores contendo os óxidos mistos com proporção Cu:Co 60%:40%.

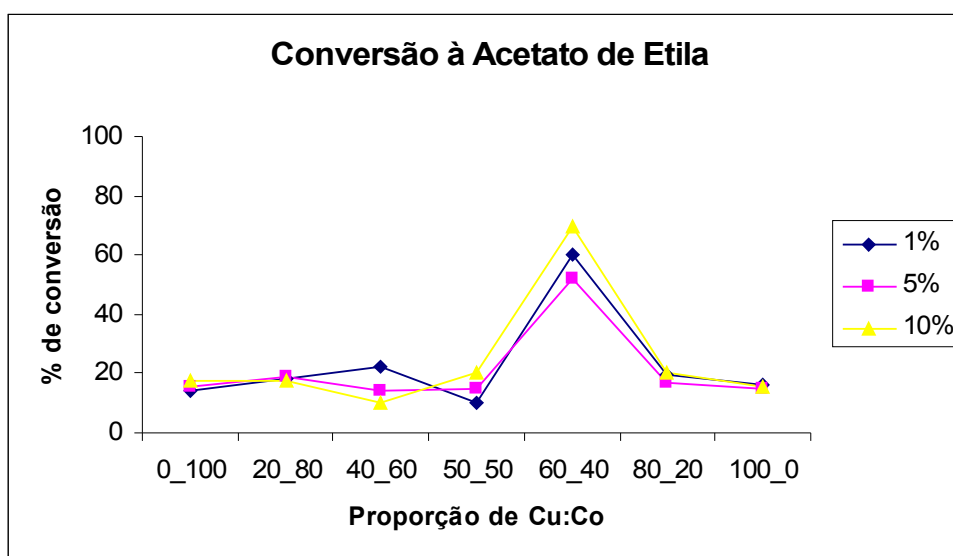


Figura 21. Porcentagem da conversão de Acetato de Etila versus Proporção de Co e Cu nos catalisadores suportados em sílica.

As tabelas 9, 10 e 11 apresentam os resultados de formação de acetato, em porcentagem, utilizando os catalisadores contendo 1, 5 e 10% de óxidos metálicos suportados em alumina respectivamente, denominados A, B e C.

Diferentemente dos resultados apresentados pelos catalisadores suportados em sílica, os óxidos puros de Cu ou de Co suportados em alumina apresentam dados diferentes de conversão.

Tabela 9 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 1% de óxidos metálicos em relação a alumina.

Cu-Co/SiO₂	8^a	11A	13A	10A	14A	12A	9A
Conversão	41,66	12,78	7,63	14,48	12,32	12,22	66,09

Tabela 10 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 5% de óxidos metálicos em relação a alumina.

Cu-Co/SiO₂	8B	11B	13B	10B	14B	12B	9B
Conversão	23,84	14,61	16,26	21,45	10,22	11,12	39,29

Tabela 11 – Conversão, em porcentagem, do etanol utilizando os catalisadores com 10% de óxidos metálicos em relação a alumina.

Cu-Co/SiO₂	8C	11C	13C	10C	14C	12C	9C
Conversão	26,41	12,32	11,66	11,90	9,67	10,63	47,15

Analizando os valores mostrados nas tabelas 9, 10 e 11, verifica-se que ao contrário dos resultados apresentados para os catalisadores puros ou mistos suportados em sílica, os melhores resultados de conversão destes catalisadores suportados em alumina são quando eles estão puros. Nestes casos a eficiência da conversão mostra-se bem mais alta que quando se tem os catalisadores mistos. Para os dois catalisadores, 100% de cobre e 100% de cobalto a conversão é melhor quando se tem a menor proporção (1%) do óxido metálico em relação ao suporte. Sendo ainda que a melhor conversão entre eles é observada quando se utiliza o catalisador com 100% de cobalto. Também é semelhante para eles que a eficiência cai quando se tem 5% do óxido metálico em relação ao suporte e torna-se um pouco maior quando diminui essa proporção (1%).

Observando os catalisadores mistos, verifica-se que diferentemente dos resultados apresentados para os catalisadores suportados em sílica, em que os melhores resultados de conversão aparecem quando se utiliza a proporção Cu:Co de 80%:20%, de 20%:80% e de 60%:40%, para os catalisadores suportados em alumina essas proporções são as que apresentam os piores resultados de conversão.

Conseqüentemente, os melhores resultados de conversão para os catalisadores suportados em alumina são justamente os piores resultados apresentados pelos catalisadores suportados em sílica, ou seja, os catalisadores com as proporções Cu:Co de 50%:50% e de 40%:60%.

A figura 22 apresenta o gráfico contendo a conversão de todos os catalisadores mistos ou puros suportados em alumina. Ela mostra que os resultados são muito semelhantes para as três proporções mássicas dos catalisadores mistos com proporções Cu:Co de 20%:80%, de 80%:20% e de 60%:40% e que ocorre uma melhora para os catalisadores com 5% dos óxidos mistos em relação ao suporte com as proporções Cu:Co de 50%:50% e de 40%:60%. Mostra ainda que os melhores resultados de conversão são apresentados pelos catalisadores puros, resultado esse diferente do apresentado pelos catalisadores suportados em sílica, onde os piores resultados são os Cu:Co de 20%:80%, de 80%:20% e de 60%:40% apresentados pelos catalisadores puros.

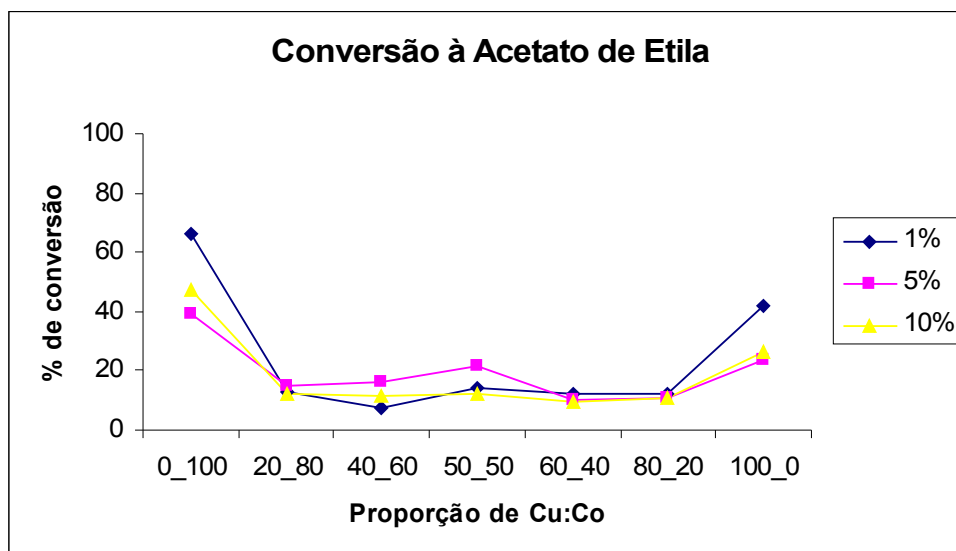


Figura 22. Porcentagem da conversão de Acetato de Etila versus Proporção de Co e Cu suportados em alumina.

Comparando todos os valores de conversão obtidos pelos catalisadores mistos ou puros suportados verifica-se um melhor resultado que os apresentados pelos testes brancos (em SiO_2 , Al_2O_3 , CuO e Co_2O_3). Somente não alcança os valores apresentados quando se utiliza o catalisador utilizado industrialmente, ácido sulfúrico.

4.2.2. O suporte e a concentração do metal na conversão

A tabela 12 compara os dados de conversão do etanol quando utilizados os catalisadores com as três proporções mássicas com 100% de cobre em sílica (catalisadores 1) e em alumina (catalisador 8).

Tabela 12 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (1 e 8) com suportados em sílica e alumina.

Catalisador	Conversão do etanol (%)	Catalisador	Conversão do etanol (%)
1A	16,42	8A	41,66
1B	15,04	8B	23,84
1C	15,69	8C	26,41

A conversão apresentou-se muito melhor quando utilizado o catalisador suportado em alumina. A maior eficiência foi detectada tanto para os catalisadores suportados em sílica quanto os suportados em alumina, quando a reação processa-se com os catalisadores com 1% de óxido de cobre suportado. Sendo que entre esses dois catalisadores o melhor resultado é observado para o catalisador suportado em alumina.

Para os catalisadores 2 e 9, com 100% de óxido de cobalto, suportados em sílica e alumina respectivamente, a conversão também se demonstrou melhor utilizando o segundo suporte (tabela 13).

Tabela 13 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (2 e 9) com suportados em sílica e alumina.

Catalisador	Conversão do etanol (%)	Catalisador	Conversão do etanol (%)
2A	16,17	9A	66,09
2B	15,25	9B	39,29
2C	17,33	9C	47,15

Para os catalisadores suportados em sílica a conversão praticamente é a mesma, enquanto que para os catalisadores suportados em alumina a melhor conversão ocorreu também para o catalisador com 1% de óxido de cobalto suportado.

Desta forma, os melhores resultados para os catalisadores puros suportados em sílica ou alumina são os com 1% do óxido metálico em relação ao suporte.

Na tabela 14, começamos a análise dos óxidos mistos de CuO/Co₂O₃ 50%-50% em sílica e alumina.

Tabela 14 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (3 e 10) com suportados em sílica e alumina.

Catalisador	Conversão do etanol (%)	Catalisador	Conversão do etanol (%)
3A	10,26	10A	14,48
3B	14,41	10B	21,45
3C	20,12	10C	11,90

Neste caso, a conversão mostra-se bastante parecida sendo que os resultados para os catalisadores suportados em sílica são crescentes à medida que aumenta a proporção destes óxidos em relação ao suporte e para os catalisadores suportados em alumina o melhor resultado é quando utiliza-se o catalisador com 5% de óxido metálico em relação ao suporte.

Na tabela 15, observamos os valores de conversão do álcool utilizando os óxidos mistos de CuO/Co₂O₃ nas proporções 80%-20% em sílica e alumina.

Tabela 15 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (4 e 11) com suportados em sílica e alumina.

Catalisador	Conversão do etanol (%)	Catalisador	Conversão do etanol (%)
4A	19,79	11A	12,78
4B	17,00	11B	14,61
4C	20,52	11C	12,32

Os melhores valores são os apresentados pelos catalisadores suportados em sílica. Isso indica que quando a quantidade de cobre é alta em relação ao cobalto, os melhores resultados acontecem quando estes estão suportados em sílica.

Tabela 16 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (5 e 12) com suportados em sílica e alumina.

