UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDA PARRA DA SILVA

**Oxidação alílica de alcenos catalisada por
nanopartículas de óxido de cobalto suportadas**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
11/03/2011

FERNANDA PARRA DA SILVA

**Oxidação alílica de alcenos catalisada por
nanopartículas de óxido de cobalto suportadas**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química (Química
Inorgânica)*

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Liane Marcia Rossi

São Paulo
2011

Fernanda Parra da Silva

Oxidação alílica de alcenos catalisada por nanopartículas de óxido de cobalto suportadas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Inorgânica).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico esta dissertação a quatro pessoas:

Aos meus Pais, Anizio e Marilene, por me indicarem o caminho certo e, sobretudo por sempre me acompanharem por ele.

À minha irmã, Roberta, por tornar meus dias ora incríveis ora infernais.

E ao Marcos, por realmente acreditar que eu sou uma grande pessoa!

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo apoio, dedicação e carinho.

À professora Dr^a. Liane Marcia Rossi pela oportunidade em seu laboratório e por todos esses anos de orientação, desde a iniciação científica até o mestrado.

À minha irmã, Roberta, pelas grandes horas de descontração, pelas risadas e por sempre estar disposta a matar alguns zumbis comigo.

Aos colegas e amigos de laboratório, pelos *coffee breaks*, pelas boas risadas, e pelo apoio durante todo o curso.

Ao meu grande amigo Marcos, por todo o carinho, compreensão, risadas, diversão e até pelas broncas.

Ao Thiago (Taz), por ter sido quem me incentivou a entrar no laboratório e, também pelos bons momentos e boas risadas que ele tem me proporcionado ao longo de todos esses anos de convivência e amizade.

Ao Anderson por sempre estar disposto a demonstrar com riqueza de detalhes o quão mais esperto ele é que eu.

A Natalia por várias coisas, mas principalmente por suas loucuras, por seus pressentimentos e por suas perguntas “inocentes”.

Ao Lucas por ser um grande apreciador de meu gosto um tanto quanto seletivo.

Ao Tiago por nossas conversas surreais, pelos pirulitos e por sempre estar disposto a fazer um bom cafezinho!

Ao Marco Aurélio, por sempre conseguir me constranger na frente de estranhos e principalmente por ter conseguido pôr ordem no caos do laboratório.

Aos meus amigos do Rocha, que apesar de longe, tem cadeira cativa no meu coração.

À professora Elena Gusevskaya, do Instituto de Química da UFMG, ao professor Richard Landers, do Instituto de Física da UNICAMP, ao professor Pedro Kyohara, do Instituto de Física da USP, e ao professor Renato Jardim, do Instituto de Física da USP, pelas reações com terpenos, análise de XPS, análises de MET e medidas magnéticas, respectivamente.

Ao LNLS pelas análises de MET-AR.

Ao CNPq, à FAPESP e ao INCT-catálise pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

*"You only live once, but if you do it right, once is enough."
Mae West*

RESUMO

(Silva, F.P.) **Oxidação alílica de alcenos catalisada por nanopartículas de óxido de cobalto suportadas.** 2011. (82p). Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho compreende a síntese e caracterização de um novo catalisador magneticamente recuperável de CoO para oxidação alílica de alcenos. O catalisador foi preparado através da deposição de nanopartículas (de tamanho entre 2-3 nm) do metal cataliticamente ativo em nanopartículas de magnetita revestidas por sílica. A natureza magnética do suporte permitiu a fácil separação do catalisador do meio reacional após o termino das reações pela simples aproximação de um ímã na parede do reator. O catalisador pôde ser completamente separado da fase líquida, fazendo com que a utilização de outros métodos de separação como filtração e centrifugação, comumente utilizados em sistemas heterogêneos líquidos, fossem completamente dispensados. O catalisador foi inicialmente testado em reações de oxidação do substrato modelo cicloexeno e mostrou seletividade para a produção do produto alílico, cicloex-2-en-1-ona, que é um reagente de partida de grande interesse para a síntese de diversos materiais na indústria química. As reações de oxidação foram realizadas utilizando-se apenas O₂ como oxidante primário, dispensando o uso de oxidantes tóxicos como cromatos ou permanganatos, que não são recomendados do ponto de vista ambiental. O catalisador sintetizado mostrou ser reutilizável em sucessivos ciclos de oxidação, destacando-se o aumento da seletividade para a formação da cetona alílica conforme o catalisador perde atividade. A lixiviação da espécie ativa para o meio reacional, problema comum na catálise heterogênea, não foi observada. Um estudo cinético mostrou que mesmo no início da reação o catalisador tem seletividade para a ocorrência de oxidação alílica em detrimento da reação de oxidação direta que dá origem ao produto epóxido. Em todos os tempos estudados o produto principal da reação foi sempre a cicloexenona. Os estudos também revelaram que CoO é a espécie mais ativa quando comparado com Co²⁺, Co₃O₄ e Fe₃O₄ nas mesmas condições reacionais. O catalisador de CoO foi empregado na oxidação de monoterpenos mostrando alta seletividade para a formação dos produtos alílicos, resultando em derivados oxigenados altamente valiosos para a indústria de fragrâncias.

Palavras-chave: Óxido de cobalto, nanopartículas magnéticas, oxidação alílica, cicloexeno.

ABSTRACT

(Silva, F.P.) **Allylic oxidation of alkenes catalyzed by supported cobalt oxide nanoparticles.** 2011. (82p). Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This master thesis describes the synthesis and characterization of a magnetically recoverable CoO catalyst for allylic oxidation of alkenes. The catalyst was prepared through the deposition of the catalytic active metal nanoparticles of 2-3 nm on silica-coated magnetite nanoparticles. The magnetic nature of the support allowed the easy separation of catalyst from the reaction medium after the completion of the reaction by simply placing a magnet on the reactor wall. The magnetic separation technique used was able to completely isolate the solid from the liquid phase, making the use of other separation methods such as filtration and centrifugation, commonly used in liquid heterogeneous systems, unnecessary. The catalyst was initially tested in the oxidation of cyclohexene, as a model substrate, and showed high selectivity to the formation of the allylic product, cyclohex-2-en-1-one, an interesting starting reactant for many reactions in the chemical industry. The oxidation reactions were performed using O₂ as primary oxidant, eliminating the use of toxic oxidants such as chromate or permanganate, which are not environmentally friendly. The synthesized catalyst was found to be reusable in successive runs, with the increasing selectivity to the allylic ketone as the catalyst lost its activity. The leaching of active species to the reaction medium, a common problem in heterogeneous catalysis, was not observed. A kinetic study showed that even at initial times the catalyst is selective for the allylic oxidation despite the direct oxidation, which leads to the formation of the epoxy product. For all reactions studied in different times, the product was always cyclohexenone. The studies also revealed that CoO is the most active species when compared to Co²⁺, Co₃O₄ and Fe₃O₄ in the catalytic conditions studied. The CoO catalyst was used in the oxidation of monoterpenes and showed high selectivity for the allylic products, giving oxygenate derivatives of highly value for fragrance industry.

Keywords: Cobalt oxide, magnetic nanoparticles, allylic oxidation, cyclohexene.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SQUID- Superconducting Quantum Interference

TON – Número de Rotação (*Turnover number*)

TOF – Frequência de Rotação (*Turnover frequency*)

NP – Nanopartículas

NPM – Nanopartículas magnéticas

TEOS – Tetraetilortossilicato

APTES - 3-aminopropiltrietoxissilano

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MET-AR – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

EDS – Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios X

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

ICP-AES – Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

CG – Cromatografia Gasosa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Catálise e catalisadores	17
1.2. Catálise Heterogênea e a Nanotecnologia	22
1.3. Oxidação Catalítica	28
1.4. Catalisadores de cobalto	31
2. OBJETIVOS	35
2.1. Objetivos Gerais	35
2.2. Objetivos Específicos	35
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1. Materiais	36
3.2. Métodos	36
3.2.1. Síntese de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e estabilização em fase orgânica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{oleico}$)	36
3.2.2. Revestimento de NPs magnéticas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)	37
3.2.3. Funcionalização das partículas magnéticas revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$)	38
3.2.4. Síntese do catalisador de cobalto	39
3.2.5. Reações de oxidação de cicloexeno	39
3.3. Reações de oxidação de terpenos	40
3.4. Caracterização do catalisador nanoparticulado de CoO	41
3.4.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	41
3.4.2. Medidas de propriedades magnéticas	42
3.4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X	42
3.4.4. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)	43
3.4.5. Cromatografia gasosa (CG)	43

3.4.5.1. Calibração dos picos do CG.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Preparação e caracterização do catalisador	45
4.1.1. Síntese e caracterização do suporte catalítico.....	45
4.1.2. Síntese e caracterização do catalisador de CoO	51
4.1. Estudo das propriedades catalíticas do CoO em reações de oxidação.....	56
4.1.1. Atividade catalítica do catalisador de CoO na oxidação de cicloexeno....	56
4.1.2. Efeito da pressão, temperatura e tempo na reação de oxidação de cicloexeno	63
4.2. Estudo das propriedades catalíticas de nanopartículas de magnetita.....	67
4.3. Oxidação de Terpenos	69
5. CONCLUSÕES	74
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXO: SÚMULA CURRICULAR	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de reação ideal em termos de economia atômica.	16
Figura 2: Esquema do efeito de um catalisador em uma reação química $R \rightarrow P$. Em vermelho: caminho alternativo com menor energia de ativação (E_a) fornecido pelo catalisador.	18
Figura 3: Exemplo de separação magnética.	23
Figura 4: Métodos de estabilização de nanopartículas metálicas. (A) estabilização eletrostática e (B) estabilização estérica.	27
Figura 5: Esquema representativo de oxidação alílica de alcenos.	31
Figura 6: Epoxidação de 2-metildec-2-eno usando complexo de Co(II).	33
Figura 7: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de magnetita revestida por ácido oléico ($Fe_3O_4@oleico$). Retirado de Rossi, Vono <i>et al.</i> , 2007.	46
Figura 8: a) imagem de MET e b) análise de EDS de $Fe_3O_4@SiO_2$. No detalhe histograma de distribuição de tamanho de NPs.	48
Figura 9: Curva de magnetização para o material $Fe_3O_4@SiO_2-CoO$. Retirado de Jacinto, Santos <i>et al.</i> , 2009.	49
Figura 10: Esquema da hidrólise do APTES na superfície da sílica (Howarter e Youngblood, 2006) - (A) condensação entre as moléculas de APTES, (B) condensação do APTES na superfície do suporte magnético de sílica.	51
Figura 11: a) Imagem de MET e b) análise de EDS do catalisador magneticamente recuperável de CoO.	52
Figura 12: (a) Imagem de MET de uma unidade catalítica formada pelo núcleo de Fe_3O_4 e nanopartículas de CoO (indicadas por setas) na camada de sílica e (b) Imagem de microscopia de alta resolução (MET-AR) de nanopartículas de CoO com indicação do espaçamento interplanar.	53
Figura 13: Deconvolução da linha de fotoemissão de Co 2p do catalisador $Fe_3O_4@SiO_2-CoO$	55
Figura 14: Principais produtos da oxidação do cicloexeno.	56
Figura 15: Reuso do catalisador em sucessivas reações de oxidação de cicloexeno- Condições: 25 mg de catalisador (0,004 mmol de Co), 200 μL (2,0 mmol) de substrato, 1,5 mL de cicloexano, $PO_2 = 3 \text{ atm}$, $T = 75 \text{ }^\circ C$; $^{*}TOF = (\text{mol de substrato}) / (\text{mol de catalisador})^{-1} \cdot h^{-1}$ (em 20% de conversão).	60

Figura 16: Catalisador de CoO suportado na presença e ausência de campo magnético: (a) SiO ₂ -CoO e (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -CoO.....	62
Figura 17: Perfil da atividade do catalisador, em termos de rendimento dos produtos formados, na reação de oxidação alílica de cicloexeno. Condições de reação: 500 mol substrato por mol de catalisador, 3 atm de O ₂ e 75°C.....	66
Figura 18: Mecanismo proposto para a oxidação do cicloexeno (Luque, Badamali <i>et al.</i> , 2008)	67
Figura 19: Principais produtos da oxidação de 3-careno (5).	70
Figura 20: Principais produtos da oxidação de β-pineno (6).	70
Figura 21: Principais produtos da oxidação de α-pineno (7).	70
Figura 22: Principais produtos da oxidação de limoneno (8).....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: As 10 substâncias mais produzidas nos Estados Unidos em 2004 (em massa) (Facts & figures for the chemical industry, 2005).....	19
Tabela 2: Oxidação de cicloexeno utilizando $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$	57
Tabela 3: Oxidação de cicloexeno utilizando diferentes catalisadores.....	61
Tabela 4: Oxidação de cicloexeno com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$ em diferentes temperaturas.	64
Tabela 5: Oxidação de cicloexeno com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-CoO}$ em diferentes pressões de O_2	65
Tabela 6: Oxidação de cicloexeno utilizando Fe_3O_4	68
Tabela 7: Oxidação de 3-careno (5), β -pineno (6), α -pineno (7), e limoneno (8) catalisada por $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}^a$	72

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, seja por razões econômicas ou ambientais, a química tem buscado otimizar seus já conhecidos métodos de síntese (Bolm, Beckmann *et al.*, 1999). A maximização da eficiência e a minimização dos custos tem sido um dos maiores desafios da química sintética moderna. A indústria química produz, na maioria de seus processos, uma quantidade de subprodutos muito maior que a aceitável ambientalmente (Dupont, 2000; Sheldon, 2008).

