

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA PRODUÇÃO DE
CHALCONAS:
REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE CLAISEN-SCHMIDT**

Caroline Winter

Engenheira Química, UEM, 2012

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Caridad Noda Pérez

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Goiás,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química, área de Desenvolvimento de
Processos.

Goiânia – GO – Brasil

Março de 2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Caroline Winter		
E-mail:	caroline.winter8@gmail.com		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? ☒ Sim ☐ Não			
Vínculo empregatício do autor			
Agência de fomento: Coord. De Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior		Sigla: CAPES	
País:	Brasil	UF:	DF CNPJ:
			008898340001-08
Título:	Catalisadores Heterogêneos para Produção de Chalconas: Reação de Condensação de Claisen-Schmidt		
Palavras-chave:	Catálise heterogênea, Chalcona, Carvões ativados, Óxidos metálicos, Claisen-Schmidt		
Título em outra língua:	Heterogeneous Catalysts for Chalcones Production: Claisen-Schmidt Condensation Reaction		
Palavras-chave em outra língua:	Heterogeneous catalysis, Chalcone, Activated carbons, Metal oxides, Claisen-Schmidt		
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	07/03/2016		
Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química		
Orientador (a):	Christian Gonçalves Alonso		
E-mail:	alonsocg@outlook.com		
Co-orientador (a):*	Caridad Noda Pérez		
E-mail:	carynoda@gmail.com		

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Caroline Winter

Assinatura do (a) autor (a)

Data: 18 / 04 / 2016

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

CAROLINE WINTER

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA PRODUÇÃO DE
CHALCONAS:**

REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE CLAISEN-SCHMIDT

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves
Alonso

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Caridad Noda Pérez

Goiânia – GO – Brasil

Março de 2016

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Winter, Caroline

Catalisadores Heterogêneos para Produção de Chalconas: Reação de
Condensação de Claisen-Schmidt [manuscrito] / Caroline Winter. -
2016.

xviii, 142 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso; co-orientadora Dra.
Caridad Noda Pérez.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Goiânia, 2016.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui fotografias, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Catálise heterogênea. 2. Chalcona. 3. Carvões ativados. 4. Óxidos
metálicos. 5. Claisen-Schmidt. I. Alonso, Christian Gonçalves, orient.
II. Pérez, Caridad Noda, co-orient. III. Título.

Folha de Aprovação

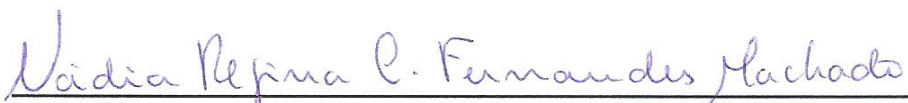
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela discente Caroline Winter, em 07/03/2016:



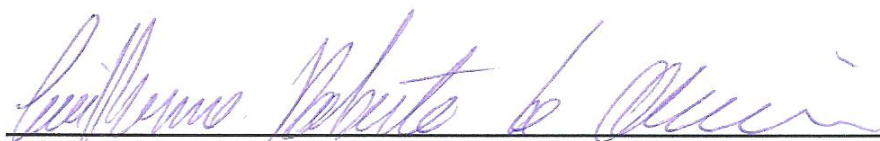
Prof. Dr. Christian Gonçalves Afonso (UFG)



Prof. Dra. Caridad Noda Pérez (UFG)



Prof. Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado (UEM)



Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira (UFG)

"Seja como o mar que, há milênios, tenta subir pela areia."

(Ditado Árabe)

Dedico este trabalho aos meus pais Teobaldo e Neiva, à minha irmã Camila, e ao meu esposo Vinícius.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, pela oportunidade e sinceridade durante a realização deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Caridad Noda Pérez, pelo suporte técnico-científico, sabedoria e paciência desde o primeiro dia.

Às minhas Professoras do Curso de Mestrado, Inti, Indianara, Fernanda e Beatriz, pelos notáveis conhecimentos adquiridos e pela inspiração na arte de ensinar.

Aos técnicos Rangel, Gustavo e Hugo pelas análises realizadas na Central Analítica do IQ/UFG.

Ao Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho e Tatiana, pelas análises de termogravimetria realizadas no LAMES.

À Prof^a. Dr^a. Andrea Rodrigues Chaves, pelo tempo e disposição para viabilizar as análises de cromatografia líquida.

Ao Prof. Dr. Luiz Keng e ao MCT/FINEP/CT-INFRA pela caracterização da chalcona por RMN.

Ao LACEM e às analistas Carla, Géssica e Verônica pela caracterização da chalcona por espectrometria de massas.

Ao colega Fernando, pelas análises de TPD-CO₂, TPD-NH₃ e área superficial específica.

À Prof^a. Dr^a. Indianara Conceição Ostroski e ao Anderson pela parceria nos testes com carvão e caracterização destes materiais.

À colega e amiga Jéssika Nunes Caetano, pela ajuda na parte experimental e amizade.