Catalisador	Conversão do etanol (%)	Catalisador	Conversão do etanol (%)
5A	18,13	12A	12,22
5B	19,13	12B	11,12
5C	17,27	12C	10,63

Novamente, as conversões utilizando catalisadores suportados em sílica mostraram-se melhores (tabela 16) utilizando os óxidos mistos de $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ nas proporções 20%-80% em sílica e alumina. Para os dois tipos, 5 e 12, a conversão foi quase que decrescente, onde o pior resultado acontece para os catalisadores com 10% de óxidos metálicos em relação a sílica ou alumina.

Esses valores são pouco menores que os apresentados pelos catalisadores com a proporção Cu:Co 80%:20% tanto em sílica quanto em alumina, mostrando que o aumento do Cu e diminuição do Co na mistura dos óxidos provoca um aumento na conversão, ou seja, é mais eficiente o catalisador suportado em sílica e com maior concentração de Cu do que Co.

De acordo com os valores apresentados na tabela 17, os catalisadores suportados em sílica novamente apresentaram melhores resultados de formação de acetato.

Tabela 17 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (6 e 13) com suportados em sílica e alumina.

Catalisador	Conversão do etanol (%)	Catalisador	Conversão do etanol (%)
6A	60,00	13A	7,63
6B	51,79	13B	16,26
6C	69,69	13C	11,66

Para esse catalisador com melhores valores de conversão suportados em sílica, observa-se que o melhor resultado acontece quando utiliza-se o catalisador com maior concentração de óxido metálico (10%) em relação ao suporte.

As conversões utilizando catalisadores suportados em sílica mostraram-se, novamente, melhores (tabela 18) utilizando os óxidos mistos de $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ nas proporções 40%-60% em sílica e alumina. Para os dois tipos a melhor conversão aconteceu com os catalisadores com a menor proporção mássica (1%) de óxido metálico em relação ao suporte.

Tabela 18 – Comparação da conversão, em porcentagem, do etanol utilizando catalisadores semelhantes (7 e 14) com suportados em sílica e alumina.

Catalisador	Conversão do etanol (%)	Catalisador	Conversão do etanol (%)
7A	22,41	14A	12,32
7B	13,87	14B	10,22
7C	10,26	14C	9,67

Para os catalisadores mistos observa-se que as melhores conversões ocorrem quando estes são suportados em sílica. Essa melhor conversão pode estar associada á maior acidez apresentada por esse suporte, que deve estar sendo intensificada com a adição dos óxidos mistos. Segundo os resultados mostrados nos espectros de DRIFTS realizados com absorção de piridina, os catalisadores suportados em sílica apresentaram ligações entre os sítios ácidos de Lewis e a piridina enquanto que os catalisadores suportados em alumina apresentaram sítios ácidos de Lewis, mas ausência dos sítios ácidos de Brønsted (ausência de hidroxilas).

Os melhores valores de conversão utilizando os catalisadores suportados em alumina verifica-se nos óxidos puros e esse resultado pode estar correlacionado a muito menor lixiviação dos metais cobre e cobalto neste suporte. Para dirimir esta questão, foi estudada a lixiviação do mesmo.

4.3. Lixiviação

Pela apresentação dos testes iniciais e visando deslocar o equilíbrio da reação de esterificação para os produtos, foi reduzida a quantidade de ácido utilizado neste experimento. Mesmo assim, foi feita uma análise de saída de metal de cada catalisador do seu respectivo suporte durante a reação. A figura 23 esquematiza essa saída de metal do suporte.

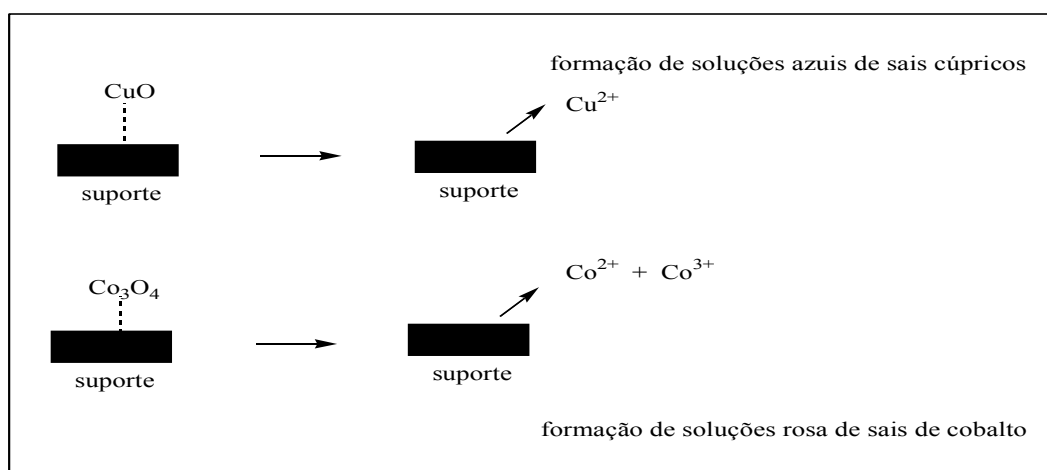


Figura 23. Esquema de saída de íons Cu e Co do suporte durante a reação.

Os testes foram inicialmente realizados utilizando os catalisadores separadamente em (1) água, (2) etanol, (3) ácido acético, (4) acetato de etila e (5) mistura de todos os solventes. Verificou-se que a presença de cor (indicativo da saída do metal do suporte para a solução) era exibida quando o catalisador (submetido às mesmas condições físicas da reação de esterificação) reagia somente com o álcool ou solução de álcool e ácido acético.

4.3.1. Curvas Analíticas

Durante a preparação dos catalisadores ocorre a fixação de óxidos metálicos sobre a superfície do suporte. O metal pode fixar-se fracamente à matriz, ocorrendo assim, a lixiviação deste para a fase líquida. Para determinar a lixiviação destes metais foram construídas curvas analíticas.

A figura 24 apresenta o gráfico da curva analítica para obtenção da concentração de cobre. Relaciona a absorbância média a 815 nm (máximo) para solução de Cu^{+2} versus a concentração de $[\text{Cu}^{+2}]$ de 0,01 até 0,1 mol/L.

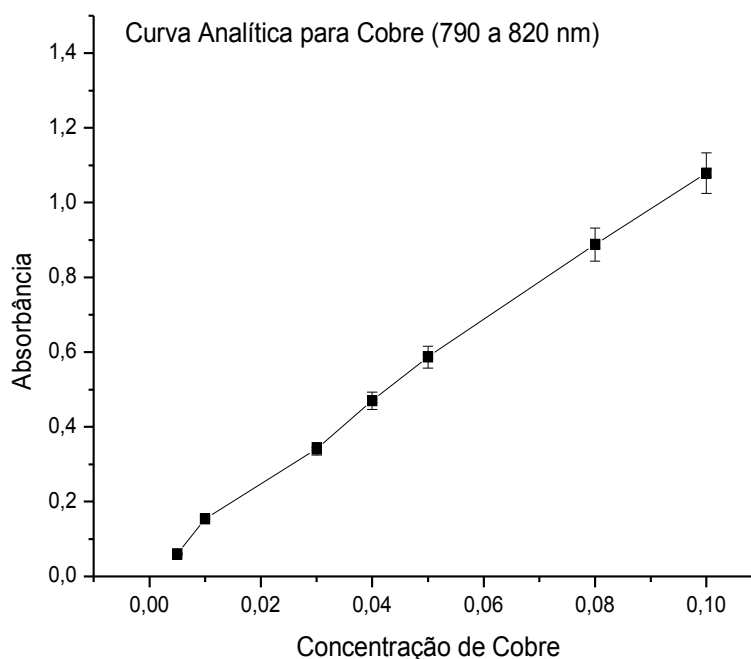


Figura 24. Gráfico da curva analítica para obtenção da concentração de Cu.

$$[\text{Cu}] = \frac{\text{Abs} - 0,0331}{10,677} \quad \text{Equação 1}$$

A equação 1 é a relação matemática que relaciona o sinal medido (absorbância) e a concentração de cobre na solução obtida pela regressão linear dos pontos da curva da figura 24. O coeficiente de correlação linear é igual a 0,9976.

A figura 25 apresenta o gráfico da curva analítica para obtenção da concentração de cobalto. Relaciona a absorbância média a 520 nm (máximo) para solução de Co^{+2} versus a concentração de $[\text{Co}^{+2}]$ de 0,01 até 0,1 mol/L.

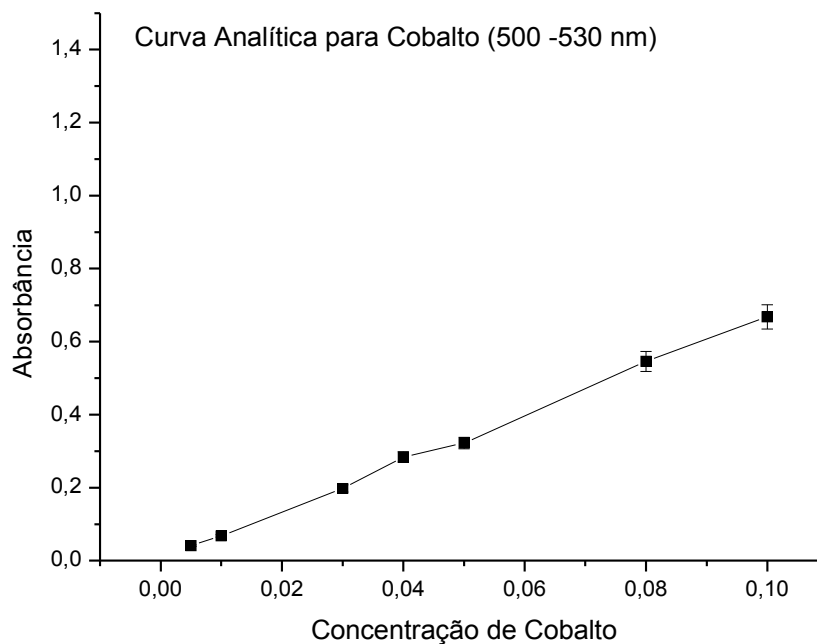


Figura 25. Gráfico da curva analítica para obtenção da concentração de Co.

$$[\text{Co}] = \frac{\text{Abs} - 0,036}{6,6735} \quad \text{Equação 2}$$

A equação 2 é a relação matemática que relaciona o sinal medido (absorbância) e a concentração de cobalto na solução obtida pela regressão

linear dos pontos da curva da figura 25. O coeficiente de correlação linear é igual a 0,9983.

A partir das equações 1 e 2 é possível obter a concentração de cobre e cobalto nas soluções reacionais e correlacioná-las diretamente com a perda do metal nos catalisadores utilizados (lixiviação).

