



INVESTIGAÇÃO IN SITU DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÉRIO (IV) FRENTE A COMPOSTOS α,β -INSATURADOS

Palavras-Chave: CATÁLISE HETEROGÊNEA, NANOMATERIAIS, ESPECTROSCOPIA RAMAN

Autores:

GUSTAVO D. LIMA DE ANDRADE, IQ, UNICAMP

Prof. Dr. ITALO ODONE MAZALI (orientador(a)) IQ, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Álcoois alílicos são compostos de grande importância para indústrias farmacêuticas e de flavorizantes e aromatizantes.¹⁻⁶ A obtenção destes compostos atualmente, entretanto, é alcançada por rotas pouco sustentáveis, com o uso de reagentes de Grignard, quantidades estequiométricas de agentes redutores ou grandes volumes de solventes.^{2,4}

A aplicação da catálise heterogênea é uma alternativa interessante para contornar estes problemas e obter álcoois alílicos por uma via sustentável. Uma das possibilidades é realizar a hidrogenação seletiva de compostos carbonílicos α,β -insaturados. Esta alternativa, entretanto, apresenta o desafio de encontrar um catalisador seletivo para a hidrogenação exclusiva da carbonila destes compostos, com a concorrência da instauração C=C. Ainda por cima, este processo apresenta o obstáculo de a dupla ligação possuir uma energia de ativação menor do que a carbonila frente a hidrogenação.^{3,4,6,7} A Figura 1 apresenta os diferentes produtos na hidrogenação de um α,β -

insaturado.

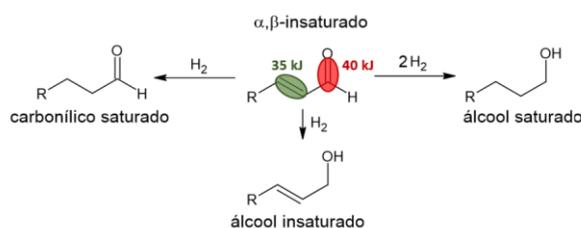


Figura 1: Possíveis produtos da hidrogenação de compostos carbonílicos α,β -insaturados. Em vermelho e verde estão apresentadas as energias de ativação para hidrogenação da C=O e C=C do crotonaldeído.

Nanobastões de óxido de cério foram recentemente reportados como catalisadores eficientes e seletivos para a hidrogenação do crotonaldeído.⁷ Outro trabalho discute a adsorção de outros compostos carbonílicos α,β -insaturados na superfície da ceria, demonstrando a potencialidade deste material para a hidrogenação seletiva de α,β -insaturados.²

O óxido de cério (IV) se apresenta na atualidade como um catalisador em potencial para diversas aplicações. Uma das propriedades mais interessantes deste material é a alta capacidade do Ce^{4+} em se reduzir a Ce^{3+} (potencial de redução +1,74V),⁸ promovendo a

formação de uma alta concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura da ceria.^{7,9-16}

A formação destes defeitos não-estequiométricos é incrementada em nanoestruturas de CeO₂. Este incremento é resultado da exposição de diferentes faces cristalográficas na superfície de nanopartículas de óxido de cério, sendo a face [110] a que apresenta a maior capacidade de formação de vacâncias.¹⁷ Desta forma, a morfologia de nanobastões é a que apresenta maior concentração de vacâncias devido a sua alta exposição da face [110].⁷

A relação entre a concentração de vacâncias e a atividade catalítica do óxido de cério é um tópico que recebe grande atenção em diversos trabalhos.^{11,14,18} Zhang et al discutem a importância das vacâncias de oxigênio para a seletividade do catalisador na hidrogenação do crotonaldeído.⁷

Neste sentido, a espectroscopia Raman pode ser utilizada para estudar a concentração de vacâncias na superfície de nanobastões de óxido de cério, através do monitoramento do deslocamento da banda T_{2g} do material.¹⁴

Com isso, este trabalho focou no estudo da atividade catalítica de nanobastões de óxido de cério na hidrogenação seletiva de diferentes compostos carbonílicos α,β -insaturados. A espectroscopia Raman foi utilizada para compreender melhor a importância das vacâncias de oxigênio nestas reações.