Um processo sintético ideal deveria, a princípio, gerar o produto desejado com 100% de rendimento e seletividade através de uma reação e um processo seguro e ambientalmente favorável. No entanto, a realidade é bem diferente. A maioria dos problemas relacionados aos processos reacionais tem, basicamente, sua origem em nível molecular, isto é, se a reação não for eficiente (rendimento, seletividade, emprego de solventes, separação de produtos e reagentes, etc.) dificilmente o processo poderá ser rentável (Trost, 1991; Hall, 1997).

Do ponto de vista reacional, a “eficiência sintética” não está somente relacionada com o rendimento e seletividade, mas também, com a economia atômica, isto é, com a maximização da incorporação de átomos dos reagentes nos produtos finais. Um exemplo de uma reação química ideal é a reação de adição (intra ou intermolecular) na qual qualquer outro reagente envolvido deve participar em quantidades catalíticas (Figura 1) (Trost, 1991).

Figura 1: Exemplo de reação ideal em termos de economia atômica.

Infelizmente, a maioria dos produtos químicos não pode ser obtida através de reações que respeitem totalmente o princípio da economia de átomos, quer seja pela dificuldade em atingirem-se altos rendimentos ou elevada seletividade, quer seja pelo número limitado de produtos que podem ser alcançados através dessas reações.

Reações catalisadas por metais de transição têm se mostrado uma das melhores opções em termos de economia atômica, seja através da melhoria de processos existentes, ou pela descoberta de novas reações. Nesse sentido, a catálise organometálica homogênea se sobrepõe em relação à catálise heterogênea, uma vez que a maioria das reações catalíticas em meio homogêneo ocorrem com alto rendimento e seletividade, e em condições brandas. (Herrmann e Cornils, 1997) Além disso, os catalisadores homogêneos permitem a produção de produtos moleculares sob medida, devido, principalmente às suas propriedades estéricas e eletrônicas (Dupont, 2000).

Apesar de todas as vantagens da catálise homogênea, a dificuldade na separação do produto da mistura reacional, na recuperação do catalisador e o emprego de solventes são grandes inconvenientes. Essas características limitam o emprego de

1. Introdução

catalisadores homogêneos em processos industriais, deixando assim a maior parte dos processos a cargo dos catalisadores heterogêneos. Um dos aspectos mais atrativos destes últimos é a sua elevada resistência a altas temperaturas, suportando, portanto, uma ampla gama de condições operacionais. Além disso, sua natureza dispensa o uso de etapas extras de extração do produto do meio reacional, resultando assim em processos mais eficientes e mais amigáveis com o meio ambiente, embora sejam menos seletivos (Shriver, Atkins *et al.*, 2006).

1.1. Catálise e catalisadores

A catálise é uma tecnologia extremamente necessária para a resolução de muitos dos problemas mais desafiadores do mundo moderno. A catálise é a chave para a eficiência na conversão química. Em uma época de crescentes limitações tanto energéticas, quanto de matérias primas, além da preocupação com o meio ambiente, a catálise se torna cada vez mais necessária. Atualmente, as novas tecnologias desenvolvidas têm conseguido um rápido progresso no entendimento de detalhes moleculares do funcionamento de um catalisador (Gates, 1992).

Um catalisador é, por definição, uma substância que aumenta a velocidade com que uma reação chega ao equilíbrio, através do fornecimento de um novo caminho reacional com menor energia de ativação (Figura 2). Um catalisador geralmente funciona pela formação de ligações químicas em um ou mais reagentes, facilitando assim sua conversão – sem, contudo, causar efeitos sobre o equilíbrio reacional. Uma

1. Introdução

reação catalítica sempre envolve um ciclo de etapas reacionais, onde o catalisador é convertido de uma forma a outra, sem ser consumido no processo como um todo.

Figura 2: Esquema do efeito de um catalisador em uma reação química $R \rightarrow P$. Em vermelho: caminho alternativo com menor energia de ativação (E_a) fornecido pelo catalisador.

Os catalisadores são amplamente utilizados na natureza, na indústria e no laboratório e estima-se que contribuam com 1/6 do valor de todos os bens manufaturados nos países industrializados. Como mostrado na Tabela 1, das 10 substâncias químicas mais sintetizadas nos Estados Unidos, 7 são produzidas direta ou indiretamente por catálise. Os catalisadores desempenham um papel crescente na busca de um meio ambiente mais limpo, tanto através de destruição de poluentes, por exemplo, em catalisadores automotivos, como através do desenvolvimento de processos industriais mais limpos e que formem menos produtos secundários indesejados (Shriver, Atkins *et al.*, 2006).

1. Introdução**Tabela 1:** As 10 substâncias mais produzidas nos Estados Unidos em 2004 (em massa) (Facts & figures for the chemical industry, 2005).

Classificação	Substância	Processo	Tipo de catalisador
1	Ácido Sulfúrico	Oxidação do SO ₂	Heterogêneo
2	Eteno	Craqueamento de hidrocarboneto	Heterogêneo
3	Propeno	Craqueamento de hidrocarboneto	Heterogêneo
4	Cloro	Eletrólise	Não-Catalítico
5	1,2-dicloroetano	Eteno+Cl ₂	Heterogêneo
6	Ácido Fosfórico	Apatita + H ₂ SO ₄	Não-catalítico
7	Amônia	N ₂ +H ₂	Heterogêneo
8	Hidróxido de Sódio	Eletrólise	Não-Catalítico
9	Ácido Nítrico	NH ₃ +O ₂	Heterogêneo
10	Nitrato de Amônio	Precursores Catalíticos	-

Além da sua importância econômica e contribuição para a qualidade de vida, os catalisadores são interessantes pela sua própria natureza: a influência sofisticada que um catalisador exerce sobre os reagentes pode mudar completamente o resultado de uma reação. O entendimento dos mecanismos das reações catalíticas tem aumentado bastante nos últimos anos, em parte pela grande disponibilidade de moléculas isotopicamente marcadas, pela melhoria dos métodos de determinação das velocidades de reação, pela melhoria das técnicas espectroscópicas e de difração e pelos avanços em cálculos de orbitais moleculares muito mais confiáveis.

1. Introdução

Os catalisadores podem ser classificados em três tipos: os heterogêneos, os homogêneos e os híbridos. Os catalisadores homogêneos encontram-se na mesma fase que os reagentes, normalmente isto significa que eles estão presentes como solutos em uma mistura reacional líquida. Os catalisadores heterogêneos estão presentes em uma fase diferente daquela dos reagentes, isto quer dizer que eles estão presentes como sólidos e os reagentes apresentam-se como gases ou líquidos. Os catalisadores híbridos são aqueles que não podem ser classificados simplesmente em heterogêneos ou homogêneos. Estes catalisadores aliam a alta seletividade dos catalisadores homogêneos à facilidade de separação dos catalisadores heterogêneos, e algumas vezes são designados por catalisadores homogêneos heterogeneizados. Dentro da classe dos catalisadores híbridos encontram-se os líquidos iônicos e os complexos ancorados em suportes sólidos (Shriver, Atkins *et al.*, 2006).

A catálise heterogênea, apesar de ser beneficiada pela fácil separação do catalisador e possível operação em temperaturas elevadas, sofreu por muito tempo pela falta de seletividade e compreensão de aspectos mecanísticos indispensáveis para melhorias nos parâmetros catalíticos. Já a catálise homogênea, que é muito eficiente, seletiva e opera por mecanismos conhecidos e mais facilmente estudados, é muito pouco empregada em processos industriais pela difícil separação do catalisador e limitada estabilidade térmica. Na indústria química, onde 75% dos processos sintéticos envolvem pelo menos uma etapa catalítica, a catálise homogênea é empregada em apenas 10-15% dos casos, sendo que a catálise heterogênea fica com a maior participação (Hagen, 2006).

1. Introdução

Os catalisadores podem afetar o sistema reacional de varias maneiras. Eles podem:

- (i) se ligar aos reagentes, polarizando assim suas ligações, que é o caso das reações carbonílicas catalisadas por ácido;
- (ii) agir formando intermediários específicos que não seriam produzidos naturalmente, como os ésteres de ósmio na hidroxilação de alcenos catalisada por OsO_4 , ou
- (iii) podem causar a quebra dos reagentes tornado-os espécies ativas, como na quebra da molécula de hidrogênio em reações de hidrogenação catalítica.

Cineticamente falando, as reações catalíticas são essencialmente reações químicas. O que significa dizer que a taxa de reação depende essencialmente da frequência de colisões entre os reagentes na etapa determinante da reação. Geralmente, o catalisador participa da etapa lenta da reação, e a velocidade é limitada pela quantidade de catalisador e por sua atividade. Na catálise heterogênea, a difusão dos reagentes e dos produtos na superfície catalítica podem ser os determinantes na velocidade da reação. O mesmo pode ser dito para a ligação de reagentes e liberação de produtos na catálise homogênea (Masel, 2001).

Apesar dos catalisadores não serem consumidos durante a reação, eles podem sofrer inibição, desativação ou até mesmo serem destruídos em processos secundários. Na catálise heterogênea, o processo secundário que ocorre com maior frequência é o recobrimento dos sítios catalíticos por subprodutos poliméricos. Adicionalmente, catalisadores heterogêneos podem ainda sofrer dissolução na solução reacional em um sistema sólido-líquido, ou então evaporar em um sistema sólido-gás.

1.2. Catálise Heterogênea e a Nanotecnologia

Com os avanços da nanotecnologia, das técnicas de caracterização de materiais e de metodologias de preparação de nanopartículas metálicas, a catálise heterogênea recebeu um novo impulso. O maior controle na morfologia das nanopartículas, dispersão de tamanho e propriedades superficiais que as técnicas atuais propiciam levou a um maior entendimento das relações entre propriedades das nanopartículas e desempenho catalítico. Propriedades catalíticas únicas têm sido observadas ou alcançadas com catalisadores nanométricos (Narayanan, Tabor *et al.*, 2008).

Novos suportes sólidos nanoestruturados têm contribuído também para o aumento da dispersão de catalisadores metálicos, aumento da seletividade ou mesmo para o desenvolvimento de novas estratégias de separação e reciclagem de catalisadores.

Com o emprego de nanopartículas superparamagnéticas como suportes para catalisadores desenvolveu-se a separação magnética, que é uma estratégia poderosa para facilitar a separação do catalisador do meio reacional além de permitir a sua reutilização em sucessivas reações em batelada. Ao contrário de procedimentos como filtrações, centrifugações ou extrações (líquido-líquido ou cromatográficas), a separação magnética, exemplificada na Figura 3, dispensa o uso de substâncias auxiliares (solventes, elementos filtrantes, etc.) tornando o processo mais limpo e rápido, além de diminuir também possíveis gastos de energia relacionados com o uso de centrífugas, por exemplo (Shylesh, Schunemann *et al.*). Atualmente muitos exemplos de catalisadores separáveis magneticamente podem ser encontrados na literatura.

1. Introdução

Partículas magnéticas podem ser utilizadas tanto como catalisadores ou então como suporte para os catalisadores compostos de uma grande variedade de catalisadores metálicos ou orgânicos (Shylesh, Schunemann *et al.*). A separação magnética já foi aplicada em uma variedade de reações catalíticas como hidrogenações (Rossi, Silva *et al.*, 2007; Rossi, Vono *et al.*, 2007; Jacinto, Kiyohara *et al.*, 2008), acoplamentos carbono-carbono (Costa, Kwohara *et al.*, ; Stevens, Li *et al.*, 2005), reações de oxidação (Polshettiwar e Varma, 2009; Schröder, Join *et al.*, 2011), hidroformilação (Yoon, Lee *et al.*, 2003; Jiang e Gao, 2006), entre outras.

Figura 3: Exemplo de separação magnética.

A nanotecnologia abriu também novas perspectivas para a melhoria da seletividade e estudos mais detalhados das relações entre estrutura e atividade dos catalisadores heterogêneos (Roucoux, Schulz *et al.*, 2002; Doyle, Shaikhutdinov *et al.*, 2003; Astruc, Lu *et al.*, 2005; Hagen, 2006). O resultado imediato esperado pelo emprego de nanomateriais em catálise encontra-se no ganho na razão área/massa, e, portanto, no aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador. Materiais na escala

1. Introdução

nanométrica têm número de ligação deficiente, o que dá origem a uma valência insaturada, deixando os átomos da superfície com alta energia superficial. Além disso, para nanopartículas muito pequenas, a curvatura na estrutura do cristal pode levar a um enfraquecimento adicional das ligações presentes. Para nanopartículas com formas não esféricas, os átomos presentes em arestas e vértices da estrutura cristalina têm maior energia superficial, uma vez que, eles são mais deficientes no número de ligações químicas. Todos esses fatores tornam os átomos superficiais fisicamente instáveis e quimicamente ativos (Narayanan, Tabor *et al.*, 2008). A preparação dos chamados nanocatalisadores, através de técnicas que permitem um maior controle do tamanho de cada nanopartícula metálica, da morfologia e da cristalinidade leva, por exemplo, a uma maior reprodutibilidade da atividade catalítica na catálise realizada por nanocatalisadores do que na catálise por catalisadores heterogêneos clássicos. De fato, foi atribuído a esses catalisadores um comportamento intermediário entre os homogêneos e heterogêneos clássicos (Heiz e Landman, 2007).