4.3.2. Relação entre proporção do óxido metálico e a lixiviação

Os catalisadores preparados pelo método de impregnação foram suportados em sílica e/ou alumina em três proporções mássicas de óxidos metálicos; 1%, 5% e 10%. A seguir são apresentados os resultados da lixiviação dos metais destes catalisadores.

Na tabela 19 estão os resultados da perda de metal (cobre) dos catalisadores suportados em sílica. A figura 26 permite a melhor visualização dos resultados da tabela 19

Tabela 19 – Valores de cobre lixiviado em sílica nas três proporções mássicas dos catalisadores.

Cu_Co	1 % de Cu	5 % de Cu	10 % de Cu
0_100	***	***	***
20_80	14,88	13,47	22,49
40_60	3,07	29,90	58,43
50_50	22,63	39,92	62,77
60_40	33,69	63,16	65,11
80_20	33,78	60,69	47,37
100_0	39,40	36,99	15,45

Na tabela 20 estão os resultados da perda de metal (cobalto) dos catalisadores suportados em sílica.

Tabela 20 – Valores de cobalto lixiviado em sílica nas três proporções mássicas dos catalisadores.

Cu_Co	1 % de Co	5 % de Co	10 % de Co
0_100	2,70	4,68	14,84
20_80	4,15	3,23	2,30
40_60	0,00	0,23	2,31
50_50	14,80	9,88	5,87
60_40	1,72	4,86	4,40
80_20	0,00	13,10	10,21
100_0	***	***	***

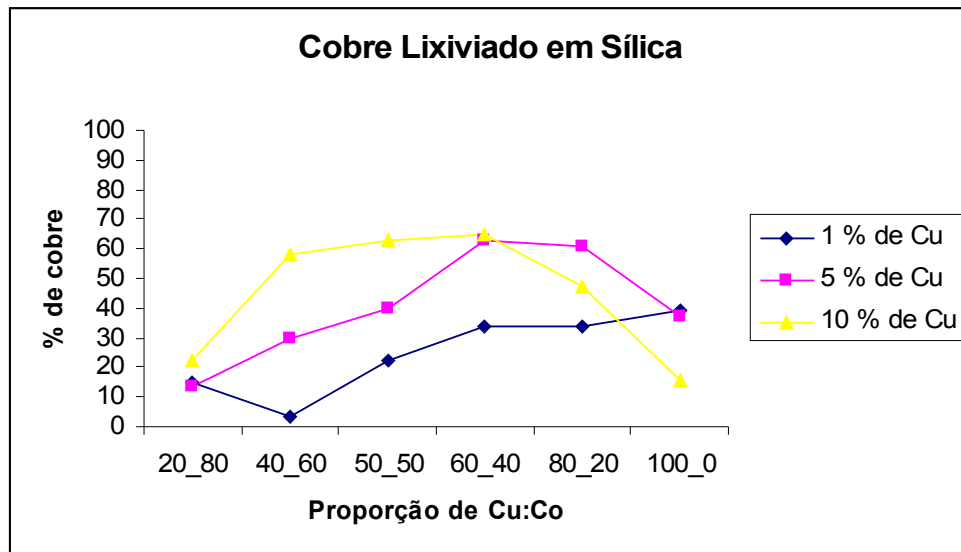


Figura 26. Gráfico representativo da lixiviação de Cu nos catalisadores (1, 5 e 10%) suportados em sílica.

A figura 27 permite a melhor visualização dos resultados da tabela 20.

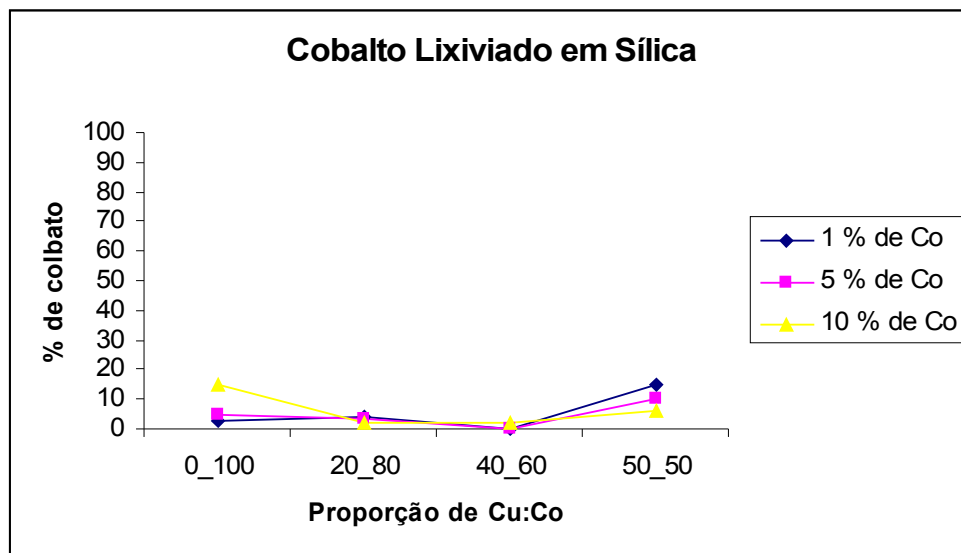


Figura 27. Gráfico representativo da lixiviação de Co nos catalisadores (1, 5 e 10%) suportados em sílica.

Observa-se a maior perda de metal com as maiores proporções de óxido metálico atingindo o máximo, veja a tabela 19 e a figura 26 que a lixiviação dos

catalisadores mistos é maior quando se tem os óxidos na proporção Cu:Co de 60%:40%. Entre as três proporções de óxidos a melhor fixação acontece para os catalisadores com 1% dos óxidos metálicos em relação ao suporte.

Observando as fixações do cobalto em sílica (tabela 20 e figura 27) podemos verificar que ela é muito mais efetiva do que para o cobre, alcançando, em alguns casos, valores de cerca de 100%. Os maiores valores de lixiviação ocorrem para os catalisadores contendo os óxidos puros. E a melhor fixação acontece para os catalisadores com a proporção Cu:Co 40%:60%

Na tabela 21 estão os resultados da perda de metal (cobre) dos catalisadores suportados em alumina.

Tabela 21 – Valores de cobre lixiviado em alumina nas três proporções mássicas dos catalisadores.

Cu_Co	1 % de Cu	5 % de Cu	10 % de Cu
0_100	***	***	***
20_80	1,37	15,51	20,32
40_60	24,73	24,49	23,78
50_50	10,53	25,39	29,29
60_40	11,25	14,02	15,30
80_20	9,74	11,82	13,04
100_0	21,67	24,43	19,75

A figura 28 permite a melhor visualização dos resultados da tabela 21.

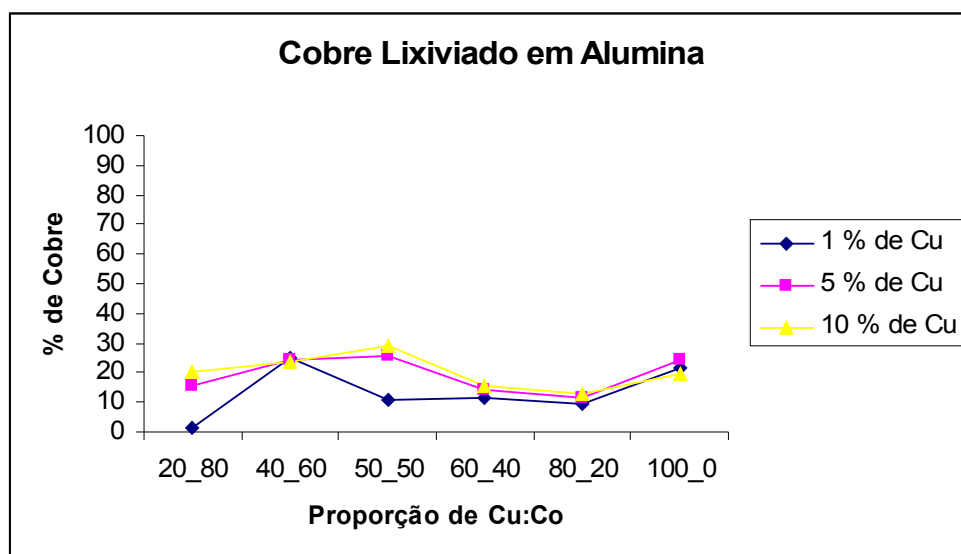


Figura 28. Gráfico representativo da lixiviação de Cu nos catalisadores (1, 5 e 10%) suportados em alumina.

Na tabela 22 estão os resultados da perda de metal (cobalto) dos catalisadores suportados em alumina.

Tabela 22 – Valores de cobalto lixiviado em alumina nas três proporções mássicas dos catalisadores.

Cu_Co	1 % de Co	5 % de Co	10 % de Co
0_100	0,95	1,19	1,75
20_80	0,00	0,55	0,00
40_60	0,00	0,73	0,00
50_50	0,00	0,00	1,41
60_40	0,00	0,00	0,00
80_20	0,00	0,00	0,55
100_0	***	***	***

A figura 29 permite a melhor visualização dos resultados da tabela 22.

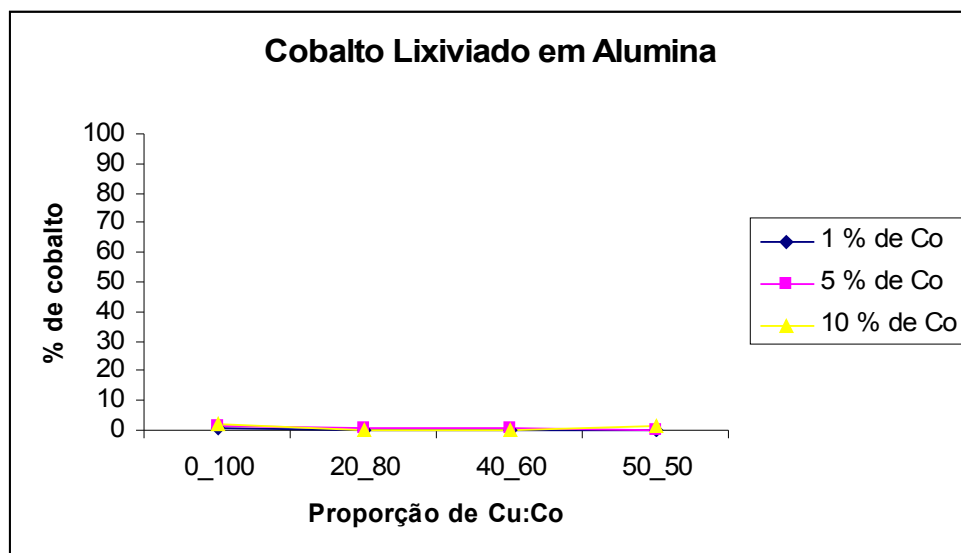


Figura 29. Gráfico representativo da lixiviação de Co nos catalisadores (1, 5 e 10%) suportados em alumina.

