

ESTUDO DA ATIVIDADE DE CÉRIA NANOCRISTALINA NA OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO

Yago L. da S. Carvalho, Julio L. de Macedo*

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Grupo de Novos Materiais para Catálise Química Sustentável, Brasília, DF.
e-mail: julio@unb.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Materiais com propriedades oxirredutoras têm demonstrado serem catalisadores viáveis na produção de compostos importantes em química fina. O benzaldeído é um composto altamente relevante na indústria química, sendo utilizado para fabricação de medicamentos, aromatizantes e repelentes. A oxidação do álcool benzílico a benzaldeído é uma alternativa tecnológica eficiente e ecologicamente correta, pois utiliza condições brandas e gera baixos níveis de efluentes. A literatura tem demonstrado que a atividade catalítica de óxidos depende fortemente do tamanho de seus cristaltos ou partículas. Neste trabalho, foi realizado o estudo da síntese de céria (CeO_2) nanocristalina através de duas metodologias diferentes, além da investigação da atividade catalítica dos materiais preparados na reação de oxidação do álcool benzílico.

Palavras-chave: catálise, oxidação, céria, nanocristais, álcool benzílico.

ABSTRACT - Materials with redox properties have shown to be viable catalysts for the production of important compounds in the fine chemical industry. Benzaldehyde is a highly relevant used for the production of pharmaceuticals, flavorings and repellents. The benzyl alcohol oxidation to benzaldehyde is an efficient and environmentally friendly technological alternative because of its mild condition and low generation of effluents. The literature has shown that the catalytic activity of oxides depends strongly on its crystallite or particle size. In this work, the synthesis of nanocrystalline ceria (CeO_2) was studied using two different methodologies. In addition, the catalytic activity of the prepared materials was investigated in the benzyl alcohol oxidation reaction.

Keywords: catalysis, oxidation, ceria, nanocrystals, benzyl alcohol.

Introdução

Na química fina, a fabricação de produtos de alto valor agregado é realizada em baixa escala, mas esses produtos são essenciais para a atividade humana. Dentre eles, o benzaldeído é um composto altamente relevante na indústria química, sendo utilizado para fabricação de medicamentos, aromatizantes e repelentes. [1] Os processos industriais de produção do benzaldeído apresentam várias desvantagens, tais como, alta geração de resíduos e baixa conversão. A oxidação do álcool benzílico a benzaldeído é uma alternativa tecnológica ecologicamente correta, pois utiliza condições brandas e gera baixos níveis de efluentes. [2]

Diversos relatos da literatura [3,4] têm demonstrado que a atividade catalítica de óxidos depende fortemente do tamanho de seus cristaltos ou partículas. O aumento da reatividade de óxidos com a redução do tamanho de cristalito não está apenas associado com o aumento da área superficial, mas também com o aumento da concentração de sítios defeituosos altamente reativos, além da formação de planos reticulares incomuns estáveis.

A céria (CeO_2) tem sido amplamente utilizada em catálise heterogênea, encontrando aplicações na oxidação do tolueno, [3] na redução de CO_2 [4], em células combustíveis [5], etc.

Este projeto teve como objetivos sintetizar céria (CeO_2) nanocristalina através de duas metodologias e investigar a aplicação dos materiais preparados na reação de oxidação do álcool benzílico para produção de benzaldeído.

Experimental

Metodologia da Síntese 1

A 50 mL de água foram adicionados 1,24 g de brometo de cetiltrimetilamônio sob agitação a 30-40 °C até sua homogeneização. Em seguida, adicionaram-se 4,2 mL de NH_4OH concentrado e 9,848 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo este último dissolvido em 5 mL de água e adicionado gota a gota com uma pipeta Pasteur. Após 5 h de reação, o sólido obtido foi filtrado, lavado com água e seco à temperatura ambiente (amostra SCe1). Posteriormente, a amostra SCe1 foi calcinada em duas etapas: 300 °C por 3 h e 550 °C por 3 h (amostra SCe1-C).

Metodologia da Síntese 2

Foram preparadas duas soluções aquosas distintas, uma de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,30 \text{ mol L}^{-1}$) e outra de dodecilsulfato de sódio ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$). As duas soluções foram misturadas sob agitação constante a 40°C até a formação de um precipitado branco. Em seguida, adicionaram-se 2,703 g de ureia e a mistura foi aquecida a 80°C por 24 h. Após esta etapa, o sólido formado foi filtrado, lavado e seco (amostra SCe2). A amostra SCe2 foi calcinada em duas etapas: 300°C por 3 h e 550°C por 3 h (amostra SCe2-C).

Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X de pó (DRX) em um equipamento da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30mA. A varredura foi feita a 1° min^{-1} , incremento de $0,05^\circ$ e a região 2θ selecionada foi entre 10 e 65° . A determinação do tamanho (D) dos cristaltos foi realizada utilizando-se a equação de Scherrer.

Reação de Oxidação

Os materiais sintetizados foram testados na reação de oxidação do álcool benzílico (BzOH) com hidroperóxido de tert-butila (TBHP) para obtenção de benzaldeído (BzH). As condições de reação foram razão molar 1:1 (álcool:oxidante), 90°C , 10% (m/m) de catalisador e 24 h. A determinação da conversão e seletividade foram realizadas por RMN de ^1H .

Resultados e Discussão

Caracterização da Céria

A análise por DRX do material SCe1 (Figura 1) revelou os picos característicos da cérta (JCPDS 81-0792) relativos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), sendo o padrão cristalino mantido após calcinação.

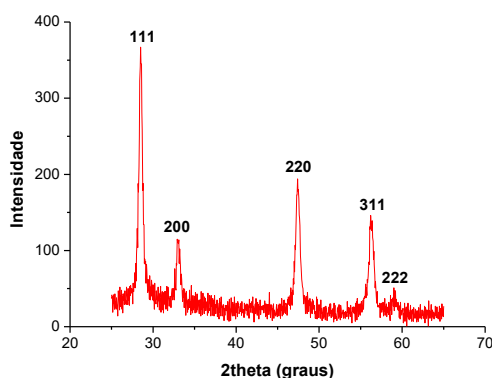


Figura 1. DRX da amostra SCe1.

Já o DRX da amostra SCe2 (Figura 2) evidenciou a formação de Ce(OH)CO_3 (JCPDS 41-0013). A formação do padrão cristalino da cérta só foi observada após o procedimento de calcinação.

O pico relativo ao plano (111) foi utilizado para a determinação do tamanho médio do cristaltito (D) dos

materiais calcinados, apresentando 13,1 e 12,3 nm para SCe1-C e SCe2-C, respectivamente.

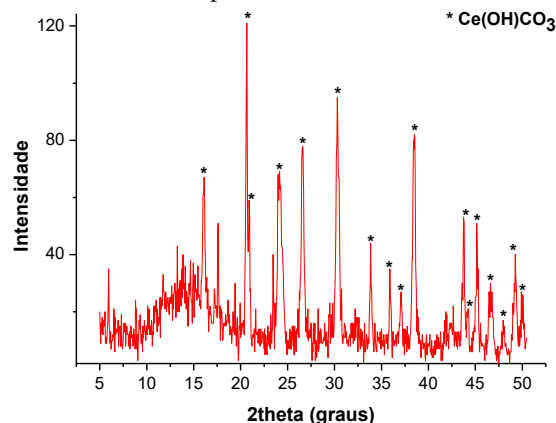


Figura 2. DRX da amostra SCe2.

Atividade Catalítica

A aplicação dos materiais calcinados na reação de oxidação do BzOH mostrou valores de 40 e 34% de conversão e de 60 e 66% de seletividade para SCe1-C e SCe2-C, respectivamente.

Conclusões

Os dados de DRX mostraram que ambas as metodologias levaram à formação de nanocristais de cérta, sendo que na metodologia 1 o CeO_2 é obtido antes mesmo da calcinação. Já na metodologia 2, ocorre primeiro a formação de Ce(OH)_3 e, após calcinação, há a formação do CeO_2 . Observou-se ainda que os materiais nanocristalinos de cérta apresentaram desempenho catalítico similar, visto que a combinação das taxas de conversão e seletividade resulta em valores de rendimento iguais a 24 e 23% para SCe1-C e SCe2-C, respectivamente.

Agradecimentos

ProIC/UnB, CAIQ/IQ/UnB, CNPq e FAP-DF

Referências

1. F. Brüne, E. Wright, Benzaldehyde. In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, B. Elvers, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Alemanha, 2011.
2. C. M. Aiube, K. V. Oliveira, J. L. Macedo Catalysts 9 (2019) 377.
3. Y. Zhu, C. Li, C. Liang, S. Li, X. Liu, X. Du, K. Yang, J. Zhao, Q. Yu, Y. Zhai, Y. Ma, J. Catal. 2023, 418, 151.
4. C. Yang, Q. Li, Y. Xia, K. Lv, M. Li, Appl. Surf. Sci. 2019, 464, 388.
5. W. Li, D. Wang, Y. Zhang, L. Tao, T. Wang, Y. Zou, Y. Wang, R. Chen, S. Wang, Adv. Mater. 2020, 32, 1907879.