Os catalisadores heterogêneos tradicionais usados em processos industriais são na maioria dos casos compostos por partículas metálicas suportadas em sólidos inorgânicos, usualmente óxidos de metais, preparados por impregnação úmida e tratamento térmico (Gates, 1995). No entanto, este processo não permite controlar a formação dos sítios metálicos, o que leva à formação da estrutura mais estável, mas que pode não ser a mais ativa. A caracterização destes catalisadores também é complicada e, na maioria dos casos, qualquer tentativa de relacionar estrutura e desempenho acaba sendo especulativa. Catalisadores compostos por nanopartículas

1. Introdução

metálicas preparados sob condições controladas permitem a formação de estruturas superficiais cineticamente controladas que têm contribuído muito para elucidar os mecanismos catalíticos envolvendo mudanças dinâmicas dos sítios ativos numa escala molecular (Finke, 2002).

Um problema associado às nanopartículas é sua baixa estabilidade frente à aglomeração, uma vez que nanopartículas de metais de transição são apenas cineticamente estáveis e a formação do metal massivo (bulk) é termodinamicamente estável (Figueiredo e Ribeiro, 1987). Desta forma, as nanopartículas devem ser estabilizadas para evitar a coalescência e formação do produto termodinamicamente mais favorável.

Existem basicamente três tipos de estabilização de nanopartículas: eletrostática, estérica e a combinação das duas. A estabilização eletrostática (Figura 4A) é obtida pela coordenação de espécies aniônicas, tais como haletos e carboxilatos nos átomos metálicos coordenativamente insaturados presentes na superfície da partícula metálica. Isto causa a formação de uma dupla camada elétrica (na verdade, podem ser múltiplas camadas difusas), que causam repulsão coulombiana entre as nanopartículas. A estabilização estérica (Figura 4B) é obtida pela presença de grupos volumosos, tipicamente materiais orgânicos, que pelo seu volume impedem a aproximação e coalescência das nanopartículas. Outros estabilizantes atuam por uma combinação de efeito estérico e eletrostático, como é o caso dos polioxiânions (Finke, 2002). A presença de grupos estabilizantes pode envenenar a superfície metálica e inibir a atividade catalítica e, portanto, devem ser cuidadosamente selecionados. O irídio, por

1. Introdução

exemplo, conhecido por promover hidrogenação de alcenos, cetonas e aldeídos, apresenta atividade catalítica diferenciada dependendo do ligante escolhido para sua estabilização, isto ocorre como resultado da maior ou menor facilidade de dessorção do ligante da superfície do metal, aumentando assim a exposição da superfície metálica, e mudando a atividade catalítica deste metal [stowell, 2005]. Além disso, a estabilização dos nanopartículas na mesma fase que os reagentes torna a separação do catalisador do meio reacional problemática assemelhando-se aos catalisadores homogêneos (Ichikuni, Shirai *et al.*, 1996). Alternativas para transpor este problema têm sido o uso de sistemas bifásicos, a exemplo do sistema bifásico água/solvente orgânico (Roucoux, Schulz *et al.*, 2003; Widegren e Finke, 2003), sistema bifásico com líquidos iônicos (Dupont, Fonseca *et al.*, 2002; Mevellec, Roucoux *et al.*, 2004; Rossi, Machado *et al.*, 2004; Vasylyev, Maayan *et al.*, 2006), ou ainda com a imobilização das nanopartículas em suportes sólidos (Shylesh, Schunemann *et al.*, ; Bönnemann e Brijoux, 1996; Scheeren, Machado *et al.*, 2003; Geldbach, Zhao *et al.*, 2006).

1. Introdução

Figura 4: Métodos de estabilização de nanopartículas metálicas. (A) estabilização eletrostática e (B) estabilização estérica.

Vale lembrar que por questões de solubilidade dos substratos, as reações podem ser governadas por transferência de massa e é por esta razão que as taxas de reações alcançadas em meio bifásico são bastante baixas. Por exemplo, numa reação de grande interesse como a hidrogenação de benzeno, as taxas de reação expressas pela frequência de rotação (TOF), ou seja, o número de mols de moléculas de substrato convertidas por mol de catalisador em um dado tempo, não passa de algumas centenas de h^{-1} em condições brandas (Mevelléc, Roucoux *et al.*, 2004). De um modo geral, os catalisadores sólidos suportados têm atividades catalíticas maiores, com TOF na ordem de alguns milhares de h^{-1} em condições reacionais similares aos sistemas bifásicos (Niederer, Arnold *et al.*, 2002).

1.3. Oxidação Catalítica

A oxidação catalítica tem desempenhado o papel principal no ambicioso projeto de uma química industrial mais sustentável. Durante os últimos anos, na tentativa de seguir as restrições ambientais, grandes esforços têm sido feitos na tentativa de desenvolver oxidações catalíticas para a indústria de química fina, que sejam mais eficientes e mais limpas. Os métodos tradicionais de oxidações em química fina envolvem quantidades estequiométricas de reagentes inorgânicos tóxicos, como permanganatos ou cromatos. Estas reações geram grandes quantidades de resíduos contendo sais inorgânicos juntamente com o produto alvo. Além disso, recentemente há uma pressão considerável na substituição desses métodos antigos por rotas catalíticas mais limpas. Uma tecnologia sintética limpa deve acontecer, como discutido anteriormente, com economia atômica e, além disso, ter um impacto ambiental baixo, minimizando a geração de resíduos tóxicos e o custo de tratamento de efluentes. O sistema ideal para oxidações “verdes” é aquele que utiliza oxigênio molecular como oxidante primário, catalisadores recicláveis e solventes não tóxicos. Sendo assim, o atual objetivo da pesquisa nesta área é o desenvolvimento de catalisadores metálicos efetivos que possam ativar o oxigênio molecular em condições brandas e transferir oxigênio para substratos com alta seletividade (Cavani e Teles, 2009). O uso de outros oxidantes ambientalmente amigáveis, como por exemplo, peróxido de hidrogênio e ar, no lugar dos oxidantes clássicos como ácido nítrico, permanganatos ou cromatos, também é muito desejável (Arends e Sheldon, 2001).

1. Introdução

De fato, a substituição de oxidantes estequiométricos convencionais, que produzem grandes quantidades de resíduos perigosos, por processos catalíticos mais amigáveis é uma tendência da indústria de química fina moderna (Menini, Pereira *et al.*, 2008).

Apesar das incríveis conquistas científicas e do sucesso da implementação de várias tecnologias, alguns processos ainda produzem grandes quantidades de resíduos ou operam sob condições que não levam aos níveis de seletividade desejados. Atualmente, alguns processos que evidenciam o possível papel da oxidação catalítica seletiva para o desenvolvimento de uma química industrial mais sustentável são: (a) novas estratégias para a geração do oxidante e o uso de oxidantes alternativos; (b) ativação de alcanos leves sob condições brandas e oxidação nos átomos de carbono terminais; (c) síntese direta de peróxido de hidrogênio pela oxidação de hidrogênio e seu uso *in situ* como uma rota viável para oxidações eletrofílicas mais econômicas; (d) configurações alternativas de reatores e modos alternativos de contato dos reagentes; (e) valorização de suportes biomoleculares para oxidação catalítica; (f) novos catalisadores feitos de nanopartículas suportadas para oxidação em condições brandas, e (g) tornar o ciclo do cloro mais eficiente na indústria química, pelo uso direto de HCl como co-reagente em reações de oxicloração (Cavani, 2010).

A oxidação catalítica é a chave para a conversão de produtos derivados do petróleo em produtos químicos úteis com alto grau de oxidação, como álcoois, compostos carbonílicos e epóxidos. Milhões de toneladas destes compostos são produzidas anualmente no mundo todo e encontram aplicações nas mais diversas áreas da indústria química, indo desde a indústria farmacêutica até a produção de bens de

1. Introdução

consumo em larga escala (Sheldon e Kochi, 1981). A produção de óxido de etileno partindo de etileno na presença de oxigênio molecular catalisada por sais de prata, a formação de ácido tereftálico partindo de p-xileno na presença de sais de manganês e cobalto utilizando oxigênio molecular e o processo de oxidação Wacker de alcenos a compostos carbonílicos catalisada por sais de paládio são exemplos de processos oxidativos comerciais bem sucedidos (Punniyamurthy, Velusamy *et al.*, 2005).

A maior realização industrial dos últimos 10 anos foi a produção de epóxidos leves, como o óxido de cicloexeno, um importante intermediário orgânico para a produção de fármacos, agentes pesticidas e estabilizantes para hidrocarbonetos clorados. Outra importante transformação funcional em química sintética é a oxidação alílica de alcenos. Tanto o cicloexenol, como a cicloexenona são importantes intermediários sintéticos (Zhang, Xia *et al.*, 2007).

Recentemente, um grande esforço tem sido feito na busca de um catalisador ativo para reações de oxidação alílica de alcenos usando oxigênio molecular como agente oxidante. A oxidação alílica converte um grupo metileno em um álcool ou uma cetona alílica (Figura 5) (Yin, Yang *et al.*, 2009). Complexos de metais de transição (Tsuda, Takahashi *et al.*, 1998) e sais de cobre (Komiya, Naota *et al.*, 1997) têm sido usados como catalisadores homogêneos para catalisarem a oxidação de cicloexeno. Além disso, complexos de metais imobilizados e complexos de metais encapsulados têm sido utilizados como catalisadores heterogeneizados. No entanto, a estrutura dos catalisadores homogêneos é freqüentemente destruída durante o processo de extração,

1. Introdução

daí a necessidade do desenvolvimento de catalisadores ativos, com alta eficiência e fácil separação tanto do produto formado, como da mistura reacional (Clark, 1994).

Figura 5: Esquema representativo de oxidação alílica de alkenos.

1.4. Catalisadores de cobalto

O cobalto, um metal do grupo 9 da tabela periódica, é normalmente encontrado junto aos minérios de níquel e de ferro. Assim como esses metais, o cobalto é um metal prateado, mas, no entanto, devido a sua fragilidade em temperatura ambiente, seu uso em engenharia está ligado geralmente à formação de ligas. O cobalto possui propriedades ferromagnéticas e é o único material capaz de aumentar a magnetização de saturação do ferro quando adicionado a este. Materiais ferromagnéticos perdem suas habilidades magnéticas a uma dada temperatura, a chamada temperatura de Curie. O cobalto tem a maior temperatura de Curie conhecida (1121°C). O óxido de cobalto, quando fundido com sílica e misturado com outros óxidos, pode produzir uma enorme gama de cores ou pigmentos desde o

1. Introdução

famoso azul cobalto, o amarelo e até mesmo o preto. A estrutura atômica do cobalto contribui para sua valência variável. O Co^{2+} é a espécie iônica dominante, mas tanto o Co^{3+} como o Co^+ podem ocorrer, sendo esta propriedade a principal razão para o grande uso do cobalto como catalisador (Hawkins, 2001).

A capacidade do cobalto de sofrer ciclos de oxidação-redução é de grande importância em sua ampla utilização como catalisador. A maior destas aplicações é na produção de ácido tereftálico (TPA) e dimetiltereftálico (DMT) para a fabricação de polietileno tereftalato (PET) usado em fibras de poliésteres, fitas de gravação, recipientes, embalagens de alimentos e adesivos, entre outros. Os catalisadores são geralmente misturas de acetato de cobalto e de manganês na presença de um co-catalisador contendo brometo. Embora estes catalisadores possam ser reutilizados de dez a vinte vezes, a demanda mundial estimada de cobalto para este fim é da ordem de 1600 t/ano.

O cobalto é usado também como catalisador em secantes de tinta, na forma de carboxilatos de cobalto. Muitas tintas são feitas a base de óleos, que se solidificam através da oxidação em presença de ar. Esse processo pode levar anos em alguns casos e a função dos secantes é a de promover uma catálise oxidativa, acelerando assim o processo. Muitas pesquisas mostraram que o cobalto é o melhor e mais rápido secante primário para pinturas e tintas de uso comum.

Outra reação catalisada por cobalto que tem recebido grande atenção é a epoxidação de alcenos com oxigênio molecular. Muitas destas reações ocorrem na presença de co-redutores como aldeídos, acetais e β -cetoésteres. Complexos de

1. Introdução

Co(II) contendo ligantes β -dicetonados com substituintes doadores de elétrons têm se mostrado capazes de catalisar a epoxidação de alcenos na presença de dietilacetal e 2-metilpropanal. Uma vantagem deste processo é que essas reações ocorrem em meio neutro, tornando a epoxidação de alcenos sensíveis a ácidos, possível (Figura 6) (Punniyamurthy, Velusamy *et al.*, 2005).

Figura 6: Epoxidação de 2-metildec-2-eno usando complexo de Co(II).

Sais de cobalto são conhecidos por promoverem uma série de oxidações de substratos orgânicos em fase líquida. Sob certas condições reacionais, a oxidação aeróbica de Co(II) a Co(III), que foi descoberta como sendo a espécie cataliticamente ativa (Sujandi, Han *et al.*, 2006), é um processo lento, mas, pode ser acelerado pela adição de bases como a piridina, que também estabiliza o estado de oxidação mais alto do metal.

A heterogeneização de catalisadores é assunto de grande interesse, especialmente no caso do cobalto, que dispensaria o uso de bases para auxiliar a oxidação do metal e estabilização do mesmo no estado de oxidação mais elevado. Além disso, do ponto de

1. Introdução

vista ambiental, a heterogeneização destes catalisadores dispensaria o uso de solventes e evitaria possíveis perdas do catalisador no processo de separação, diminuindo a geração de resíduos (Menini, Pereira *et al.*, 2008).