A lixiviação quase não ocorre para o cobalto suportado em alumina (tabela 22 e figura 29). Para os catalisadores suportados em alumina a fixação tanto do cobre quanto do cobalto apresenta-se melhor que a verificada nos catalisadores suportados em sílica (compare as tabelas 19, 20, 21 e 22 e as figuras 26, 27, 28 e 29).

Para os catalisadores suportados em alumina se verifica que a menor concentração metálica implica em melhor fixação ao suporte.

A maior lixiviação é verificada nos catalisadores suportados em sílica, que pode estar associada à presença de hidroxilas ao suporte, verificados pela análise dos espectros dos DRIFTS. A impregnação dos óxidos metálicos seria mais eficiente se os prótons das hidroxilas fosse, totalmente neutralizados.

Isso pode ser verificado na própria alumina, que não apresentou as hidroxilas pela análise dos espectros de DRIFTS. Seus testes apresentaram lixiviação quase insignificante quando comparado aos testes realizados com a sílica.

4.3.3. Influência da lixiviação na conversão

Foi observado nos resultados de conversão do álcool que os catalisadores com a maior concentração do cobre e a menor concentração de cobalto nos óxidos mistos 4 (A, B e C) e 6 (A, B e C) suportados em sílica apresentaram os melhores resultados de conversão.

A princípio a boa conversão do álcool em acetato pelo catalisador poderia estar associada aos metais expulsos do suporte durante a reação, neste caso teríamos uma parte de reação ocorrendo como catálise homogênea. Mas se o resultado da conversão se explicasse somente pela mudança da catálise heterogênea para homogênea causada pela lixiviação, o catalisador com maior lixiviação deveria levar ao melhor resultado de conversão. Assim, dentre os catalisadores suportados em sílica com razão mássica de 1% o catalisador com 100% de óxido de cobre deveria apresentar a maior conversão. Observa-se na figura 30 que a maior conversão é obtida com a proporção óxidos de Cu:Co de 60%:40%, porém este não é o catalisador que apresenta a maior lixiviação.

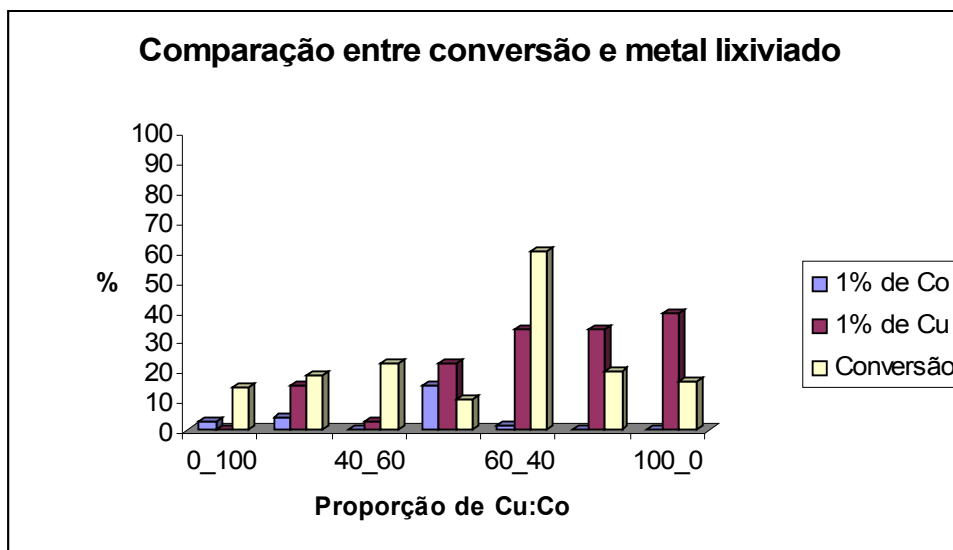


Figura 30. Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 1% suportados em sílica.

Para os catalisadores com proporção mássica 5%, suportados em sílica, a lixiviação dos metais foi maior (figura 31), inclusive para o cobalto, pouco lixiviado nos catalisadores com proporção mássica de 1% em relação ao suporte. Neste caso a maior conversão ainda é para o catalisador com proporção de óxidos metálicos de 60%:40% que também tem o maior valor de lixiviação de cobre. Contudo, catalisadores com valores de lixiviação para cobre em taxas muito diferentes têm valores de conversão muito próximos.

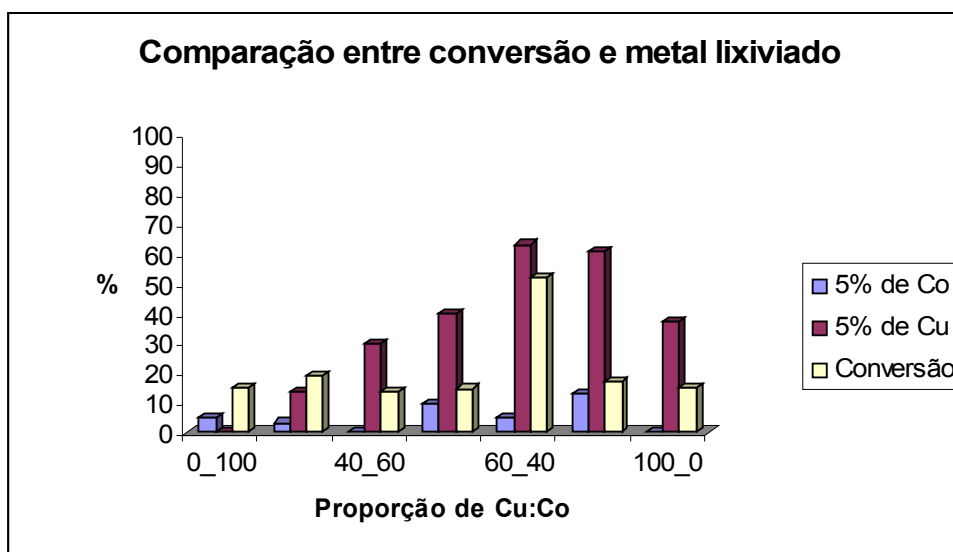


Figura 31. Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 5% suportados em sílica.

Como esperado nos catalisadores com proporção mássica 10% a lixiviação dos metais foi maior ainda (figura 32), e agora um pouco mais significativa para o cobalto, menos lixiviado nos catalisadores com proporção mássica de 1% e 5% em relação ao suporte. Novamente a maior conversão é para o catalisador com proporção de óxidos metálicos de 60%:40% que também tem o maior valor de lixiviação de cobre. Observando-se que os catalisadores com valores de lixiviação para cobre e/ou cobalto em taxas muito diferentes têm valores de conversão muito próximos em torno de 20%. Demonstrando não haver uma correlação direta entre a lixiviação dos óxidos de cobre e/ou cobalto e os resultados da conversão de etanol a acetato de etila.

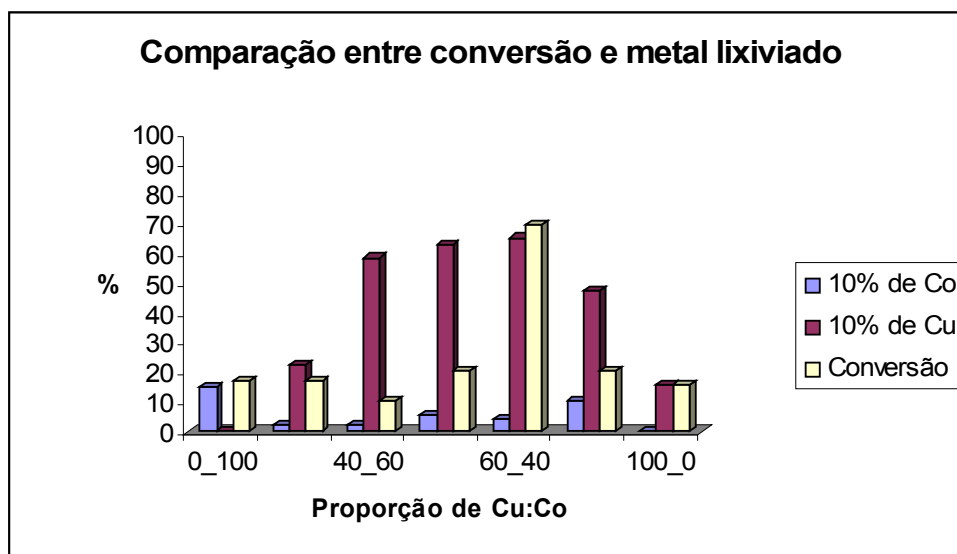


Figura 32. Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 10% suportados em sílica.

Observa-se que a lixiviação do cobre é muito maior do que a de cobalto. E que comparando as três diferentes proporções mássicas dos catalisadores à lixiviação esta será maior à medida que essa proporção aumenta.

Para os catalisadores suportados em alumina a lixiviação dos metais é muito menor (figuras 33, 34 e 35) do que a apresentada pelos catalisadores suportados em sílica. Nesses catalisadores suportados em alumina, a lixiviação do cobre apresenta-se maior, mas não demonstra muita diferença quando comparadas as diferentes proporções mássicas em relação ao suporte.

A figura 33 demonstra que o melhor resultado de conversão é obtido para o catalisador com óxido de cobalto puro (100%), sem nenhuma lixiviação. Para o catalisador com óxido de cobre puro se observa uma boa conversão, mas o mesmo apresenta aproximadamente 26% de lixiviação.

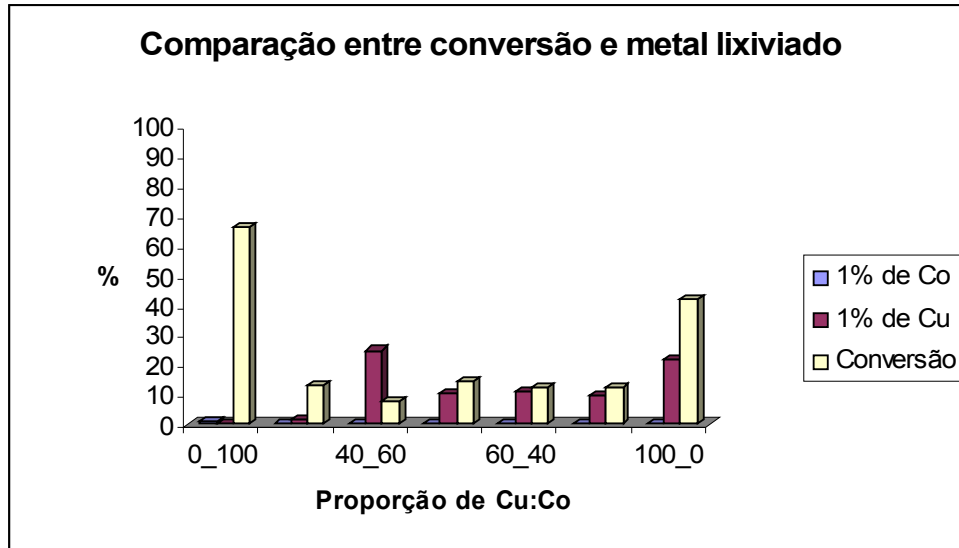


Figura 33. Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 1% suportados em alumina.