METODOLOGIA:

Nanobastões de óxido de cério (NRCeO₂) foram sintetizados por via hidrotérmica seguindo metodologia bem estabelecida, descrita por Mai et al.¹⁷ Uma

alíquota deste material foi cominuída (CNRCeO₂) e outra lixiviada (LNRCeO₂) para promover uma maior capacidade de formação de vacâncias de oxigênio no material.^{14,16}

O material sintetizado foi caracterizado por espectroscopia Raman, XRD e TEM. A capacidade de armazenamento de oxigênio do material foi medida, e a sua área superficial e tamanho médio de poros foi obtida por BET.

Foram realizados ensaios de hidrogenação catalítica com o crotonaldeído e cinamaldeído utilizando sistema *homemade*, apresentado abaixo (Fig. 2). O catalisador utilizado foi caracterizado por espectroscopia Raman e o produto orgânico coletado foi identificado por CG-MS.

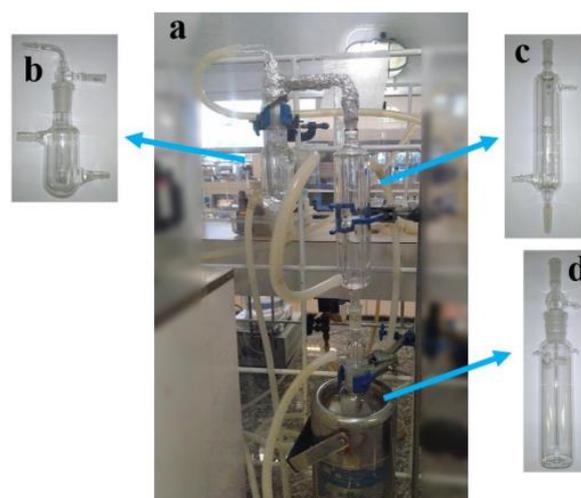


Figura 2: (a) Arranjo *homemade* utilizado para os ensaios de hidrogenação seletiva composto por (b) recipiente borbulhador para armazenamento do α,β -insaturado, (c) reator com placa de vidro sinterizada para suporte do catalisador e (d) condensador.

As medidas de espectroscopia Raman foram tomadas com laser de 532 nm e resolução espectral de 0,58 cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As caracterizações por XRD, Raman e TEM comprovam a obtenção de nanobastões de