Na forma de óxidos sólidos, os catalisadores de cobalto, são classificados como óxidos do tipo p, caracterizados pela capacidade de adsorver oxigênio e gerar espécies ricas em elétrons, como o $-O^-$ e o $-O^{2-}$ (Dhandapani e Oyama, 1997). Catalisadores de óxido de cobalto têm sido testados na decomposição catalítica de ozônio em fase gasosa, mostrando terem o melhor desempenho no aumento da velocidade de decomposição de ozônio gasoso quando comparados com outros catalisadores também a base de óxidos (Beltran, Rivas *et al.*, 2003). O CoO também tem sido utilizado na oxidação seletiva de CO a CO_2 na presença de hidrogênio, mostrando resultados promissores quando comparado ao catalisador mais utilizado para esta reação, composto de CuO (Firsova, Khomenko *et al.*, 2010). A oxidação de alcenos catalisada por CoO apresenta alta seletividade para a formação dos produtos de oxidação alílica (Li, Li *et al.*).

O catalisador que será apresentado nessa dissertação busca aliar muitas das características ideais de um catalisador discutidas acima, como a fácil separação do meio reacional proporcionada pela presença dos núcleos de magnetita no suporte, além de elevada atividade e seletividade para a oxidação alílica de alcenos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho é a preparação de nanopartículas de CoO suportadas como catalisadores em reações de oxidação alílica de alcenos com oxigênio molecular.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar nanocatalisadores de CoO imobilizados em suportes magnéticos, com o objetivo de obter-se catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de oxidação;
- Estudar reações de oxidação utilizando-se apenas O₂ como oxidante primário, dispensando o uso de oxidantes tóxicos como cromatos ou permanganatos;
- Otimizar os sistemas catalíticos, através da variação das condições reacionais, como pressão, temperatura e tempo de reação, em busca dos produtos de oxidação alílica;
- Avaliar a reutilização de uma mesma porção de catalisador em sucessivas reações de oxidação alílica de alcenos empregando apenas separação magnética;
- Caracterizar os catalisadores quanto à morfologia e composição.
- Avaliar a atividade catalítica do catalisador de CoO na oxidação alílica de terpenos, gerando produtos de interesse para a indústria de fragrâncias.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza. Cloretos de ferro(II) e (III), hidróxido de amônio, ácido oléico, tetraetilortossilicato (TEOS), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), os padrões para as análises de CG (cicloex-2-en-1-ona, cicloex-2-en-1-nol, 7-oxabicyclo[4.1.0]heptano e 7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ona e p-xileno) e diclorometano foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Nitrato de Cobalto hexahidratado foi fornecido pela Vetec. O tolueno foi destilado e seco antes do uso. Os solventes utilizados foram de grau analítico.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e estabilização em fase orgânica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ oleico)

O protocolo escolhido para a síntese de NPs magnéticas foi o conhecido método da co-precipitação (Philipse, Vanbruggen *et al.*, 1994). Na primeira etapa, 20 mL de uma solução aquosa de FeCl_3 (1 mol. L^{-1}) e 5 mL de uma solução aquosa ácida de FeCl_2 (2 mol L^{-1}), foram misturadas e adicionadas a um balão contendo 250 mL de uma solução aquosa de amônia ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) (0,7 mol. L^{-1}). A mistura foi mantida sob agitação mecânica por 30 minutos, em atmosfera de N_2 , a 10.000 rpm utilizando-se um homogeneizador (Turrax T18 homogenizer, IKA works). Imediatamente após a adição

3. Procedimentos Experimentais

da solução de sais de ferro ao meio alcalino, um precipitado escuro gelatinoso se forma e, após os 30 minutos de agitação mecânica, este foi isolado da solução com o auxílio de um ímã de neodímio-ferro-boro (~ 4000 G). A remoção da amônia residual foi feita lavando-se o sólido magnético com água destilada (4x 100 mL) e decantando a solução, sempre com o auxílio do ímã.

A estabilização das NPMs em meio orgânico foi feita utilizando-se ácido oléico (Shen, Laibinis *et al.*, 1999). Para isso, o sólido obtido na etapa anterior foi suspenso em 250 mL de água destilada e, então, 5 mL de acetona contendo 2,2 mL (7,0 mmol) de ácido oléico foram adicionados. A solução foi agitada mecanicamente a 10.000 rpm por 30 minutos. A magnetita foi separada magneticamente após a adição de 300 mL de acetona. Após a etapa de separação, o material obtido foi lavado com acetona (3 x 50 mL), redisperso em 50 mL de cicloexano e centrifugado a 2.000 rpm por 30 minutos para remoção das partículas maiores e do material não estabilizado. A solução resultante de magnetita estabilizada em cicloexano foi armazenada e rotulada como Fe₃O₄@oleico.

A concentração de Fe₃O₄@oleico dispersa em cicloexano foi determinada gravimetricamente como 25,5 mg de Fe₃O₄ . mL⁻¹ de solução.

3.2.2. Revestimento de NPs magnéticas por sílica (Fe₃O₄@SiO₂)

As NPs magnéticas estabilizadas em cicloexano foram revestidas por uma camada de sílica utilizando-se o método de microemulsão reversa (Jacinto, Kiyohara *et al.*, 2008). Nesta etapa, 89,2 g do surfactante IGEPAL CO-520 (éter poli(oxietileno)

3. Procedimentos Experimentais

nonifenílico) foram transferidos para um balão de 3 L e dissolvidos em 1,4 L de cicloexano. Em seguida, foram adicionados 400 mg de magnetita estabilizada com ácido oléico (15,6 mL de $\text{Fe}_3\text{O}_4@oleico$) e 19 mL de $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (28,0-30,0%). A solução foi mantida sob agitação mecânica utilizando-se um agitador mecânico IKA RW 20 por 5 minutos para que se obtivesse uma solução límpida e homogênea. Na última etapa, foram adicionados lentamente 15,4 mL do precursor de sílica tetraetilortossilicato (TEOS) e a solução foi mantida sob agitação lenta. Após 16 horas, o material foi precipitado pela adição de metanol (aproximadamente 300 mL) e isolado utilizando-se um funil de separação. Após a etapa de separação, a fase líquida contendo o material magnético revestida por sílica foi submetido à lavagem com metanol (1 x 50 mL) e etanol (3 x 50 mL). Após cada lavagem, a fase líquida contendo o sólido foi centrifugada a 7000 rpm por 60 minutos. O sólido obtido na última lavagem com etanol foi seco em estufa a 100 °C por 3 horas e o material foi, posteriormente, macerado, isolado e identificado como $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$. O rendimento médio dessa reação é de 5 g de material.

3.2.3. Funcionalização das partículas magnéticas revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-NH}_2$)

O reagente empregado para a modificação da superfície da sílica com grupos NH_2 foi o 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES). Nesta reação foram adicionados 500 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ a 100 mL de tolueno seco contendo 1 mL de APTES (1% v/v). A solução obtida foi agitada magneticamente por 2 horas, sob atmosfera de N_2 . Decorrido o tempo

3. Procedimentos Experimentais

reacional, o sólido foi isolado magneticamente e lavado com tolueno (aproximadamente 100 mL). O sólido foi curado em estufa a 100°C por 20 horas. O sólido obtido foi identificado como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

3.2.4. Síntese do catalisador de cobalto

A 400 mg de suporte magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ foram adicionados 100 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 100 mL de água destilada. A mistura resultante foi agitada por 1 h. O sólido foi então separado magneticamente e lavado com água destilada (1 x 50 mL). Em seguida, o material contendo Co^{2+} foi redisperso em uma nova porção de 100 mL de água destilada e foi tratado com uma solução aquosa de NaOH (2 mol L^{-1}) até atingir pH 11. A suspensão foi então novamente agitada por mais 2 horas a 100°C. O sólido resultante foi então separado magneticamente e lavado com água destilada até que a mesma fosse recuperada com pH 7. O sólido foi então seco sob vácuo por 30 min a temperatura ambiente, isolado como um pó e identificado como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$. O percentual de Co no sólido após cada síntese foi analisado por ICP-AES, resultando em uma faixa de 1,4-3,5% em massa.

3.2.5. Reações de oxidação de cicloexeno

As reações de oxidação foram realizadas em um reator de vidro tipo Fischer-Porter conectado a um reservatório de oxigênio. Para cada reação, 25 mg do catalisador (0,004 mmol de Co), 200 μL de cicloexeno (2,0 mmol) e 1,5 mL de solvente foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte. A proporção molar de substrato/cobalto foi

3. Procedimentos Experimentais

mantida em 500/1. O reator foi carregado com 3 atm de oxigênio, colocado em um banho de silicone, mantendo a temperatura escolhida constante com o auxílio de um controlador (IKA ETS-D5), e submetido a agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). Após o tempo de reação desejado, o catalisador foi recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã colocado junto à parede do reator. A solução resultante foi recolhida com uma seringa e o catalisador isolado pôde ser reutilizado pela adição de novas porções de substrato. O produto obtido foi analisado por CG.

3.3. Reações de oxidação de terpenos

As reações de oxidação de terpenos foram feitas em colaboração com o Laboratório de Catálise da UFMG da Prof^a Elena V. Gusevskaya. As oxidações foram realizadas em um reator de vidro equipado com agitação magnética e um sistema de monitoramento de O₂. Para cada reação, uma mistura de monoterpene (18 mmol) e do catalisador (18 μmol de Co) foram adicionados ao reator. O reator foi carregado com 1 atm de oxigênio, colocado em um banho de silicone, mantendo a temperatura escolhida constante e submetido a agitação magnética, por 24 h. As reações foram acompanhadas pela medida da variação da pressão de oxigênio no reator e por CG.

3. Procedimentos Experimentais

3.4. Caracterização do catalisador nanoparticulado de CoO

3.4.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises morfológicas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em um equipamento Philips CM 200 (operando com uma voltagem de aceleração de 200 kV) no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, no Laboratório de Microscopia Eletrônica em colaboração com o Prof Pedro Kiyohara. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) e Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios X (EDS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas – SP) em um microscópio JEOL JEM-3010 ARP, operando a uma voltagem de 300 kV.

As amostras foram preparadas suspendendo uma pequena quantidade do sólido (~1 mg) a ser analisado, em um tubo de microcentrífuga, contendo aproximadamente 1 mL de água destilada. A mistura foi sonicada por alguns segundos em um aparelho de ultrassom Branson-2200 e uma gota de solução foi depositada em uma grade de cobre revestida com carbono (Ted Pella, Inc.). A amostra foi seca por 24 horas e, em seguida, submetida à análise.

O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida de duas dimensões de aproximadamente 500 nanopartículas com o auxílio do programa Image Tool for Windows 3.0®. O histograma de distribuição de tamanho foi feito, após tratamento estatístico dos dados, usando o programa Origin 8.0®.

3. Procedimentos Experimentais

3.4.2. Medidas de propriedades magnéticas

Os experimentos de medidas magnéticas foram realizados usando um magnetômetro SQUID (superconducting quantum interference device) MPMS da Quantum Design no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas, em colaboração com o Prof. Renato Jardim. As medidas de $M \times H$ (magnetização $\times$ campo) foram realizadas a temperatura constante (300 K e 5 K). O campo H foi variado de -70 até 70 kOe.

3.4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X

A análise química superficial foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, no Laboratório de Física de Superfícies do Prof. Richard Landers. Os espectros de XPS foram obtidos com um analisador esférico VS HA-100 usando um ânodo de alumínio (linha $K\alpha$ do Al, $h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de raios X. Os espectros de alta resolução foram medidos com energia de passagem igual a 44 eV, que produz uma linha de largura total à meia-altura de $1,7$ eV para a linha do Au ($4f_{7/2}$). As amostras em pó foram prensadas em pastilhas, e fixadas a um suporte de aço inoxidável utilizando fita dupla face, e submetidas à análise. Para corrigir os efeitos de carga os espectros foram ajustados para que a energia de ligação do C $1s$ fosse $284,6$ eV. Os ajustes da curva foram realizados utilizando-se uma função Gaussiana e o “background” do tipo Shirley foi subtraído dos dados.

3. Procedimentos Experimentais

3.4.4. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)

As análises de ICP-AES foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente da marca Spectro modelo Genesis SOP da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A técnica de ICP-AES foi utilizada na quantificação de Co e Fe no suporte catalítico. A técnica também serviu para avaliar a existência e concentração dos elementos constituintes do catalisador lixiviados nos produtos das reações estudadas.

3.4.5. Cromatografia gasosa (CG)

Os produtos das reações de oxidação do cicloexeno foram caracterizados em um equipamento Shimadzu GC-2010 equipado com coluna capilar Rtx-Wax de 30 metros utilizando o polímero orgânico polietilenoglicol como fase estacionária e hélio como gás de arraste.

A análise dos produtos de oxidação foi feita utilizando-se os seguintes parâmetros: temperatura inicial de 40°C, temperatura final de 200°C, taxa de aquecimento de 10° min⁻¹ e um fluxo de gás de 1,41 mL min⁻¹. As conversões e a seletividade foram calculadas baseando-se nas áreas dos picos do CG calibrados com padrão interno (p-xileno). A quantificação e qualificação dos picos do CG foram verificadas por comparação com os produtos autênticos.