A figura 34 apresenta os resultados para os catalisadores à 5% suportados em alumina.

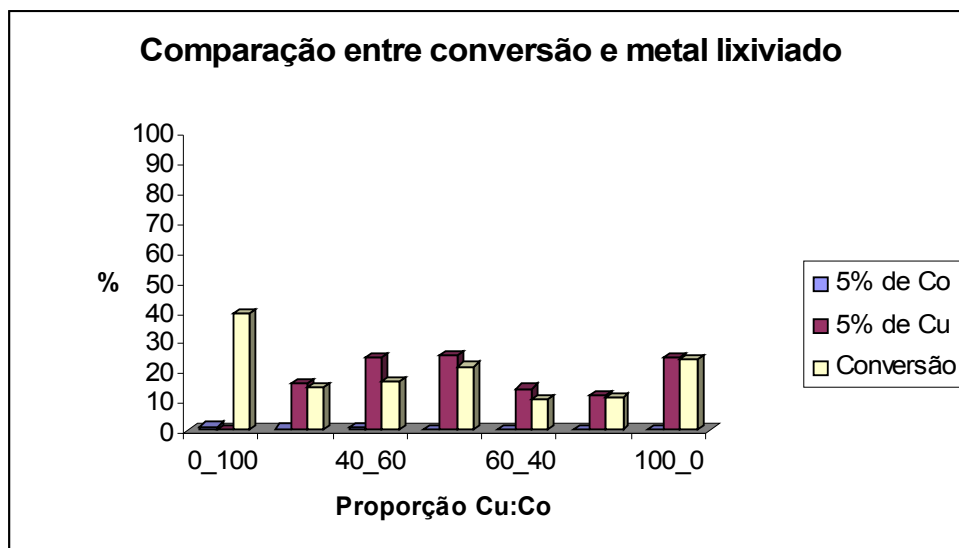


Figura 34. . Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 5% suportados em alumina.

Os resultados apresentados nas figuras 34 e 35 apontam que novamente melhores resultados de conversão são obtidos para os catalisadores de óxido de cobalto puro, onde não ocorre lixiviação.

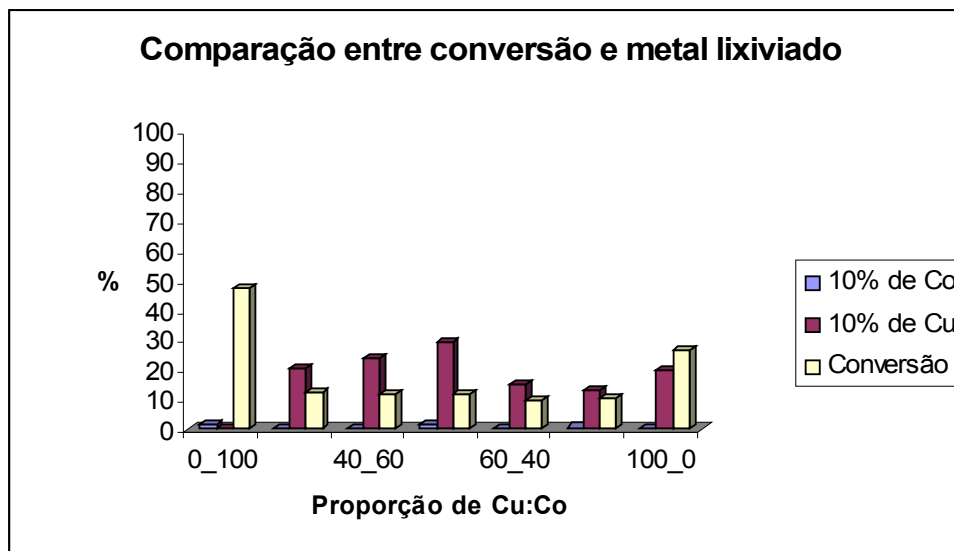


Figura 35. . Comparação da lixiviação de Cobre e Cobalto e conversão do etanol dos catalisadores a 10% suportados em alumina.

Deve-se observar que os resultados de conversão do álcool, utilizando os catalisadores suportados em alumina, são pouco menores que os apresentados pelos catalisadores usando sílica e que a lixiviação é maior para estes. Isto implica que a maior conversão associada aos catalisadores suportados em sílica pode estar relacionada a uma reação catalítica homogênea mais eficiente que a heterogênea.

A maior lixiviação é verificada nos catalisadores suportados em sílica, que pode estar associada à presença de hidroxilas ao suporte, verificados pela análise dos espectros dos DRIFTS. A impregnação dos óxidos metálicos seria mais eficiente se os prótons das hidroxilas fossem completamente neutralizadas.

Isso pode ser verificado na própria alumina, que não apresentou as hidroxilas pela análise dos espectros de DRIFTS. Seus testes apresentaram lixiviação quase insignificante quando comparado aos testes realizados com a sílica.

Parece plausível correlacionar a melhor conversão do álcool a acetato de etila com a lixiviação dos metais, ou seja, quanto mais homogênea a catálise mais eficiente. Também é possível correlacionar e comprovar a fixação do óxido metálico ao suporte com suas características, melhor fixação em alumina do que em sílica. Observou-se que os catalisadores suportados em sílica apresentam maior conversão. Desta maneira o raciocínio estaria fechado e os resultados seriam óbvios. Os catalisadores que apresentam maior lixiviação resultariam em melhor conversão, isto é, os catalisadores suportados em sílica e com mais perda de metal (maior lixiviação) teriam maior conversão neste caso seria o catalisador com proporção mássica maior que representaria catálise homogênea. Entretanto, os resultados obtidos não condizem com este raciocínio.

A conversão de etanol e ácido acético a acetato de etila é uma reação de catálise ácida. A catálise homogênea utilizando ácido sulfúrico como catalisador é o processo industrial, alternativamente pode se obter resultados semelhantes em catalisadores heterogêneos notadamente ácidos como zeólitas ou heteropoliácidos, então a chave desta conversão está na acidez do catalisador.

A alteração da acidez dos catalisadores preparados em diferentes proporções de óxidos de cobre e cobalto e suas interações com os suportes pode ser a razão do comportamento não condizente com a expectativa de lixiviação (catálise homogênea) e os resultados alcançados. Esta variação de proporção de óxidos e interações com o suporte pode ter efeitos sinérgicos e/ou antagônicos na conversão pretendida.

5. CONCLUSÃO

Para os catalisadores suportados em sílica, os melhores resultados de conversão do etanol foram observados quando foram utilizados os catalisadores de óxidos mistos com a proporção Cu:Co 60%:40%. Os catalisadores com proporções Cu:Co 80%:20% e 20%:80% apresentaram resultados maiores que os mostrados pelos catalisadores puros, mas com diferença pouco significativa.

Diferentemente destes, os catalisadores suportados em alumina apresentaram resultados muito melhores quando foram utilizados os óxidos puros.

Ainda deve-se destacar que, os melhores resultados de conversão foram obtidos pelos catalisadores suportados em sílica, o que pode estar associada a sua maior acidez, pois segundo os espectros de DRIFTS todos os catalisadores suportados em sílica apresentaram picos característicos que indicam sítios ácidos de Lewis, além da presença de hidroxilas. Já os catalisadores suportados em alumina apresentaram os picos característicos dos sítios ácidos de Lewis e ausência de sítios ácidos de Brønsted (ausência de hidroxilas).

Apesar da melhor eficiência dos catalisadores suportados em sílica, seus óxidos apresentaram pior fixação que os suportados em alumina. A maior lixiviação verificada na sílica (muito cobre e pouco cobalto) pode estar associada à presença de grupos hidroxilas, verificados nos espectros de DRIFTS, que dificultariam uma intensa fixação dos óxidos metálicos ao suporte. Já a alumina, que não mostrou esses grupos hidroxilas apresentou melhor fixação dos seus óxidos metálicos.

A correlação direta entre lixiviação e conversão resultaria na expectativa de catálise homogênea, mais eficiente, e assim os catalisadores de óxido de cobre puro suportados em sílica deveriam apresentar os melhores resultados de conversão. Entretanto os resultados diferentes indicar haver um efeito sinérgico/antagônico proporcionado pela alteração nas proporções dos óxidos suportados e suas interações com os suportes.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Zamaraev, K.I. *Catal. Today* **1997** 35, 3
- [2] Thomaz, J.M. e Zamaraev, K.I.; *Perspective in Catalysis: a Chemistry for the 21ST Century* – IUPAC: Oxford, 1992.
- [3] Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*, EDUSP: São Paulo, 1981.
- [4] Gates, B., C.; *Catalytic Chemistry*, J Wiley: New York, 1992.
- [5] Ma, Y., Wang, Q.L., Yan, H., Ji, X. e Qiu, Q. *Catal. Today*. **2001** 66, 175.
- [6] Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H.; *New solid Acids and Bases: Their catalytic properties*, Elsevier: Amsterdam, 1985.
- [7] <http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeriaDocumento/BalancoMineral2001/cobre.pdf> - acessado em janeiro de 2006
- [8] M. Aslam, G.P. Torrence, E.G. Zey, in: Kirk-Othmer,; *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 9, 4th edition, Wiley/Interscience, New York, 1994.
- [9] http://www.fundacentro.gov.br/SES/silica_base_2.asp?D=SES – acessado em maio de 2006
- [10] <http://myspace.eng.br/quim/comp/comp20.asp> - acessado em setembro de 2006
- [11] Tu, Y.,J., Chen, Y.,W., C. Li, *J. Mol. Catal.* **1994** 89, 179.
- [12] Teraoko, Y., Yamashita, A., Yamazoe, N., *Chem. Lett.* **1988**, vol, 1301.
- [13] Thomas, J., A., Zamaraev, K.,I., (Eds.); *Perspectives in Catalysis*, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1992.
- [14] Wojciechowska, M., Haber, J., Lomnicki, S., Stoch, J., *Mol. J. Catal. A: Chem.* **1999** 141, 155.
- [15] Maitti, G.; Ghosh, S. K.; *Indian J. Chem.* **1985**, 24A, 513.
- [16] Rangel, M. C.; Sasaki, R. M.; Galembeck, F.; *Catal. Lett.* **1995**, 33, 237.