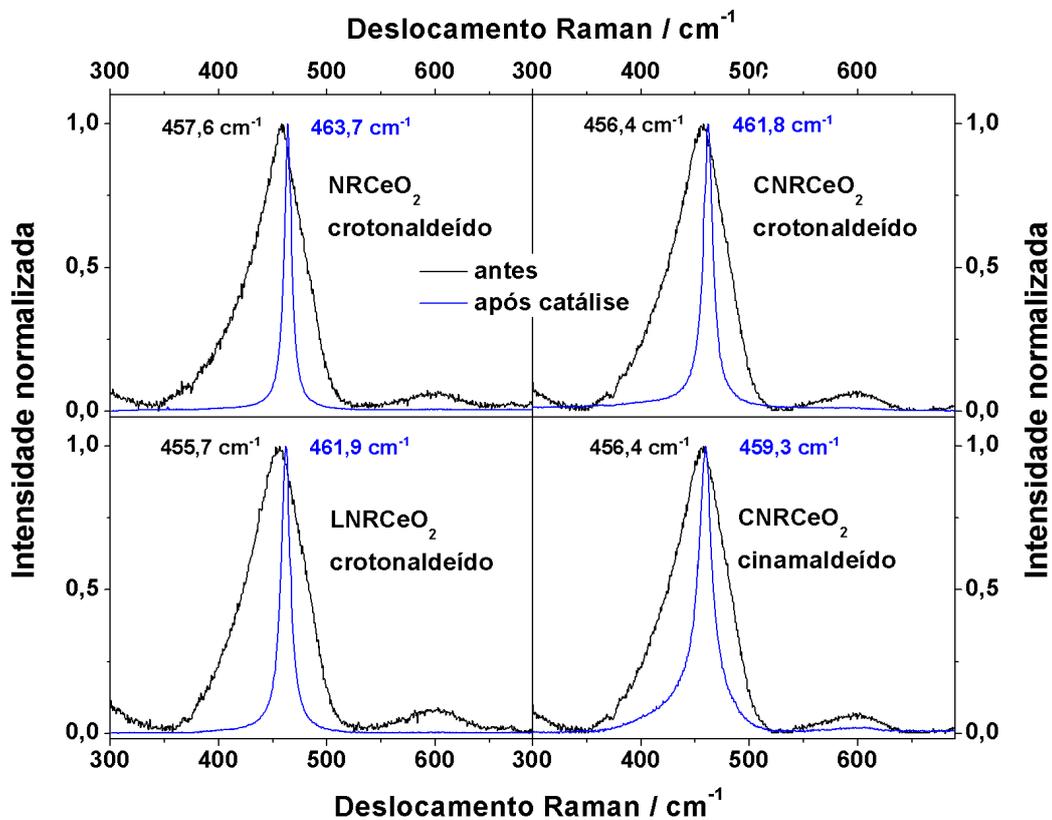


Figura 3: Espectros Raman das diferentes amostras de catalisadores antes e após o experimento de hidrogenação do crotonaldeído e cinamaldeído.

óxido de cério (Figura 4). Os espectros Raman apresentam as bandas T_{2g} e D em regiões esperadas a partir dos resultados de literatura.¹⁴

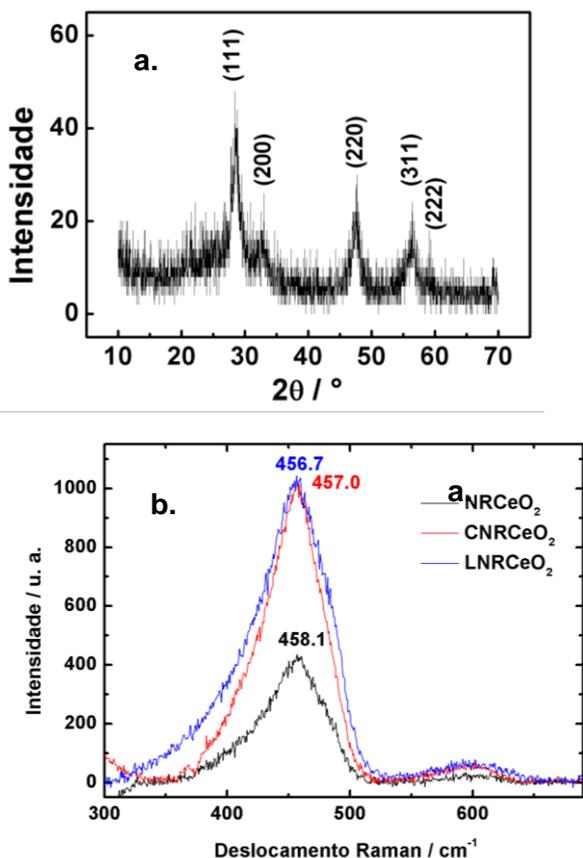


Figura 4: (a) Difratoograma por XRD dos nanobastões de ceria pristina. (b) Espectros de Raman das nanobastões de ceria pristina (NR CeO_2), cominuída (CNR CeO_2) e lixiviada (LNR CeO_2). (c) Imagem por TEM dos nanobastões de ceria pristina.

O espectro Raman do catalisador apresenta um deslocamento considerável da posição da banda T_{2g} após os ensaios catalíticos, conforme observa-se na Figura 3. Este comportamento é atribuído ao consumo de vacâncias de oxigênio na superfície do material. Uma vez que este comportamento foi observado somente no material após seu uso como catalisador, estes resultados demonstram que

vacâncias de oxigênio estão de alguma forma relacionadas ao mecanismo de reação.

As medidas de CG-MS indicam que há a conversão de crotonaldeído a álcool crofílico pelos nanobastões cominuídos, mas não pelos nanobastões prístinos. As medidas de Raman do catalisador após a reação com cinamaldeído sugerem que o produto da hidrogenação seletiva do mesmo foi formado na superfície do catalisador.

Considerando os resultados obtidos, além do conhecimento estabelecido sobre a hidrogenação de carbonilas, um mecanismo reacional foi proposto, apresentado na Figura 5.