Os produtos das reações de oxidação de terpenos foram caracterizados em um equipamento Shimadzu modelo 17A equipado com coluna capilar Carbowax 20 m e

3. Procedimentos Experimentais

com detector de ionização em chama (FID). A análise dos produtos foi feita utilizando-se os seguintes parâmetros: temperatura inicial de 80°C, temperatura final de 220°C, taxa de aquecimento de 10° min⁻¹ e um fluxo de gás de 1,30 mL min⁻¹. As conversões e a seletividade foram calculadas baseando-se nas áreas dos picos do CG calibrados com padrão externo (dodecano). A quantificação e qualificação dos picos do CG foram verificadas por comparação com os produtos autênticos.

3.4.5.1. Calibração dos picos do CG

A calibração dos picos dos cromatogramas obtidos por CG foi realizada utilizando-se os produtos em grau analítico e p-xileno, como padrão interno, fornecidos pela Sigma-Aldrich. Para a calibração foram preparadas duas soluções estoque, uma de padrão interno diluído em diclorometano (200,0 mM de p-xileno) e a segunda contendo os produtos reacionais, na concentração de 200 mM cada, também diluídos em diclorometano.

Para a confecção da curva de calibração foram preparadas 6 amostras variando-se a concentração dos produtos e mantendo o padrão interno constante. Após preparadas, as amostras foram injetadas no CG utilizando as mesmas condições de análise de reação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação e caracterização do catalisador

4.1.1. Síntese e caracterização do suporte catalítico

Para compor o núcleo magnético do suporte catalítico, o óxido de ferro escolhido foi a magnetita (Fe_3O_4), um óxido misto de Fe(II) e Fe(III) e considerado o material mais magnético de todos os minerais existentes na Terra (Harrison, Dunin-Borkowski *et al.*, 2002). A magnetita é composta de dois sítios de Fe(III) e um sítio de Fe(II), dando origem ao óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Existem diversos protocolos na literatura para sua síntese e estabilização, todos simples e eficientes, dando bons rendimentos reacionais.

O método escolhido para a síntese do núcleo magnético foi o conhecido método da co-precipitação, no qual duas soluções de cloretos de Fe(II) e Fe(III) são misturados de forma a obter a proporção molar 1:2 e em seguida são adicionadas a um meio alcalino previamente desaerado para precipitar o óxido de ferro Fe_3O_4 (Equação 1).

A estabilização das nanopartículas formadas de magnetita em meio orgânico faz-se através do recobrimento de suas superfícies com ácido oléico, tornado-as hidrofóbicas e “solúveis”.

4. Resultados e Discussão

A solução resultante apresenta propriedades de um ferrofluido e conforme a análise de MET as NPMs apresentam tamanho médio de $10 \pm 0,36$ nm (Figura 7) (Rossi, Vono *et al.*, 2007).

Figura 7: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de magnetita revestida por ácido oléico ($\text{Fe}_3\text{O}_4@oleico$). Retirado de Rossi, Vono *et al.*, 2007.

A etapa seguinte consiste no revestimento das nanopartículas de magnetita estabilizadas com ácido oléico com sílica. A sílica foi escolhida por ser um óxido bastante usado como suporte catalítico (Shylesh, Zhou *et al.*), por ter superfície que pode ser facilmente modificada por organossilanos (Wang, Otuonye *et al.*, 2009), que podem permitir um maior ambiente para coordenação do metal no suporte. O método empregado para o revestimento das nanopartículas foi o da microemulsão reversa, já descrito por Jacinto *et al* (Jacinto, Kiyohara *et al.*, 2008). Este método consiste na utilização de micelas, formadas pela ação de um surfactante na interface óleo/água, como nanoreatores para o crescimento de uma camada de sílica no entorno das NPMs.

4. Resultados e Discussão

A utilização destes pequenos reatores possibilita a formação de partículas de tamanho pequeno e também previne a aglomeração das mesmas. (Aubert, Grasset *et al.*). Após a formação da camada de sílica, a emulsão é quebrada com o auxílio de metanol e as partículas revestidas são isoladas e lavadas novamente com metanol. Esta etapa retira da solução o excesso de TEOS que não reagiu, prevenindo assim a sua condensação, que pode ocorrer em contato com meio polar, levando à formação de nanopartículas de sílica sem núcleo magnético ou mesmo agregar as partículas recobertas já formadas.

A análise morfológica por MET do material obtido mostra um sólido do tipo *core-shell*, sendo composto de um núcleo de magnetita e revestido com uma camada de sílica (Figura 8a). A medida do tamanho das partículas, realizada com o auxílio do programa Image Tool, mostrou que o suporte catalítico é formado por esferas de sílica de diâmetro médio de 36 ± 5 nm (Figura 8b). A análise de EDS da região das partículas mostra a presença de Si, Fe e O, como esperado (Figura 8c).

4. Resultados e Discussão

Figura 8: a) imagem de MET, b) análise de EDS de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; (c) histograma de distribuição de tamanho de NPs.

O sólido obtido mostrou ter excelentes propriedades magnéticas para seu uso como um suporte catalítico com resposta a um campo magnético aplicado, porém sem interação entre partículas na ausência de campo magnético aplicado, ou seja, características de nanomateriais superparamagnéticos (Correa, Bordallo *et al.*). A Figura 9 mostra a curva de magnetização de um material similar a este obtido por Jacinto *et al* (Jacinto, Santos *et al.*, 2009). O formato da curva de magnetização mostra

4. Resultados e Discussão

que o material possui características de um material superparamagnético, evidenciado pela sua baixa coersividade, aproximadamente 2 Oe, à temperatura ambiente (300 K), além de remanência próxima a zero na ausência de campo aplicado. Já a 5 K, o material apresenta um campo coersivo maior, indicando estar abaixo da temperatura de bloqueio, outra característica dos materiais superparamagnéticos.

Figura 9: Curva de magnetização para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Retirado de Jacinto, Santos *et al.*, 2009.

Visando aumentar a afinidade do suporte catalítico pelo metal o que acarretaria em um aumento da quantidade de metal imobilizada por massa de suporte, foi realizada a funcionalização da superfície da sílica (Lundgren, Bjrefors *et al.*, 2008). Além do aumento na capacidade adsortiva do material, o aumento da afinidade entre o suporte e

4. Resultados e Discussão

o metal levaria a uma diminuição considerável de problemas de desativação do catalisador por perda de metal para a solução de produto oxidado através do processo conhecido como lixiviação. O precursor escolhido para a modificação superficial da sílica com grupamento amina foi o APTES.

A Figura 10 esquematiza o mecanismo de hidrólise e condensação do APTES na superfície de sílica, que leva à consequente inserção dos grupos -NH_2 no material. O mecanismo ocorre de maneira semelhante a uma reação de formação de enol em compostos orgânicos. A primeira etapa consiste na hidrólise dos grupos -OH ligados a superfície das nanopartículas usando como nucleófilo o grupo etanoato do silano. O oxigênio do grupo etanoato ligado ao silício atua como nucleófilo na hidrólise dos grupos -OH do suporte que leva, conseqüentemente, à fixação da molécula de APTES na superfície da sílica. Um cuidado importante nessa etapa foi o uso de solvente seco e o manuseio dos reagentes e a própria reação foi realizada sob atmosfera inerte, para evitar a presença de água no meio reacional, o que poderia levar à ocorrência da hidrólise competitiva do APTES (Figura 10A), levando à formação de aglomerados não-magnéticos.

4. Resultados e Discussão

Figura 10: Esquema da hidrólise do APTES na superfície da sílica (Howarter e Youngblood, 2006) - (A) condensação entre as moléculas de APTES, (B) condensação do APTES na superfície do suporte magnético de sílica.

4.1.2. Síntese e caracterização do catalisador de CoO

O precursor empregado na síntese do catalisador foi o $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. O suporte catalítico foi submetido a uma solução aquosa de $Co(NO_3)_2$ para promover a imobilização do metal no suporte. Em seguida, o óxido foi preparado por precipitação em meio básico. A formação do óxido de cobalto ocorre em três etapas. Primeiramente, ocorre a precipitação do sal básico $Co(OH)NO_3$ (Equação 2), que, em excesso de base é transformado em $Co(OH)_2$ (Equação 3). Na última etapa o hidróxido de cobalto é decomposto termicamente liberando água e dando origem ao CoO (Equação 4) (Vogel, 1981; Patnaik, 2003).

4. Resultados e Discussão

A Figura 11a mostra uma imagem obtida por MET do catalisador de CoO. A morfologia característica do suporte catalítico (*core-shell*) pôde ser confirmada. A presença de Co, Si e Fe é confirmada em diferentes áreas da imagem por análise de EDS (Figura 11b). No entanto, partículas de CoO não são facilmente distinguidas no suporte.

Figura 11: a) Imagem de MET e b) análise de EDS do catalisador magneticamente recuperável de CoO.

Para a visualização das nanopartículas de óxido de cobalto foi realizada uma análise por microscopia eletrônica de alta resolução (MET-AR). As análises foram feitas

4. Resultados e Discussão

no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Como comprovado por MET-AR, as partículas de óxido de cobalto são muito pequenas, com diâmetro médio na ordem de 2-3 nm apenas (Figura 12a). Ainda assim, foi possível determinar uma imagem em alta resolução mostrando o espaçamento interplanar em uma partícula depositada na camada de sílica (Figura 12b) encontrando-se o valor de 0,21 nm, que corresponde à separação interplanar do plano (2 0 0) do óxido de cobalto e que condiz com a distância encontrada para o óxido de cobalto massivo (JCPDS # 78-0413).

Figura 12: (a) Imagem de MET de uma unidade catalítica formada pelo núcleo de Fe_3O_4 e nanopartículas de CoO (indicadas por setas) na camada de sílica e (b) Imagem de microscopia de alta resolução (MET-AR) de nanopartículas de CoO com indicação do espaçamento interplanar.

Visando obter o estado de oxidação e o ambiente químico do metal depositado sobre a superfície de sílica, foi realizada a análise de XPS (Figura 13). O XPS é uma técnica espectroscópica quantitativa que mede a composição elementar, a fórmula empírica, o ambiente químico e o estado eletrônico dos elementos existentes na superfície do material. O espectro de XPS é obtido através da irradiação da amostra

4. Resultados e Discussão

com um feixe de raios X e da medida da energia cinética e do número de elétrons que são projetados da superfície (1 a 10 nm) do material analisado. Os picos característicos detectados no espectro de XPS correspondem à configuração eletrônica do elétron nos átomos (1s, 2s, 2p, etc.) e o número de elétrons detectados em cada pico está diretamente relacionado à quantidade de elemento na área irradiada.

As análises de XPS do material foram realizadas no Instituto de Física da Unicamp. Como esperado os picos correspondentes ao Co, O, Si e C foram encontrados. Duas espécies diferentes de oxigênio estão presentes no espectro, sendo um pico correspondendo a O 1s em 532,5 eV e outro em 530,2 eV. O primeiro, juntamente com o pico em 104,4 eV para o Si, podem ser atribuídos a SiO₂, enquanto que o pico de O 1s em 530,2 eV pode ser atribuído à espécie de CoO. A Figura 13 mostra a região do espectro de Co 2p. Os picos em 780,1 (2p_{2/3}) e 796,3 (2p_{1/2}) eV podem ser atribuídos tanto a CoO como a Co₃O₄. No entanto, a distância entre os picos de 15,9 eV e a relação entre as intensidades dos picos Co 2p_{1/2} satélite/Co 2p_{1/2} principal de 0,66 eV, são muito próximas às encontradas na literatura para o CoO, de 15,8 e 0,77 eV, respectivamente (Carson, Nassir *et al.*, 1996). No caso de Co₃O₄ era esperado uma distância entre picos (Co 2p_{2/3} – Co 2p_{1/2}) de 14,9 eV e uma relação de intensidade dos picos Co 2p_{1/2} satélite/Co 2p_{1/2} principal de 0,32 (Carson, Nassir *et al.*, 1996). As espécies de Fe₃O₄ localizadas no núcleo do suporte catalítico não são detectados quando utilizado uma técnica de análise superficial como o XPS.

4. Resultados e Discussão

Figura 13: Deconvolução da linha de fotoemissão de Co 2p do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$.

4. Resultados e Discussão**4.1. Estudo das propriedades catalíticas do CoO em reações de oxidação****4.1.1. Atividade catalítica do catalisador de CoO na oxidação de cicloexeno**

O catalisador de CoO foi testado em reações de oxidação de alcenos inicialmente com o substrato modelo cicloexeno (Figura 14). O catalisador foi testado quanto a sua seletividade, capacidade de reutilização, comportamento frente a mudanças na temperatura de reação, pressão de O₂ e tempo reacional.

Figura 14: Principais produtos da oxidação do cicloexeno.

Primeiramente foi avaliada a seletividade do catalisador na reação de oxidação e seu comportamento quando utilizado em sucessivas reações. Em um experimento típico, o catalisador e o alceno foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte na proporção molar de 500/1 (alceno/catalisador), utilizando como solvente cicloexano. O reator foi então carregado com 3 atm de pressão de O₂ e colocado em um banho de silicone, mantido em temperatura constante de 75°C. A reação foi mantida sob uma taxa de agitação de ~700 rpm com o auxílio de um agitador magnético. Após 6 horas de

4. Resultados e Discussão

reação, o reator foi resfriado, a pressão de oxigênio restante aliviada e o catalisador foi recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã colocado junto à parede do reator. A fase orgânica foi facilmente separada e analisada por CG e o sólido seco a vácuo por 10 min. A capacidade de reutilização do sólido foi avaliada pela adição de uma nova porção de substrato ao reator. Sempre após cada reação o sólido foi separado e seco a vácuo por 10 min. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2: Oxidação de cicloexeno utilizando $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$.