- [17] Zhenlü Wang, Qingsheng Liu, Jianfeng Yu, Tonghao Wu, Guojia Wang *Appl Catal A: Gen* **2003** 239, 87
- [18] Larsson P., Andersson A.L. ReineWallenberg, Y and Bo Svenssony; *J. Catal.* **1996** 163, 279.
- [19] Cordi, E., M., O'Neill, P., J., Falconer, J., L.; *Appl. Catal. B:* **1997** 14, 23.
- [20] Diaz G., Perez-Hernandez R., Gomez-Cortes A., Benaissa M., Mariscal R., and Fierro J. L. G., *J Catal.* **1999** 187, 1
- [21] Cordoba G., Arroyo, R. Fierro, J. L. G. and Viniegra M., *J. Solid State Chem.* **1996** 123, 93.
- [22] Grillo F., Natile, M. M., Glisenti A., *Appl. Catal., B* **2004** 48, 267.
- [23] Natile, M. M., Glisenti A., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004** 217, 175.
- [24] Palani, A., Pandurangan, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.,* **2005** 226, 129.
- [25] Lilja, J.; Murzin, D.Y.; Salmi, T.; Aumo, J.; Marki-Arvela, P.; Sundell, M.; *J. Mol Catal. A: Chem.* **2002** 182-183, 555.
- [26] Tang, D., Huang, J., Zhou, Y., Zhang, Y., Chen, Q., Q.; *J. Mol Catal. A: Chem.* **1999**, 147, 159.
- [27] Yamaguchi, S., *Appl. Catal.* **1990**, 60,1.
- [28] Ma, Y., Wang, Q.L., Yan, H., Ji, X. e Qiu, Q. *Catal. Today.* **2001**, 66, 175.
- [29] Ma, Y., Wang, Q.L., Yan, H., Ji, X. e Qiu, Q. *Appl. Catal., A.* **1996**, 139, 51.
- [30] Rodella, C.B. "Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂" – monografia, Universidade de São Paulo Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, **2001**.
- [31] Ziolk M., *Catal. Today*, **2003** 78, 47.
- [32] Braga, V. S.; Dias, J. A., Dias, S. C. L., Macedo, J.L.. *Chem Mater.*, **2006** 17, 690,

- [33] Zhenlü Wang, Qingsheng Liu, Jianfeng Yu, Tonghao Wu, Guojia Wang; *Appl. Catal., A*: **2003** 239, 87.
- [34] Yudao Ma , Wang Q.L., Hao Yan, Xingdong Ji, Qin Qiu; *Appl. Catal. A*: **1996** 139, 51.

ANEXOS

Curriculum Vitae

Nome: Daniela dos Santos Trovão Barbalho

Nacionalidade: Brasília - DF

Naturalidade: Brasileira

Estado civil: Casada

Data de nascimento: 10/12/1979

Endereço: SCRN 708/709 Bl. H ent. 09 apt. 303

Telefone: 3349-8150 e 96494995

E-mail: danitrovao@unb.br

URL da home page: [http:// www.danitrovao.ontheweb.nu](http://www.danitrovao.ontheweb.nu)

Formação

2004 – 2007 Mestrado em Química

Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil

Título: Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Binários de Cobalto e Cobre Suportados em sílica e alumina.

Áreas do conhecimento: Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Análise de Traços e Química Ambiental, Determinação de Estruturas de Compostos Orgânicos

Setores de Atividades: Desenvolvimento de novos materiais, Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado.

1999 – 2003 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil

2000 – 2003 Graduação em Bacharelado em Química.

Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil

2002 – 2003 Aperfeiçoamento em Química.

Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil.

Título: Análise de Compostos Orgânicos em água

Orientador: Marcello Moreira Santos

2003- Extensão universitária em Especialização em Ensino Especial.

Escola Franciscana Nossa Senhora de Fátima, EFNSF, Brasil, Ano de obtenção: 2003.

Áreas de Atuação

Físico Química Inorgânica

Cinética Química e Catálise

Análise de Traços e Química Ambiental

Idiomas

Entende Inglês (bem), Espanhol (razoável)

Fala Inglês (razoavelmente), Espanhol (pouco)

Lê Inglês (bem), Espanhol (razoavelmente)

Escreve Inglês (razoavelmente), Espanhol (pouco).

Referência

Hospital Santa Lúcia

4. Recepcionista
5. Julho de 1998 a abril de 1999

LPEQ - Laboratório de Pesquisa em Ensino de Química

6. Monitora
7. Agosto de 1999 a fevereiro de 2000

Colégio JK

8. Auxiliar de laboratório
9. Março de 2000 a julho de 2000

Centro Educacional No. 02 do Cruzeiro

10. Professora do Ensino Fundamental e Médio

11. Agosto de 2000 a dezembro de 2000

Trabalhos resumidos publicados em anais de evento

- BARBALHO, D.S.T., SANTOS, M.M., BRAGA, V.S., SOUZA, M.P.N., VIDOTTO, A.

Efeito da proporção Co:Cu na aplicação catalisadores mistos de cobalto e cobre em reações de esterificação, In: 29º Reunião Anual da SBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia

29ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2003.

- BARBALHO, D.S.T., SANTOS, M.M., BRAGA, V.S., OLIVEIRA, S.R.

Síntese de Catalisadores de Cobalto e Cobre em Sílica e Alumina e seu emprego e reações de esterificação, In: 28º Reunião Anual da SBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas

28ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2003.

- BARBALHO, D.S.T., SANTOS, M.M., BRAGA, V.S., OLIVEIRA, S.R.

Lixiviação de Catalisadores de Cobalto e Cobre em Sílica e Alumina , In: 28º Reunião Anual da SBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas

28ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2003.

- BARBALHO, D.S.T., SILVA, R. R., DIAS, R. G.

O uso de kits de experimentação comerciais em algumas escolas do DF: uma experiência válida? In: XII Encontro Nacional de Ensino de Química, 2004, Goiânia.

Anais do XII Encontro Nacional de Ensino de Química., 2004.

- BARBALHO, D.S.T., SANTOS, M.M., DIAS, J.A., DIAS, S.C.L., GARCIA, F.A.C, BRAGA, V.S.

Estereficações de Álcoois com Ácido Acético Utilizando Catalisadores de Óxidos Binários: $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ In:V ENCAT (Encontro do Nordeste de Catálise), 2004, Recife

Anais do V Encontro do Nordeste de Catálise., 2004.

- BARBALHO, D.S.T., SANTOS, M. M.

Degradação Oxidativa Catalisada In: IX CIIC – Congresso Interno de Iniciação Científica, 2003, Brasília.

Anais do IX CIIC – Congresso Interno de Iniciação Científica., 2003.

- 3. BARBALHO, D.S.T., SANTOS, M. M., COURA, F.M.

Fotodegradação de Cocaína In: 26^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química , 2003, Poços de Caldas.

26^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2003.

Participação em Eventos

BARBALHO, D.S.T.

IX CIIC – Congresso Interno de Iniciação Científica, 2003

BARBALHO, D.S.T.

26^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003.

BARBALHO, D.S.T.

Encontro do Centro Oeste de Ensino de Química, 2002.

BARBALHO, D.S.T.

Encontro do Centro Oeste de Química, 2002.

BARBALHO, D.S.T.

I Encontro Regional de Química, 2001.

Efeito da proporção Co:Cu na aplicação de catalisadores mistos de cobalto e cobre em reações de esterificação.

Valdeilson de Sousa Braga (PG)¹, Ananza Vidotto (IC)¹, Marcos Paulo Noieto de Sousa Alves (IC)¹, Marcello Moreira Santos (PQ)¹ e Daniela dos Santos Trovão Barbalho(PG)^{1*} (danielatrovao@unb.br)

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília.

Palavras Chave: catalisadores metálicos, óxidos mistos, esterificação

Introdução

Os catalisadores óxidos mistos têm recebido muita atenção nos últimos anos devido a sua elevada atividade e seletividade em reações de grande importância industrial. A deposição de óxidos metálicos em um suporte pode produzir novos catalisadores com características diferentes devido as novas interações entre os dois componentes, modificando as suas propriedades catalíticas iniciais, sendo essas semelhantes às dos óxidos iniciais. As reações de esterificação são modelo para aplicação de catalisadores ácidos. Devido aos baixos valores das suas constantes de equilíbrio, verifica-se um rendimento mais elevado dos ésteres usando catalisadores ácidos. Afim de se obter melhores resultados, sabe-se que deve ser removida a água ou trabalhar com excesso de reagente. A retirada eficaz da água necessita uma taxa elevada da reação, isto é, um catalisador muito ativo tal como o ácido sulfúrico. O alvo do trabalho é examinar a eficiência dos catalisadores óxidos mistos de cobalto e de cobre em três proporções mássicas em relação ao suporte (1%, 5% e 10%), em sílica e em diversas proporções de cobalto e cobre (1:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 e 0:1) verificando qual das razões apresentaram maior rendimento. As alíquotas foram monitoradas em CG/DIC.

Resultados e Discussão

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação dos sais dos metais suportados em sílica com posterior calcinação. As reações de esterificação foram realizadas sob refluxo nas proporções 1:2 de ácido acético

e etanol. No processo de formação do acetato de etila há formação de água, entretanto ocorre bom rendimento de éster. A baixa temperatura de refluxo (80°C) pode explicar esse fenômeno. O rendimento de acetato de etila para os catalisadores de cobalto, de cobre e mesmo os mistos de cobalto e cobre foram entre 20 e 45%. A quantidade de metal impregnado (1, 5 e 10%) no suporte e a proporção Co:Cu são determinantes na formação do éster. O gráfico na Figura 1 apresenta as porcentagens de conversão em acetato de etila *versus* as proporções de Co e Cu nos catalisadores nas três quantidades mássicas 1, 5 e 10% em relação à sílica.