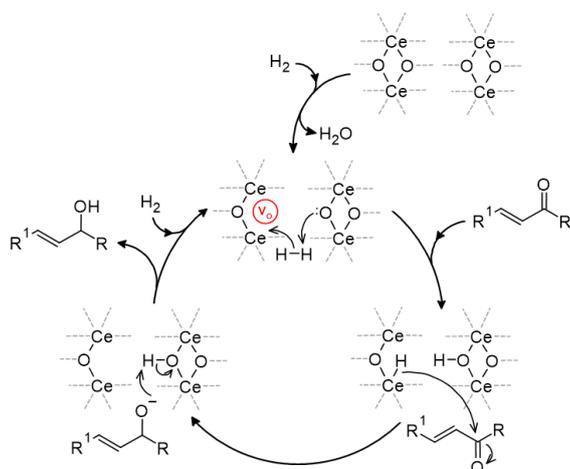


Figura 5: Proposta de mecanismo de hidrogenação catalítica de compostos α,β-insaturados pelo óxido de cério.

CONCLUSÕES:

A caracterização realizada confirmou a síntese bem-sucedida dos nanobastões de CeO₂, assim como a modificação das propriedades físicas do material. Essas alterações se revelaram cruciais para a modificação da atividade catalítica dos nanobastões de ceria, especialmente após o processo de cominuição, que resultou em um catalisador seletivo para a produção do álcool crofílico a partir do crotonaldeído. Os resultados

dos ensaios catalíticos, juntamente com as análises por espectroscopia Raman, destacaram a relevância significativa das vacâncias de oxigênio no mecanismo de reação da hidrogenação seletiva de compostos α,β-insaturados.

BIBLIOGRAFIA

- 1 A. Stolle, T. Gallert, C. Schmöger and B. Ondruschka, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 2112–2153.
- 2 M. Zielinski, W. Juszczak and Z. Kaszkur, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 5312–5323.
- 3 X. Wang, X. Liang, P. Geng and Q. Li, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 2395–2412.
- 4 Y. Zhou, C. Chen, Q. Li, Y. Liu, T. Wei, Y. Liu, Z. Zeng, D. Bradshaw, B. Zhang and J. Huo, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **311**, 121348.
- 5 C. Espro, A. Donato, S. Galvagno and G. Neri, *Reac Kinet Mech Cat*, 2016, **118**, 223–233.
- 6 P. Clauss, *Topics in Catalysis* 5, 1998, 51–62.
- 7 Z. Zhang, Z.-Q. Wang, Z. Li, W.-B. Zheng, L. Fan, J. Zhang, Y.-M. Hu, M.-F. Luo, X.-P. Wu, X.-Q. Gong, W. Huang and J.-Q. Lu, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 14560–14566.
- 8 W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 91st edn., 2010.
- 9 A. Trovarelli, *Catalysis Reviews*, 1996, **38**, 439–520.
- 10 L. Vivier and D. Duprez, *ChemSusChem*, 2020, **3**, 654–678.
- 11 C. Yang, L.-L. Yin, F. Bebensee, M. Buchholz, H. Sezen, S. Heissler, J. Chen, A. Nefedov, H. Idriss, X.-Q. Gong and C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 24165–24168.

- 12Z. Liu, E. Huang, I. Orozco, W. Liao, R. M. Palomino, N. Rui, T. Duchoň, S. Nemšák, D. C. Grinter, M. Mahapatra, P. Liu, J. A. Rodriguez and S. D. Senanayake, *Science*, 2020, **368**, 513–517.
- 13C. Schilling and C. Hess, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 2909–2917.
- 14I. de C. Silva, F. A. Sigoli and I. O. Mazali, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 12928–12935.
- 15C. S. de Oliveira, É. Teixeira Neto and I. O. Mazali, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **892**, 162179.
- 16R. B. M. Silva, C. S. de Oliveira, É. Teixeira-Neto, F. A. Sigoli and I. O. Mazali, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, **330**, 111574.
- 17H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu and C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 24380–24385.
- 18C. Ma, Y. Wen, Q. Yue, A. Li, J. Fu, N. Zhang, H. Gai, J. Zheng and B. H. Chen, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 27079–27088.