Entrada	Conversão (%)	Seletividade (%)				$S_{\text{alílico}}^b$	$S_{\text{epóxido}}^b$

1 ^a	96,5	8,5	76,0	3,6	11,9	91,5	8,5
2 ^a	80,4	4,7	87,6	2,1	5,6	95,3	4,7
3 ^a	63,4	9,1	88,6	2,3	-	90,9	9,1
4 ^a	67,4	-	100	-	-	100	-
5 ^a	54,3	-	100	-	-	100	-
6 ^a	0	-	-	-	-	-	-

^a 500/1 (mol de substrato/mol de catalisador), T=75 °C, t= 6 h, 3 atm de pressão de O_2 .

^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente.

O produto principal encontrado foi a cicloex-2-en-1-ona (**3**), produto da oxidação alílica do cicloexeno, o que condiz com a maioria dos trabalhos publicados na literatura empregando catalisadores de cobalto (Yin, Yang *et al.*, 2009). A cicloex-2-en-1-ona é

4. Resultados e Discussão

uma substância versátil utilizada como base para a síntese de uma variedade de produtos na indústria química, como por exemplo, a indústria farmacêutica e de fragrâncias (Podraza, 1991). Outros produtos obtidos são o epóxido 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptano (**1**), oriundo da oxidação direta do cicloexeno e o cicloex-2-en-1-ol (**2**), presentes em menor quantidade. Acredita-se que a cicloex-2-en-1-ona seja formada pela oxidação de cicloex-2-en-1-ol (Yang, Kang *et al.*, 2004; Luque, Badamali *et al.*, 2008), que também é um produto da oxidação alílica de cicloexeno. Um dado interessante é a formação de 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptan-2-ona (**4**), produto da oxidação direta de cicloex-2-en-1-ona, que segundo a literatura não é usualmente obtido, exceto nos casos de reações com 100% de conversão (Yang, Kang *et al.*, 2004). Estes resultados sugerem que o cicloex-2-en-1-ol e o 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptano competem durante o processo oxidativo e o novo catalisador de cobalto exibiu uma seletividade até então não observada para a formação do ceto-epóxido.

Para testar a capacidade de reuso de uma mesma porção de catalisador em reações sucessivas, o catalisador foi separado com auxílio de um ímã e seco a vácuo, sem a necessidade de removê-lo de dentro do reator, e uma nova porção de substrato foi adicionada. Como mostrado na Tabela 2, o catalisador pôde ser utilizado em até 5 reações consecutivas sem a necessidade da adição de novas porções de catalisador. O catalisador perdeu sua atividade catalítica apenas no sexto ciclo reacional. Embora boas conversões tenham sido alcançadas em todas as reações, nota-se a gradual perda de atividade do catalisador confirmada pela queda na conversão do substrato (Tabela 2 – entrada 1-5) até sua total desativação no sexto ciclo reacional (Tabela 2 – entrada 6). Essa perda de atividade não pode ser diretamente relacionada com perdas

4. Resultados e Discussão

de massa de catalisador uma vez que não foi notado lixiviamento de cobalto na fase orgânica recuperada (0,04 ppm de Co detectado por ICP-AES, 0,03% da quantidade inicialmente utilizada). Entre as possíveis razões para a desativação do catalisador está o fato de que os produtos de oxidação formados podem se ligar aos sítios ativos do catalisador, envenenando-o e diminuindo sua atividade. Os resultados da tabela 2 também mostram que a desativação do catalisador acabou por gerar uma espécie catalítica mais seletiva para a oxidação alílica de cicloexeno a cicloex-2-en-1-ona, sendo este o único produto formado a partir do quarto ciclo de reação.

Na Figura 15 é apresentado o perfil de atividade do catalisador expresso em termos da frequência de rotação (TOF, do inglês *turnover frequency*) dado pelo número de mols de substrato convertidos por mol de catalisador por hora de reação (calculados em 20% de conversão). Os valores de TOF na faixa de 50h^{-1} e a possibilidade de reutilização do catalisador em sucessivas reações sem grande perda de atividade tornam esse catalisador bastante promissor quando comparado com os catalisadores de cobalto suportados encontrados na literatura. Por exemplo, o TOF obtido para a oxidação de cicloexeno utilizando cobalto suportado em uma matriz polimérica foi de apenas $0,97\text{ h}^{-1}$, sem possibilidade de reuso (Yin, Yang *et al.*, 2009). Outro trabalho da literatura utilizando cobalto suportado em zircônia apresenta TOF de $32,8\text{ h}^{-1}$, podendo ser reutilizado apenas uma vez (Shringarpure e Patel).

4. Resultados e Discussão

Figura 15: Reuso do catalisador em sucessivas reações de oxidação de cicloexeno. Condições: 25 mg de catalisador (0,004 mmol de Co), 200 μ L (2,0 mmol) de substrato, 1,5 mL de cicloexano, $PO_2 = 3$ atm, $T = 75$ °C; *TOF = (mol de substrato). (mol de catalisador)⁻¹. h⁻¹ (em 20% de conversão).

Visando estudar a importância da presença da espécie de cobalto na forma de CoO na atividade catalítica, foram realizadas reações em que foi utilizado apenas o suporte ($Fe_3O_4@SiO_2$) e o suporte contendo cobalto sem tratamento prévio com NaOH ($Fe_3O_4@SiO_2-Co^{2+}$). As reações de oxidação do cicloexeno foram realizadas nas mesmas condições que as anteriores. A análise das soluções obtidas ao final de 6 h de reação mostrou que não houve conversão do substrato nos produtos oxidados (Tabela 3 – entrada 1 e 2), ou seja, o suporte catalítico não é responsável por nenhuma atividade na reação estudada bem como o precursor contendo Co^{2+} imobilizado no suporte. A atividade catalítica surge após a formação do óxido de cobalto, CoO.

4. Resultados e Discussão

Tabela 3: Oxidação de cicloexeno utilizando diferentes catalisadores.

Entrada	Catalisador	conversão (%)	Seletividade (%)
			S _{alílico} ^b	S _{epóxido} ^b
1 ^a	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	0	-	-	-	-	-	-
2 ^a	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - Co ²⁺	0	-	-	-	-	-	-
3 ^a	CoO	17,2	0,6	93,5	4,8	1,1	99,4	0,6
4 ^a	SiO ₂ -CoO	90,2	6,5	70,3	13,6	9,6	93,5	6,5
5 ^a	SiO ₂ -Co ₃ O ₄	14,9	-	66,2	33,8	-	-	-

^a 500/1 (mol de substrato/mol de catalisador), T=75 °C, t= 6 h, 3 atm de pressão de O₂.^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente

A atividade de nanopartículas de CoO não suportadas foi testada para efeito de comparação com o catalisador de CoO suportado (Tabela 3 – entrada 3). Os experimentos foram realizados nas mesmas condições reacionais e proporção molar substrato/catalisador. A conversão de 17,2% alcançada em 6 horas de reação encontra-se bem abaixo daquela em que as nanopartículas de CoO estão suportadas em sílica. Além disso, a separação do catalisador foi difícil impedindo a sua reutilização. Esse resultado mostra a importância do uso do suporte catalítico, tanto para o aumento

4. Resultados e Discussão

da atividade do catalisador quanto para a fácil separação e reutilização do catalisador em sucessivas reações.

Para avaliar a necessidade do uso de um suporte como o óxido de ferro, já que o cobalto também é um material intrinsecamente magnético, um catalisador foi preparado seguindo o mesmo protocolo de síntese usado para o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$, mas utilizando sílica comercial (SiO_2) como suporte. Como mostra a Figura 16a, o catalisador ($\text{SiO}_2\text{-CoO}$) não pode ser recuperado pelo efeito de um campo magnético ao aproximar o frasco de um ímã permanente. Por outro lado, uma separação eficiente do catalisador de CoO suportado em sílica contendo óxido de ferro ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$) foi conseguida pela aplicação do mesmo campo magnético, como mostrado na Figura 16b.

Figura 16: Catalisador de CoO suportado na presença e ausência de campo magnético: (a) $\text{SiO}_2\text{-CoO}$ e (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$.

O catalisador $\text{SiO}_2\text{-CoO}$ foi calcinado a 650°C por 2h para que ocorresse a formação de Co_3O_4 na superfície da sílica. Esses novos catalisadores foram testados na oxidação do cicloexeno, seguindo as mesmas condições reacionais e de proporção molar substrato/catalisador que a utilizada para o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$. Os resultados mostram que o Co_3O_4 (Tabela 3 – entrada 5) além de apresentar menor

4. Resultados e Discussão

conversão do substrato ainda apresenta uma menor seletividade quando comparado ao CoO (Tabela 3 – entrada 4), apesar de mostrar preferência pela oxidação alílica, já que não foi observado a formação de 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptano e 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptan-2-ona, produtos de oxidação direta do cicloexeno.

4.1.2. Efeito da pressão, temperatura e tempo na reação de oxidação de cicloexeno

A influência da temperatura na oxidação de cicloexeno catalisada pelo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$ foi investigada variando-se a temperatura de 25°C até 100°C. Como mostrado na Tabela 4, a conversão e a seletividade são altamente dependentes da temperatura. O catalisador foi inativo a 25°C (Tabela 4 – entrada 1) e uma alta conversão foi atingida acima de 75°C (Tabela 4 - entrada 4 e 5).

Tabela 4: Oxidação de cicloexeno com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$ em diferentes temperaturas.

Entrada	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)
			$S_{\text{alílico}}^b$	$S_{\text{epóxido}}^b$
1 ^a	25	0	-	-	-	-	-	-
2 ^a	50	16,3	-	52,1	39,9	8,0	-	-
3 ^a	60	75,0	2,0	79,9	9,5	8,4	98,0	2,0
4 ^a	75	96,5	8,5	76,0	3,6	11,9	91,5	8,5
5 ^a	100	98,9	9,3	74,4	3,9	12,4	90,7	9,3

^a 500/1 (mol substrato/mol de catalisador), 3 atm O_2 e 6 h reação.

^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente

Em temperaturas inferiores a 60°C não foi observada a formação do epóxido, o que sugere que em temperaturas mais brandas a reação de oxidação direta não é favorecida. O produto de oxidação direta só começa a ser observado a partir da temperatura de 60°C, mas ainda assim em pequenas quantidades. No entanto, mesmo ocorrendo a reação de oxidação direta, essa não tem preferência frente à oxidação alílica, dando apenas pequenas conversões da olefina ao epóxido.

A influência da pressão de O_2 na oxidação de cicloexeno catalisada por $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$ foi investigada realizando-se reações em 1, 3 e 5 atm de pressão de O_2 . Como mostrado na Tabela 5, a conversão avaliada em 6 h de reação aumentou com o aumento da pressão do reator. A seletividade variou pouco em função da pressão, formando-se majoritariamente os produtos de oxidação alílica em todas as pressões. A 5 atm não foi observado a presença do álcool alílico, indicando que a esta pressão este é completamente convertido à cetona alílica, conforme esperado.

4. Resultados e Discussão

Tabela 5: Oxidação de cicloexeno com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si}-\text{CoO}$ em diferentes pressões de O_2 .

Entrada	Pressão (atm)	Conversão (%)	Seletividade (%)
			$S_{\text{alílico}}^b$	$S_{\text{epóxido}}^b$
1 ^a	1	86,9	8,0	72,1	10,1	9,8	92,0	8,0
2 ^a	3	96,5	8,5	76,0	3,6	11,9	91,5	8,5
3 ^a	5	98,4	9,0	69,2	-	12,5	91,0	9,0

^a 500/1 (mol substrato/mol de catalisador), 75°C e 6 h reação.^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente.

Uma reação típica de oxidação de cicloexeno promovida pelo catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{CoO}$ (75°C e 3 atm O_2) foi acompanhada por um intervalo de tempo maior a fim de investigar a distribuição de produtos ao longo da reação. Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de 1 h nas seis primeiras horas de reação e após 12 e 24 horas. Uma análise dos dados da Figura 17 revela que mesmo com 1 h de reação o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{CoO}$ tem seletividade para a formação dos produtos alílicos, sendo a cicloex-2-en-1-ona o produto principal encontrado em todos os tempos analisados.

4. Resultados e Discussão

Figura 17: Perfil da atividade do catalisador, em termos de rendimento dos produtos formados, na reação de oxidação alílica de cicloexeno. Condições de reação: 500 mol substrato por mol de catalisador, 3 atm de O_2 e $75^\circ C$.

O mecanismo proposto na literatura, para este tipo de reação, mostra que o processo é composto por duas reações competitivas: a oxidação alílica e a oxidação direta da dupla ligação. A oxidação alílica ocorre transformando o cicloexeno em cicloexenol e essa reação compete com a formação do epóxido. A próxima etapa consiste na oxidação do álcool alílico à cetona correspondente. A última etapa é a oxidação direta da cetona alílica dando origem ao produto ceto-epóxido (Figura 18). Comparando o mecanismo proposto na literatura com os dados obtidos no estudo do perfil da reação em função do tempo pode-se inferir que o mesmo mecanismo esteja operando na reação estudada com o catalisador $Fe_3O_4@SiO_2-CoO$. O aumento da concentração de cicloex-2-en-1-ona é acompanhado pela queda na concentração de cicloex-2-en-1-ol, assim como as concentrações no meio reacional de cicloexenol e

4. Resultados e Discussão

óxido de cicloexeno são inversamente proporcionais, mostrando que essas duas reações são de fato competitivas. Já no tempo de 24 horas nota-se um aumento na concentração do produto ceto-epóxido que, como esperado, é acompanhado da queda na concentração da cicloex-2-en-1-ona, já que esse produto, vem da oxidação direta da cetona alílica.