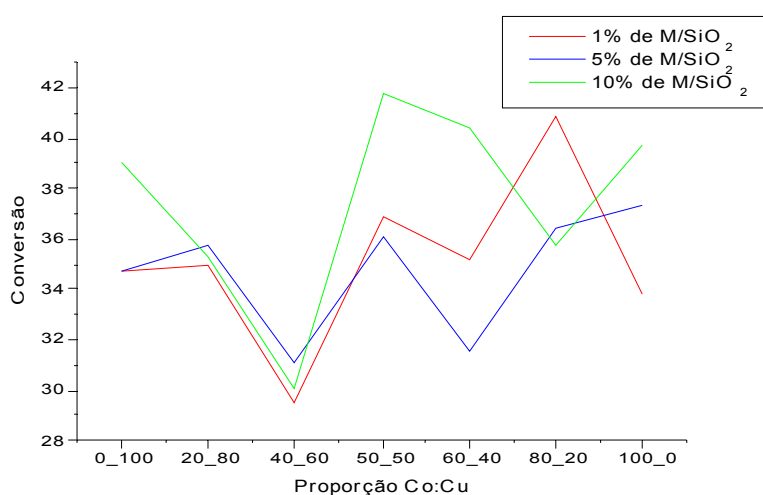


Figura 1: Porcentagem da conversão de Acetato de Etila *versus* Proporção de Co e Cu

Nos catalisadores à 10% de óxidos metálicos em relação ao suporte a conversão máxima é alcançada na proporção Co:Cu de 1:1. Enquanto que para os catalisadores à 1 e 5% a conversão máxima é obtida nas proporções Co:Cu de 4:1 e 1:0, respectivamente, aparentando um efeito sinérgico. Quando a razão Co:Cu é 0:1, 2:3, 1:4 e 3:2, para todos os catalisadores observa-se um efeito antagônico na reação de estereificação. Isto está relacionado com a variação da acidez que os óxidos metálicos mistos proporcionam ao catalisador.

Conclusões

Os experimentos mostram que houve uma similaridade da quantidade de acetato de etila formado para os catalisadores Co:Cu 1:4 e 2:3, podendo esta está atribuída a formação de catalisadores com acidez semelhante para esses casos. A maior conversão ocorre com a utilização de catalisadores com 10% de óxidos mistos em relação ao suporte nas proporções Co:Cu 1:1, porque a acidez está associada com a maior quantidade de óxidos e com a interação dos dois óxidos metálicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Felipe do LabCat aos professores José Alves Dias e Sílvia Cláudia Loureiro Dias.

Ma, Y., Wang, Q.L., Yan, H., Ji, X. e Qiu, Q. *Applied Catalysis A: General*. 1996, 139, 51-57.

Lixiviação de catalisadores de cobalto e cobre em sílica e alumina

Valdeilson de Sousa Braga (PG)¹, Stela Ramirez de Oliveira (IC)¹, Marcello Moreira Santos (PQ)¹. Daniela dos Santos Trovão Barbalho(PG)^{1*} (danielatrovao@unb.br)

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília.

Palavras Chave: lixiviação, impregnação, catalisadores metálicos.

Introdução

A necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, de racionalizar as formas de utilização de energia e de desenvolver métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente tem levado a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de catalisadores. Essa obrigatoriedade se justifica pelo fato de 90% dos produtos de transformação da indústria química utilizarem catalisadores em alguma etapa de sua produção¹. A maioria dos catalisadores é preparada pelo método de impregnação do sal contendo o metal em um material de grande área superficial (suporte) que posteriormente sofre calcinação, onde ocorre a fixação de óxidos metálicos sobre a área do suporte. O metal pode fixar-se fracamente à matriz, ocorrendo assim, a lixiviação do metal para a fase líquida. Dessa forma, o catalisador pode não estar sendo eficiente para a reação ou se a eficiência estiver ocorrendo, pode estar associada a catálise homogênea do metal lixiviado e não devido a presença do catalisador heterogêneo. Este trabalho verifica a lixiviação de óxidos de cobre e óxidos de cobalto em três proporções (m/m) com relação ao suporte (1%, 5% e 10%) numa reação de esterificação de formação de acetato de etila. Eles foram impregnados e calcinados em sílica e alumina, onde os testes foram realizados em: 1) água, 2) etanol, 3) ácido acético e etanol e 4) ácido acético. As alíquotas foram analisadas em espectrofotômetro nas faixas 515 nm para o Co e 814 nm para o Cu.

Resultados e Discussão

Todos os catalisadores estudados, não sofreram perda de metal quando em testes com a água ou com etanol. Os catalisadores de cobalto apresentaram perda insignificante para as três proporções de metais nos dois suportes. A lixiviação foi de cerca de 0,5% e 0,25%. O catalisador que sofreu lixiviação significativa foi o de Cu. A perda apresentou-se mais acentuada para o Cu suportado em sílica.

De acordo como gráfico, verifica-se que o Cu 1% em sílica lixiviou quase 1/3 do total. Enquanto que o Cu 10% apresentou lixiviação de insignificante.

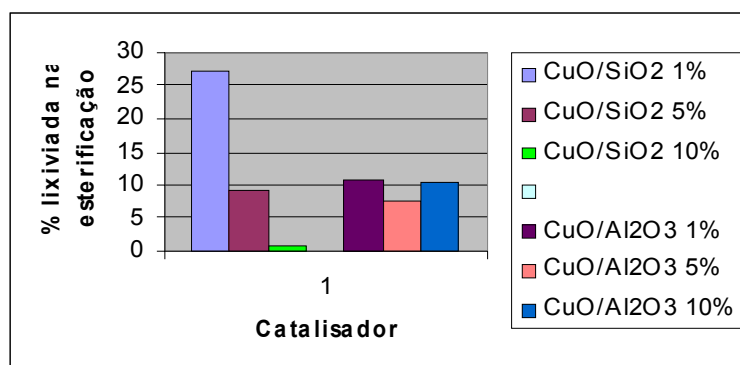


Figura 1. Gráfico comparativa da lixiviação de Cu em sílica e alumina.

A lixiviação do Cu 5% em SiO₂ e 1%, 5% e 10% em Al₂O₃ apresentaram-se semelhantes (em torno de 7% a 11%).

Conclusões

Os experimentos demonstraram, através de espectrofotometria, que os catalisadores de Cu suportados em sílica apresentaram pouca fixação do metal quando calcinados numa proporção muito pequena em relação ao suporte. A

espécie de cobre deve estar distribuída de maneiras diferentes nos catalisadores 1% e 10% em SiO_2 . Provavelmente, espécie iônica de Cu(II) tenham se dispersado altamente na matriz de sílica quando em pequena quantidade e a espécie CuO fixe fortemente quando o catalisador é preparado com relativa quantidade de precursor. Ou ainda, nesse caso (Cu 10%), o cobre esteja interagindo e formando silicatos.

Isso deve trazer diferenças óbvias no seus comportamentos catalíticos, pois para o caso do catalisador 1% a reação pode tornar-se cataliticamente homogênea.

Os catalisadores de Co apresentaram uma boa fixação nos dois suportes.

Agradecimentos

Os autores agradecem os alunos Eduardo do PADCT e os professores José Alves Dias e Silvia Cláudia Loureiro Dias.

1 Rodella, C.B. "Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 Suportados em TiO_2 " – monografia, Universidade de São Paulo Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos (2001).

Síntese de catalisadores de cobalto e cobre suportados em sílica e alumina e seu emprego em reações de esterificação

Valdeilson de Sousa Braga (PG)¹, Stela Ramirez de Oliveira (IC)¹, Marcello Moreira Santos (PQ)¹. Daniela dos Santos Trovão Barbalho(PG)^{1*} (danielatrovao@unb.br)

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília.

Palavras Chave: catalisadores metálicos, esterificação

Introdução

Existem no cenário atual, diversos estudos direcionados à utilização de catalisadores. A maioria é preparada pelo método de impregnação do sal contendo o metal em um material de grande área superficial (suporte) que posteriormente sofre calcinação, onde ocorre a fixação de óxidos metálicos sobre a área do suporte. Esses catalisadores são denominados heterogêneos. Sua aplicação em sínteses vem aumentando rapidamente, como por exemplo em reações de esterificação (etanol + ácido acético → acetato de etila + água). Devido aos baixos valores das suas constantes de equilíbrio, verifica-se um rendimento mais elevado dos ésteres usando catalisadores. Afim de se obter melhores resultados, sabe-se que deve ser removida a água ou trabalhar com excesso de reagente¹. A retirada eficaz da água necessita uma taxa elevada da reação, isto é, um catalisador muito ativo tal como o ácido sulfúrico. O alvo do trabalho é examinar a eficiência dos catalisadores de cobalto e de cobre em três proporções mássicas em relação ao suporte (1%, 5% e 10%), em sílica ou alumina, comparando com circunstâncias similares ao caso tradicional usando o ácido sulfúrico e verificando qual das reações apresentaram maior rendimento. As alíquotas foram monitoradas em CG/DIC.

Resultados e Discussão

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação dos sais dos metais suportados em sílica ou alumina com posterior calcinação. As reações de esterificação foram realizadas sob refluxo nas proporções 1:1 de ácido acético e etanol.

No processo de formação do acetato de etila há formação de água, entretanto ocorre bom rendimento de éster. A baixa temperatura de refluxo (80°C) pode explicar esse fenômeno.

As porcentagens obtidas de formação do éster estão contidas na tabela 1

Tabela 1. Os porcentagens obtidas de formação do éster

Catalisadores	Formação máxima de Éster
CuO/SiO ₂ 1%	44,8 %
CuO/SiO ₂ 5%	42,6 %
CuO/SiO ₂ 10%	44,4 %
CuO/Al ₂ O ₃ 1%	42,6 %
CuO/Al ₂ O ₃ 5%	39,8 %
CuO/Al ₂ O ₃ 10%	31,2 %
Co ₂ O ₃ /SiO ₂ 1%	34,3 %
Co ₂ O ₃ /SiO ₂ 5%	37,9 %
Co ₂ O ₃ /SiO ₂ 10%	37,1 %
Co ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 1%	34,5 %
Co ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 10%	38,6 %

O rendimento de acetato de etila para os catalisadores de cobre e os de cobalto foram similares, entre 31-45% para os de cobre, e 34 –38% para os de cobalto, demonstrando que a proporção de metal impregnado ou o suporte utilizado pouco influencia na formação do éster.

Conclusões

Os experimentos demonstraram, que houve similaridade na formação de acetato de etila, na faixa de 31 – 44%, independente dos catalisadores, pouco importando a proporção de metais utilizados ou o suporte empregado.

O rendimento foi bom, levando-se em consideração a baixa temperatura de refluxo. Isso provavelmente contribuiu para a não formação de sub-produtos, porque sabe-se que sob altas temperaturas o álcool pode sofrer desidratação intra e inter-molecular¹.

Agradecimentos

Os autores agradecem os alunos Eduardo do PADCT e os professores José Alves Dias e Silvia Cláudia Loureiro Dias.

[1] Ma, Y., Wang, Q.L., Yan, H., Ji, X. e Qiu, Q. *Applied Catalysis A: General*. 1996, 139, 51-57.

Esterificações de Álcoois com Ácido Acético Utilizando Catalisador de Óxidos Binário: CuO/ Nb₂O₅/ SiO₂-Al₂O₃

Marcello M. Santos, Valdeilson S. Braga, Fillipe A. Garcia, Daniela dos S. T. Barbalho
José A. Dias e Sílvia C. L. Dias

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise. E-mail:
mmsantos@unb.br ou jdias@unb.br

INTRODUÇÃO

O comportamento catalítico de óxido de cobre e do óxido de nióbio, suportados, é influenciado pela natureza do suporte, dispersão e quantidade das espécies, além das mudanças na superfície durante o processo catalítico [1,2]. Os catalisadores de óxido de cobre suportado em alumina são os mais importantes utilizados em várias reações de produtos orgânicos voláteis (e. g., oxidação, desidrogenação e desidrogenólise de éster) [3,4].