Figura 18: Mecanismo proposto para a oxidação do cicloexeno (Luque, Badamali *et al.*, 2008)

4.2. Estudo das propriedades catalíticas de nanopartículas de magnetita

A atividade catalítica de nanopartículas de Fe_3O_4 também foi testada na oxidação de cicloexeno. As partículas foram preparadas pelo método de co-precipitação (de acordo com o item 3.2.1), separadas magneticamente ao final da reação e secas em vácuo por 10 minutos. As reações de oxidação de cicloexeno foram realizadas seguindo o mesmo protocolo das anteriores para o catalisador de cobalto. Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na Tabela 6.

4. Resultados e Discussão

Tabela 6: Oxidação de cicloexeno utilizando Fe_3O_4 .

Entrada	Conversão(%)	Seletividade (%)					$S_{\text{alílico}}^b$	$S_{\text{epóxido}}^b$

1 ^a	31,2	8,6	67,3	24,1	-		91,4	8,6
2 ^a	25,8	25,2	47,7	23,6	-		74,8	25,2

^a 200/1 (mol de substrato por mol de Fe_3O_4), 3 atm O_2 , 75 °C e 6 h de reação.^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente.

As nanopartículas de magnetita atuaram como catalisadores para a oxidação de cicloexeno, assim como o catalisador de cobalto descrito anteriormente. No entanto, as conversões alcançadas foram menores, apesar das reações nas mesmas condições. Os produtos da oxidação alílica são majoritários e o produto 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptan-2-ona não foi observado.

O produto final da reação isolado após separação magnética do catalisador foi analisado por ICP-AES para avaliar a ocorrência de lixiviamento de ferro para a solução. O resultado encontrado de 0,38 ppm de Fe, mostra que praticamente não houve perda de Fe para a solução, ou seja, 0,001% com relação à quantidade inicialmente empregada. Analisando esse resultado em conjunto com o dado da entrada 1 da Tabela 3, pode-se avaliar que o revestimento do óxido de ferro com uma camada de sílica inibe sua participação como catalisador nessa reação.

4.3. Oxidação de Terpenos

O catalisador de CoO também foi testado em reações de oxidação de terpenos. Os terpenos são largamente distribuídos na natureza e muito importantes para a indústria de fragrâncias e sabores. Aldeídos, álcoois e ésteres terpênicos geralmente mostram ter propriedades organolépticas e formam o grande grupo de ingredientes para as fragrâncias modernas. Os gostos e cheiros de certos produtos da natureza, como frutas cítricas e eucaliptos, são provenientes de terpenos. As funções biológicas e químicas dos terpenos ainda não foram totalmente estudadas, mas sabe-se que eles exercem função tanto de proteção quanto de atração de insetos para polinização, por exemplo (Pybus e Sell, 1999; Silva, Robles-Dutenhefner *et al.*, 2003; Robles-Dutenhefner, Silva *et al.*, 2004).

Em um experimento típico, o catalisador e a mistura de monoterpenos foram adicionados ao reator na proporção molar de 1000/1 (substrato/catalisador). O reator foi então carregado com 1 atm de pressão de O₂ e mantido em temperatura constante de 40°C e 60°C. A reação foi mantida sob agitação com o auxílio de um agitador magnético. Após 24 horas de reação, o reator foi resfriado, a pressão de oxigênio restante aliviada e o catalisador foi recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã colocado junto à parede do reator. A fase orgânica foi facilmente separada e analisada por CG. As Figuras 19 a 22 mostram os produtos formados pela oxidação de 3-careno **(5)**, β-pineno **(6)**, α-pineno **(7)** e limoneno **(8)**, e a Tabela 7 apresenta os resultados obtidos.

4. Resultados e Discussão

Figura 19: Principais produtos da oxidação de 3-careno (5).

Figura 20: Principais produtos da oxidação de β -pineno (6).

Figura 21: Principais produtos da oxidação de α -pineno (7).

4. Resultados e Discussão

Figura 22: Principais produtos da oxidação de limoneno (8).

A seletividade encontrada para os produtos obtidos com o catalisador $Fe_3O_4@SiO_2-CoO$ são comparáveis com os encontrados na literatura para as mesmas reações feitas com catalisadores de cobalto heterogêneos e homogêneos (Silva, Robles-Dutenhefner *et al.*, 2003). O limoneno (8) (Figura 22) e o α -pineno (7) (Figura 21) produzem uma alta variedade de produtos oxigenados, com uma seletividade de 40-60% para a formação dos produtos alílicos. A oxidação do 3-careno (5) (Figura 19) forma uma mistura complexa de vários produtos, sem seletividade para a formação de nenhum composto específico. Já o β -pineno (6) (Figura 20) gera quase que exclusivamente os produtos de oxidação alílica, numa seletividade combinada (soma de todos os produtos formados) 94% a 40°C e 81% a 60°C. A seletividade indicada para a formação do produto epóxido na última coluna da Tabela 7, entradas 7 e 8 é calculada pela soma das seletividades dos epóxidos endo e exo que são formados juntos na reação. O produto da oxidação é principalmente o endo-epóxido, e em pequenas quantidades o exo-epóxido (não mostrado na tabela) possuindo uma relação de concentração quatro vezes menor que o endo.

4. Resultados e Discussão

Tabela 7: Oxidação de 3-careno (5), β -pineno (6), α -pineno (7), e limoneno (8) catalisada por $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$ ^a.

Entrada	Substrato	T (°C)	Conversão (%)	Seletividade para produtos monoxidados ^b				
				epóxidos	álcoois alílicos	cetonas/ aldeídos alílicos	S _{alílico} ^c	S _{epox} ^c
1	5	40	22	10 (15)	-	7 (20), 8 (15),9 (5)	40	15
2	5	60	36	10 (21)	-	7 (12), 8 (15),9 (9)	36	21
3	6	40	7	-	11 (23) 14 (24)	12(25),13(22)	94	-
4	6	60	31	-	11 (14) 14 (30)	12(19),13(18)	81	-
5 ^e	7	40	30	17 (14)	15 (38)	16 (15)	53	14
6 ^e	7	60	62	17 (24)	15 (35)	16 (21)	56	24
7 ^e	8	40	20	21 (17)	18 (31) 19 (12)	20 (20)	63	21
8 ^e	8	60	65	21 (23)	18 (16) 19 (7)	20 (18)	41	30

^a Condições: substrato/catalisador 1000/1 (Co: 0.1 mol%), 1 atm (O₂), 24 h.

^b Mistura de epóxidos, álcoois, aldeídos e cetonas; seletividade para os produtos principais são dadas em parênteses.

^c Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente.

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para a oxidação de monoterpenos promovida pelo catalisador de óxido de cobalto são de grande interesse para a indústria, já que estas misturas de produtos mono-oxigenados têm cheiro muito agradável e podem ser utilizadas na composição de fragrâncias como mistura, sem a necessidade de separação dos produtos, inclusive contendo o monoterpeno não convertido. Quanto maior a concentração dos produtos oxigenados no óleo essencial e menor a concentração do terpeno não funcionalizado, mais estável o cheiro da mistura e mais caro o óleo obtido, sendo chamados de “*óleos beneficiados*”(Pybus e Sell, 1999).

5. CONCLUSÕES

- A estratégia empregada foi adequada para a preparação de um catalisador de óxido de cobalto magneticamente recuperável para a oxidação alílica de cicloexeno, sendo o produto principal obtido a cicloex-2-em -1-ona.
- As propriedades magnéticas do suporte catalítico a base de óxido de ferro revestido com sílica permitem uma separação rápida e simples do catalisador após o final da reação e sem perda de cobalto para o produto final.
- Testes realizados com óxido de cobalto suportado em sílica pura (sem óxido de ferro) mostraram que, apesar das propriedades magnéticas intrínsecas do CoO, não foi possível uma separação magnética eficiente do catalisador.
- Testes realizados com óxido de cobalto não suportado mostraram que, apesar das propriedades magnéticas intrínsecas do CoO, não foi possível uma separação magnética eficiente do catalisador.
- O processo empregado tem um apelo ambiental forte uma vez que o oxigênio é o único agente oxidante utilizado, ponto de grande interesse para uma química ambientalmente mais sustentável, pois minimiza a formação de resíduos tóxicos.
- O catalisador de CoO pode ser reutilizado por cinco ciclos de reação sem a necessidade da adição de uma nova porção de catalisador. A capacidade de reutilização e as atividades catalíticas tornam esse catalisador bastante promissor se comparado aos encontrados na literatura para o mesmo tipo de reação utilizando espécies de cobalto suportadas.

5. Conclusões

- O catalisador desenvolvido nesse estudo tem elevada seletividade para a oxidação alílica de cicloexeno.
- O estudo de variação dos parâmetros reacionais mostrou que a temperatura de reação exerce maior influência na reação que o aumento da pressão.
- O perfil de produtos obtidos em função do tempo de reação mostrou-se condizente com o esperado pelo mecanismo proposto na literatura para a reação de oxidação de cicloexeno.
- Nanopartículas de magnetita puras possuem baixa atividade para a oxidação de cicloexeno e quando revestidas por sílica não apresentam atividade mensurável.
- O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CoO}$ mostrou ser ativo para a oxidação de monoterpenos, com alta seletividade para a formação do produto alílico, resultando em derivados oxigenados altamente valiosos para a indústria de fragrâncias.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arends, I. e R. A. Sheldon. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. Applied Catalysis a-General, v.212, n.1-2, p.175-187. 2001.

Astruc, D., F. Lu, *et al.* Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. Angewandte Chemie-International Edition, v.44, n.48, p.7852-7872. 2005.

Aubert, T., F. Grasset, *et al.* Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes. Journal of Colloid and Interface Science, v.341, n.2, p.201-208.

Beltran, F. J., F. J. Rivas, *et al.* Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.42, n.14, p.3218-3224. 2003.

Bolm, C., O. Beckmann, *et al.* The search for new environmentally friendly chemical processes. Angewandte Chemie-International Edition, v.38, n.7, p.907-909. 1999.

Bönnemann, W. e W. Brijoux. In: A. Fuster (Ed.). Active Metals: Preparation, Characterization, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 1996

Carson, G. A., M. H. Nassir, *et al.* Epitaxial growth of Co₃O₄ on CoO(100). Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films, v.14, n.3, p.1637-1642. 1996.

Cavani, F. Catalytic selective oxidation The forefront in the challenge for a more sustainable chemical industry. Catalysis Today, v.157, n.1-4, p.8-15. 2010.

Cavani, F. e J. H. Teles. Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution? Chemsuschem, v.2, n.6, p.508-534. 2009.

Clark, J. H. Supported Reagents in Organic Reactions. Weinheim: VCH. 1994

Correa, J. R., E. Bordallo, *et al.* Structure and superparamagnetic behaviour of magnetite nanoparticles in cellulose beads. Materials Research Bulletin, v.45, n.8, p.946-953.

Costa, N. J. S., P. K. Kwohara, *et al.* A single-step procedure for the preparation of palladium nanoparticles and a phosphine-functionalized support as catalyst for Suzuki cross-coupling reactions. Journal of Catalysis, v.276, n.2, p.382-389.

6. Referências Bibliográficas

Dhandapani, B. e S. T. Oyama. Gas phase ozone decomposition catalysts. Applied Catalysis B-Environmental, v.11, n.2, p.129-166. 1997.

Doyle, A. M., S. K. Shaikhutdinov, *et al.* Hydrogenation on metal surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals? Angewandte Chemie-International Edition, v.42, n.42, p.5240-5243. 2003.

Dupont, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. Química Nova, v.23, n.6, p.825-831. 2000.

Dupont, J., G. S. Fonseca, *et al.* Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. Journal of the American Chemical Society, v.124, n.16, p.4228-4229. 2002.

Facts & figures for the chemical industry. Chemical & Engineering News, v.83, n.28, p.41-41. 2005.

Figueiredo, L. L. e F. Ribeiro. Catálise Heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1987

Finke, R. G. Transition-Metal Nanoclusters: Solution-Phase Synthesis, then Characterization and Mechanism of Formation, of Polyoxoanion- and tetrabutylammonium- Stabilized Nanoclusters. In: D. L. Feldheim e C. A. Foss Jr (Ed.). Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. New York: CRC Press, 2002. Transition-Metal Nanoclusters: Solution-Phase Synthesis, then Characterization and Mechanism of Formation, of Polyoxoanion- and tetrabutylammonium- Stabilized Nanoclusters

Firsova, A. A., T. I. Khomenko, *et al.* Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen on the CuO, CoO, and Fe₂O₃ Oxides Supported on ZrO₂. Kinetics and Catalysis, v.51, p.299-311. 2010.

Gates, B. C. Catalytic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1992 (Wiley Series in Chemical Engineering)

_____. Supported Metal-Clusters - Synthesis, Structure, and Catalysis. Chemical Reviews, v.95, n.3, p.511-522. 1995.

Geldbach, T. J., D. B. Zhao, *et al.* Biphasic hydrosilylation in ionic liquids: A process set for industrial implementation. Journal of the American Chemical Society, v.128, n.30, p.9773-9780. 2006.

Hagen, J. Industrial Catalysis: A Practical Approach. Weinheim: Wiley-VCH. 2006

Hall, H. K. Atom economy and monomer synthesis. Chemtech, v.27, n.6, p.20-25. 1997.

6. Referências Bibliográficas

- Harrison, R. J., R. E. Dunin-Borkowski, *et al.* Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v.99, n.26, p.16556-16561. 2002.
- Hawkins, M. Why we need cobalt. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section B-Applied Earth Science, v.110, p.B66-B70. 2001.
- Heiz, U. e U. Landman. Nanocatalysis. Berlin: Springer-Verlag. 2007 (Nanoscience and Technology)
- Herrmann, W. A. e B. Cornils. Organometallic homogeneous catalysis - Quo vadis? Angewandte Chemie-International Edition, v.36, n.10, p.1049-1067. 1997.
- Howarter, J. A. e J. P. Youngblood. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. Langmuir, v.22, n.26, p.11142-11147. 2006.
- Ichikuni, N., M. Shirai, *et al.* Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides. Catalysis Today, v.28, n.1-2, p.49-58. 1996.
- Jacinto, M. J., P. K. Kiyohara, *et al.* Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. Applied Catalysis, A: General, v.338, n.1-2, p.52-57. 2008.
- Jacinto, M. J., O. Santos, *et al.* Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. Applied Catalysis, A: General, v.360, n.2, p.177-182. 2009.
- Jiang, Y. J. e Q. M. Gao. Heterogeneous hydrogenation catalyses over recyclable Pd(0) nanoparticle catalysts stabilized by PAMAM-SBA-15 organic-inorganic hybrid composites. Journal of the American Chemical Society, v.128, n.3, p.716-717. 2006.
- Komiya, N., T. Naota, *et al.* Aerobic oxidation of alkanes and alkenes in the presence of aldehydes catalyzed by copper salts and copper-crown ether. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.117, n.1-3, p.21-37. 1997.
- Li, L., H. Li, *et al.* Surface Cobalt Silicate and CoOx Cluster Anchored to SBA-15: Highly Efficient for Cyclohexane Partial Oxidation. Catalysis Letters, v.136, n.1-2, p.20-27.
- Lundgren, A. O., F. Bjrefors, *et al.* Self-Arrangement Among Charge-Stabilized Gold Nanoparticles on a Dithiothreitol Reactivated Octanedithiol Monolayer. Nano Letters, v.8, n.11, p.3989-3992. 2008.
- Luque, R., S. K. Badamali, *et al.* Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions. Applied Catalysis, A: General, v.341, n.1-2, p.154-159. 2008.

6. Referências Bibliográficas

- Masel, R. I. Chemical Kinetics and Catalysis. New York: Wiley-Interscience. 2001
- Menini, L., M. C. Pereira, *et al.* Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpene alkenes under solvent-free conditions. Journal of Catalysis, v.254, n.2, p.355-364. 2008.
- Mevellec, V., A. Roucoux, *et al.* Surfactant-stabilized aqueous iridium(0) colloidal suspension: An efficient reusable catalyst for hydrogenation of arenes in biphasic media. Advanced Synthesis & Catalysis, v.346, n.1, p.72-76. 2004.
- Narayanan, R., C. Tabor, *et al.* Can the observed changes in the size or shape of a colloidal nanocatalyst reveal the nanocatalysis mechanism type: Homogeneous or heterogeneous? Topics in Catalysis, v.48, n.1-4, p.60-74. 2008.
- Niederer, J. P. M., A. B. J. Arnold, *et al.* Noble metal nanoparticles incorporated in mesoporous hosts. Topics in Catalysis, v.18, n.3-4, p.265-269. 2002.
- Patnaik, P. Handbook of Inorganic Chemicals. New York: The McGraw-Hill Companies. 2003
- Philipse, A. P., M. P. B. Vanbruggen, *et al.* Magnetic Silica Dispersions - Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core. Langmuir, v.10, n.1, p.92-99. 1994.
- Podraza, K. F. Regiospecific Alkylation of Cyclohexenones - a Review. Organic Preparations and Procedures International, v.23, n.2, Apr, p.217-+. 1991.
- Polshettiwar, V. e R. S. Varma. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable palladium (Pd) catalyst: a selective and sustainable oxidation protocol with high turnover number. Organic & Biomolecular Chemistry, v.7, n.1, p.37-40. 2009.
- Punniyamurthy, T., S. Velusamy, *et al.* Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen. Chemical Reviews, v.105, n.6, p.2329-2363. 2005.
- Pybus, D. H. e C. S. Sell. The Chemistry of Fragrances. Cambridge: RSC Paperbacks. 1999
- Robles-Dutenhefner, P., M. J. Silva, *et al.* Solvent-free liquid-phase autoxidation of monoterpenes catalyzed by sol-gel Co/SiO₂. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.217, p.139-144. 2004.
- Rossi, L. M., G. Machado, *et al.* On the use of ruthenium dioxide in 1-n-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids as catalyst precursor for hydrogenation reactions. Catalysis Letters, v.92, n.3-4, p.149-155. 2004.

6. Referências Bibliográficas

Rossi, L. M., F. P. Silva, *et al.* Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. Green Chemistry, v.9, n.4, p.379-385. 2007.

Rossi, L. M., L. L. R. Vono, *et al.* Magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. Applied Catalysis, A: General, v.330, p.139-144. 2007.

Roucoux, A., J. Schulz, *et al.* Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? Chemical Reviews, v.102, n.10, p.3757-3778. 2002.

_____. Arene hydrogenation with a stabilised aqueous rhodium(0) suspension: A major effect of the surfactant counter-anion. Advanced Synthesis & Catalysis, v.345, n.1-2, p.222-229. 2003.

Scheeren, C. W., G. Machado, *et al.* Nanoscale Pt(0) particles prepared in imidazolium room temperature ionic liquids: Synthesis from an organometallic precursor, characterization, and catalytic properties in hydrogenation reactions. Inorganic Chemistry, v.42, n.15, p.4738-4742. 2003.

Schröder, K., B. Join, *et al.* A Biomimetic Iron Catalyst for the Epoxidation of Olefins with Molecular Oxygen at Room Temperature. Angewandte Chemie-International Edition, v.50, n.6, p.1425-1429. 2011.

Sheldon, R. A. E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey. Chemical Communications, n.29, p.3352-3365. 2008.

Sheldon, R. A. e J. K. Kochi. Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds. New York: Academic Press. 1981

Shen, L. F., P. E. Laibinis, *et al.* Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces. Langmuir, v.15, n.2, p.447-453. 1999.

Shringarpure, P. e A. Patel. Cobalt (II) exchanged supported 12-tungstophosphoric acid: Synthesis, characterization and non-solvent liquid phase aerobic oxidation of alkenes. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.321, n.1-2, Apr, p.22-26.

Shriver, D. F., P. W. Atkins, *et al.* Química Inorgânica. Porto Alegre - RS: Bookman Companhia Editora 2006.

Shylesh, S., V. Schunemann, *et al.* Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Angewandte Chemie-International Edition, v.49, n.20, p.3428-3459.

6. Referências Bibliográficas

- Shylesh, S., Z. Zhou, *et al.* Sustainable, green protocols for heterogenized organocatalysts: N-Phenylthiazolium salts heterogenized on organic-inorganic hybrid mesoporous supports. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.332, n.1-2, Nov, p.65-69.
- Silva, M. J., P. Robles-Dutenhefner, *et al.* Cobalt catalyzed autoxidation of monoterpenes in acetic acid and acetonitrile solutions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.201, p.71-77. 2003.
- Stevens, P. D., G. F. Li, *et al.* Recycling of homogeneous Pd catalysts using superparamagnetic nanoparticles as novel soluble supports for Suzuki, Heck, and Sonogashira cross-coupling reactions. Chemical Communications, n.35, p.4435-4437. 2005.
- Sujandi, S. C. Han, *et al.* Catalytic oxidation of cycloolefins over Co(cyclam)-functionalized SBA-15 material with H₂O₂. Journal of Catalysis, v.243, n.2, p.410-419. 2006.
- Trost, B. M. The Atom Economy - a Search for Synthetic Efficiency. Science, v.254, n.5037, p.1471-1477. 1991.
- Tsuda, Y., K. Takahashi, *et al.* Catalytic epoxidation of cyclohexene by covalently linked manganese porphyrin-viologen complex. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.130, n.3, p.285-295. 1998.
- Vasylyev, M. V., G. Maayan, *et al.* Palladium nanoparticles stabilized by alkylated polyethyleneimine as aqueous biphasic catalysts for the chemoselective stereocontrolled hydrogenation of alkenes. Organic Letters, v.8, p.5445-5448. 2006.
- Vogel, A. I. Química Analítica Qualitativa. São Paulo: Mestre Jou. 1981
- Wang, G., A. N. Otuonye, *et al.* Functionalized mesoporous materials for adsorption and release of different drug molecules: A comparative study. Journal of Solid State Chemistry, v.182, n.7, Jul, p.1649-1660. 2009.
- Widegren, J. A. e R. G. Finke. A review of soluble transition-metal nanoclusters as arene hydrogenation catalysts. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.191, n.2, p.187-207. 2003.
- Yang, Z. W., Q. X. Kang, *et al.* Oxidation of cyclohexene by dendritic PAMAMSA-Mn(II) complexes. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.213, n.2, p.169-176. 2004.
- Yin, C., Z. Yang, *et al.* Allylic Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen Using Cobalt Resinate as Catalyst. Catalysis Letters, v.131, p.440-443. 2009.

6. Referências Bibliográficas

Yoon, T. J., W. Lee, *et al.* Magnetic nanoparticles as a catalyst vehicle for simple and easy recycling. New Journal of Chemistry, v.27, n.2, p.227-229. 2003.

Zhang, Q., Q.-H. Xia, *et al.* Catalytic allylic oxidation of cyclohexene with air over metal-containing Al_2O_3 catalyst. Indian Journal of Chemistry, v.46A, p.909-915. 2007.

ANEXO: SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Fernanda Parra da Silva

Local e data de nascimento: 02 de agosto de 1980, São Caetano do Sul, SP.

2. EDUCAÇÃO

- ETE José Rocha Mendes – São Paulo, SP, 1999.

Ensino Médio e Técnico em Desenho de Comunicação.

- Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008

Graduação em Bacharelado em Química.

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, Mar 2009 – Fev 2011

4. PUBLICAÇÕES

Resumos em Congressos

- SILVA, F. P., ROSSI, L. M. Pd(0) sobre magnetita: o efeito do grupo funcional da adsorção e redução de paládio. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos, 2010.
- SILVA, F. P., JACINTO, M. J., ROSSI, L. M. Oxidação aeróbica de olefinas promovida por um catalisador magnético de cobalto(III). In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira da Química In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE. Livro de Resumos, 2009.
- SILVA, F. P. ; COSTA, N.J.S. ; ROSSI, L. M. . Estudo da influência do grupo ligante na preparação de nanocatalisadores de paládio suportados em partículas magnéticas e o efeito em reações de hidrogenação.. In: 16 SIICUSP, 2008, São Paulo - SP - Brasil. 16 SIICUSP, 2008.
- SILVA, F. P. ; COSTA, N.J.S. ; ROSSI, L. M. . Estudo da influência do grupo ligante na preparação de nanocatalisadores de paládio suportados em partículas magnéticas e o efeito em reações de hidrogenação.. In: VIII Encontro Regional de Catálise, 2008, Campinas. VIII Encontro Regional de Catálise. Rio de Janeiro : Publit soluções editoriais, 2008. v. único. p. 151-154.

- SILVA, F. P. ; FAVARO, D. I. T. ; ROSSI, L M . Remoção de mercúrio de soluções aquosas utilizando nanopartículas magnéticas modificadas.. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP, 2007.
- SILVA, F. P. ; FAVARO, D. I. T. ; ROSSI, L. M. . Remoção de mercúrio de soluções aquosas utilizando nanopartículas magnéticas modificadas.. In: 15º SIICUSP, São Carlos , SP, 2007
- SILVA, F. P. ; VONO, LUCAS L R ; MACHADO, G. ; ROSSI, L M . Esferas de sílica magnéticas tiol-modificadas:preparação e propriedades na ligação de metais. In: 29ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2006, águas de Lindóia, SP, 2006.
- SILVA, F. P. ; VONO, L.L.R. ; Rossi, L M . Paládio suportado em nanopartículas magnéticas: um catalisador magneticamente recuperável para reações de hidrogenação. In: 14 SIICUSP, 2006, São Paulo, SP. 14 SIICUSP, 2006.

Artigos completos em periódicos

Desta dissertação:

SILVA, F. P. ; JACINTO, M. J. ; LANDERS, R. ; ROSSI, L. M. . Selective Allylic oxidation of Cyclohexene by a Magnetically Recoverable Cobalt Oxide Catalyst. Catalysis Letters, V. 141, 432-437, 2011.

Trabalhos Anteriores:

ROSSI, L. M. ; VONO, L.L.R. ; SILVA, F. P. ; KIYOHARA, P.K. ; DUARTE, E.L. ; MATOS, J. R. . A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. Applied Catalysis. A, General, v. 330, p. 139-144, 2007.

ROSSI, L. M. ; SILVA, F. P. ; VONO, L.L.R. ; KIYOHARA, P.K. ; DUARTE, E.L. ; ITRI, R. ; LANDERS, R. ; Machado, G. . Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. Green Chemistry, v. 9, p. 379, 2007.