A reação de esterificação pode ter o rendimento melhorado pela remoção de água ou pelo excesso de um dos reagentes (álcool ou ácido) [5]. O ácido sulfúrico tradicionalmente é utilizado como catalisador da reação de esterificação [5]. Este trabalho tem como objetivo investigar a eficiência catalítica do sistema contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ aplicado na esterificação de etanol comercial, 1-butanol e álcool iso-amílico, em comparação com os resultados obtidos na formação de acetatos catalisados por zeólitas [5].

EXPERIMENTAL

O catalisador contendo 5%CuO/5%Nb₂O₅/90%SiO₂-Al₂O₃ foi preparado, pelo método da impregnação simultânea, adicionando-se a um balão de 100mL, sílica-alumina (Aldrich 12% de Al₂O₃, calcinada a 550 °C/12h), complexo amoniacal de nióbio (CBMM) e o nitrato de cobre trihidratado (Vetec). Em seguida, adicionou-se 50 mL de água e o sistema foi mantido sob agitação, ~ 80 °C, até secagem. Posteriormente, o sólido foi

macerado, tratado a 120°C/2h sob vácuo e calcinado em 300 e 500 °C/2h, em atmosfera de ar.

As reações de esterificação foram processadas adicionando-se 12 mL de ácido acético a um balão de 3 bocas e um Dean-Stark acoplado, 0,5g de catalisador e 1,0g de sulfato de sódio anidro. Manteve-se o sistema agitando por 15min em condições ambiente e em seguida, adicionou-se 10 mL de etanol comercial ou 1-butanol ou álcool iso-amílico. Manteve-se os sistemas sob refluxo coletando amostras no período de 4 e 8h. As amostras coletadas foram quantificadas por CG/DIC (GC/FID) e analisadas por CG/EM (GC/MS).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra resultados das reações de esterificação dos álcoois com ácido acético no sistema CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃.

Tabela1: Conversão e Seletividade dos álcoois na reação de esterificação com ácido acético

Álcool	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (h)	Seletividade (%)	Conversão do álcool (%)
Etanol (comercial)	~ 85	4	100	~ 67
		8	100	~ 70
1-butanol	115-120	4	100	~ 87
		8	100	~ 91
Álcool iso-amílico	120-130	4	100	~ 88
		8	100	~ 96

Para o etanol observa-se até 70% de conversão e 100% de seletividade para o éster indicando uma excelente atividade catalítica em comparação a zeólita H-ZMS-5, que apresenta 44% de rendimento. Já o 1-butanol tem conversão de até 91% e seletividade de 100%, resultado similar ao obtido

utilizando H-ZMS-5. Por fim o álcool iso-amílico tem conversão de até 96% e seletividade de 100%, resultado próximo ao da utilização de H-ZMS-5 como catalisador [5].

Provavelmente a melhor conversão do etanol se deve a eficiência na remoção de água do sistema pelo uso de sulfato de sódio anidro e uso de Dean-Stark, idéia que se mantém para os outros álcoois. Além da remoção da água a acidez do catalisador tem papel preponderante na conversão dos álcoois a ésteres. Os sítios catalíticos dos óxidos de cobre e nióbio têm um efeito sinérgico na acidez global do catalisador.

CONCLUSÕES

Catalisadores de $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ são eficazes em reações de esterificação com a remoção de água. O melhor resultado foi obtido para a conversão de etanol em comparação a zeólita H-ZSM-5 se deve à melhor interação do etanol na superfície do catalisador.

REFERÊNCIAS

- [1] Díaz G, et al., J. Catal, 187, (1999) 1.
- [2] Braga, V., S., Braga, Dias, J., A., Dias, S., C., L., Phase Transition Analysis of Niobium Pentoxide Supported on Silica-Alumina. Thermochemica. Acta. submetido (2004).
- [3] Cordi, E., M., O'Neill, P., J., Falconer, J., L.; Appl. Catal. B: 14 (1997) 23.
- [4] Zhenlü Wang, Qingsheng Liu, Jianfeng Yu, Tonghao Wu, Guojia Wang; Appl. Catal A: 239 (2003) 87.
- [5] Yudao Ma , Wang Q.L., Hao Yan, Xingdong Ji, Qin Qiu; Appl. Catal. A: 139 (1996) 51.

Fotodegradação de Cocaína

Daniela Santos Barbalho (IC)¹, Marcello Moreira Santos (PQ)¹, Fernanda Moreira Coura* (IC)¹. (crystal@solar.com.br)

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília.

Palavras Chave: Cocaína, degradação, Ultravioleta.

Introdução

A cocaína, um alcalóide, é um estimulante do sistema nervoso central, cujo uso ocasiona um aumento nos níveis de dopamina e de serotonina nas sinapses, através da diminuição na eficiência da recaptação dessas substâncias, gerando uma sensação de prazer e euforia no usuário. Há ainda evidências de que a cocaína interage com outros sistemas neuroquímicos que podem ocasionar efeitos comportamentais, como desinibição, loquacidade, perda da associação de idéias, agressividade e violência.

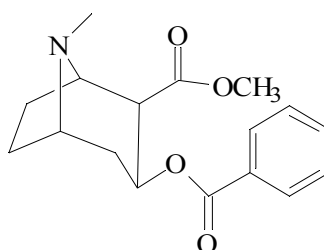


Figura 1. Estrutura da cocaína.

Sabe-se que a cocaína em presença de água ou de substâncias ácidas ou básicas sofre hidrólise parcial ou total, sendo transformada em diferentes alcalóides e outras substâncias, como ecgoninas e ácido benzóico, respectivamente. Mas não apenas a água e tais substâncias degradam a cocaína. Em presença de radiação na região do ultravioleta, a cocaína também sofre degradação, formando compostos diferentes daqueles já conhecidos formados por hidrólise. O conhecimento deste fator mostra a importância de não apenas proteger a cocaína da umidade, mas também da luz.

Resultados e Discussão

Foram preparadas soluções de cocaína pura (com massas conhecidas) em MeOH. Estas amostras foram submetidas à radiação UV, por diferentes tempos (0, 24, 96, 168 e 1800 horas), em um sistema com ausência de umidade, para que o efeito da hidrólise fosse descartado. Depois da exposição, as soluções foram analisadas em CG-EM. As análises foram feitas com um cromatógrafo Perkin Elmer acoplado a um espectrômetro de massas Perkin Elmer Q-mass 910. O método utilizado inicia-se com 200°C por 2min. até 250°C com taxa de aquecimento de 5°C/min. até 280°C com taxa de aquecimento de 10°C/min empregando uma coluna capilar de 30 m de comprimento, 0,25 micrômetro de filme de polimetilsiloxano e 5% fenil. Amostras secas também foram submetidas a luz UV, também por tempos distintos. Estas foram analisadas em IV. Ambas amostras, secas e em solução, adquiriram coloração amarela após a incidência da radiação. Comparando-se os cromatogramas da cocaína pura sem exposição à radiação UV, com os da mesma submetida ao UV, podemos perceber que o pico da cocaína, com algumas horas recebendo luz, apresentava-se menor, ou seja, sua concentração foi diminuída. Além disso, houve o aparecimento de mais cinco picos, indicando que houve degradação devido a radiação. Os produtos da degradação foram: benzoato de metila, ácido benzóico, pseudo ecgonina, metil ecgonina e um composto A de fórmula $C_{10}H_{15}NO$. Tais produtos são parecidos com os obtidos por hidrólise da cocaína, mas não são os mesmos. O composto A e o benzoato de metila, por exemplo, não são formados na hidrólise.

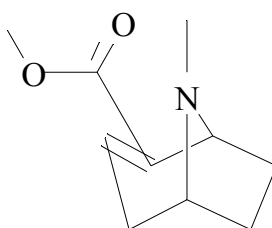


Figura 2. Provável estrutura do composto A

Conclusões

A necessidade de se proteger a cocaína não apenas da umidade como também da luz torna-se evidente, pois as vias de degradação não são equivalentes. Caso ocorra a degradação da droga, a quantidade inicial desta não será encontrada em futuras análises, podendo ocasionar problemas forenses.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao chefe do laboratório do INC, PCF Amaury Alan Martins de Souza Junior, ao PCF Marcio Talhavini e ao PIBIC/CNPq – UnB.

Química

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA CATALISADA. Daniela dos Santos Trovão Barbalho (Bolsista de IC), Marcello Moreira Santos (orientador Instituto de Química).

[INTRODUÇÃO] Indústrias, estações de tratamento de esgotos e outras são fontes de toxinas que podem ser monitoradas e regulamentadas. Uma forma de controlar a redução da poluição aquática é fazer o tratamento destes resíduos de forma que se consiga obter total ou parcial degradação destes contaminantes. Pode-se utilizar catalisadores específicos com vista a reduzir as condições extremas de operação. Dentre os vários sistemas catalíticos propostos nos últimos anos salientam-se alguns dos catalisadores heterogêneos de óxidos metálicos e metais nobres suportados.

[METODOLOGIA] Primeiramente foi feito um branco da solução de cicloexano a ser degradada, somente com peróxido de hidrogênio. Em seguida, a degradação de cicloexano realizou-se com peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro anidro nas proporções 50mmol:5mmol:1mmol e 50mmol:50mmol:1mmol respectivamente. O próximo passo foi a construção de catalisadores por impregnação. O objetivo era de se obter um catalisador de ferro em suporte de sílica. A etapa seguinte de degradação consistiu em utilizar estes catalisadores impregnados. A proporção também foi de 50mmol:5mmol:1mmol e 50mmol:50mmol:1mmol. Os resultados das análises foram feitos por cromatografia gasosa. **[RESULTADOS]** Observou-se uma eficiência na utilização de catalisadores suportados já que apresentou cromatogramas com excelente pico de cicloexanol, indicando uma oxidação do cicloexano e da cicloexanona, também formada durante o processo de degradação. Os cromatogramas das análises utilizando apenas sulfato de ferro anidro mostraram tanto a formação de cicloexanona quanto a de cicloexanol. O branco da reação apresentou cromatogramas ruins, com picos que demonstravam pequenas concentrações de cicloexanona e cicloexanol, indicando baixo índice de degradação do cicloexano. **[CONCLUSÃO]** A degradação do cicloexano mostrou-se mais eficiente quando utilizou-se catalisadores suportados durante a reação de degradação.