Às colegas de laboratório e amigas Aline, Mirian e Letícia, pelos conhecimentos transmitidos e pela imensurável ajuda.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Às minhas amigas Bruna, Suzane, Suelen e Elizabeth, pela amizade verdadeira.

À minha querida irmã Camila, pela lealdade, proteção e sinceridade.

Ao meu querido esposo Vinícius pelo amor, confiança e incentivo.

Aos meus pais, Teobaldo e Neiva, pelo amor incondicional, apoio e dedicação.

À minha Madrinha Eufrida Augusta Winter (em memória) pela inspiração e amor pelo Ensino.

A Deus, pela saúde, pela oportunidade de estudo, por colocar as pessoas certas no meu caminho e por conduzir minha vida sem cometer erros.

CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA PRODUÇÃO DE CHALCONAS: REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE CLAISEN-SCHMIDT

RESUMO

Os membros da família das chalconas e flavonóides têm despertado um grande interesse devido às suas aplicações como agentes farmacológicos, antibacterianos, anti-inflamatórios e anticarcinogênicos, sendo comumente sintetizados via condensação de Claisen-Schmidt entre derivados de acetofenona e de benzaldeído. Esta reação é catalisada normalmente sob condições homogêneas, que apresentam, no entanto, vários inconvenientes, tais como a recuperação do catalisador e problemas de destinação de resíduos. Neste trabalho foi proposto o uso de uma série de catalisadores heterogêneos para se alcançar bons resultados para a reação de condensação de Claisen-Schmidt, em termos de conversão e seletividade de derivados de chalconas, quando comparados à catálise homogênea. Foram testados dois grupos de catalisadores: óxidos metálicos e carvões ativados. Prepararam-se catalisadores de óxido de magnésio por tratamento hidrotérmico e óxidos de magnésio, nióbio, lantânio e titânio por reidratação de precursores comerciais, todos os métodos seguidos e não seguidos por impregnação de cério. Os carvões ativados utilizados como catalisadores foram de babaçu, coco da Bahia, osso de boi e dendê brutos e tratados com hidróxido de sódio. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, determinação de área superficial específica por análise textural de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X e dessorção à temperatura programada de CO_2 e NH_3 . Os sítios básicos dos carvões foram quantificados pelo método de Boehm. Finalmente, o desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de Claisen-Schmidt entre Acetofenona e 4-Nitrobenzaldeído, sendo a conversão quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência. O melhor catalisador foi o de carvão de babaçu tratado, cuja conversão alcançada foi de 92,38%.

HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR CHALCONES PRODUCTION: CLAISEN-SCHMIDT CONDENSATION REACTION

ABSTRACT

The members of flavonoids and chalcones family have attracted great interest because of their pharmacological applications as antibacterial, anti-inflammatory and anticarcinogenic agents, and are commonly synthesized by Claisen-Schmidt condensation between acetophenone and benzaldehyde derivatives. This reaction is usually catalyzed under homogeneous conditions which present, however, several drawbacks such as catalyst recovery and waste disposal problems. This work proposes the use of a variety of heterogeneous catalysts to achieve good results for condensation Claisen-Schmidt reaction in terms of conversion and chalcones selectivity, when compared to the homogeneous catalysis. Two groups of catalysts were tested: metal oxides and activated carbons. Magnesium oxide catalysts were prepared by hydrothermal treatment and magnesium, niobium, lanthanum and titanium oxides by rehydration of commercial precursors, all methods followed and not followed by cesium impregnation. The activated carbons used as catalysts were Babassu, Bahia Coconut, ox bone and Dendê, raw and treated with sodium hydroxide. The catalysts were characterized by scanning and transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, determination of the specific superficial area by the adsorption/desorption of N_2 at 77 K method, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and temperature-programmed desorption of CO_2 and NH_3 . The basic sites of carbons were quantified by Boehm Method. Finally, the performance of the catalysts was evaluated on the Claisen-Schmidt reaction between Acetophenone and 4-nitrobenzaldehyde, and the conversion was quantified by high performance liquid chromatography. The best catalyst was treated babassu activated carbon, whose conversion achieved was 92,38%.

SUMÁRIO

RESUMO	X
ABSTRACT	XI
SUMÁRIO	XII
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE FIGURAS	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Catálise Heterogênea	3
2.2. Catalisadores Sólidos	5
2.3. Flavonóides, Chalconas e seus derivados	5
2.4. Reação de Condensação de Claisen-Schmidt: Histórico e Mecanismo	6
2.4.1. Catalisadores na reação de condensação de Claisen-Schmidt	9
2.5. Influência dos Métodos de Preparo de Catalisadores	17
2.5.1. Influência da Fase Ativa	17
2.5.2. Influência do Suporte	19
2.5.3. Influência do Método de Preparação	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Materiais	26
3.2. Métodos	27
3.2.1. Óxido de Magnésio (MgO)	27
3.2.2. Outros Óxidos	28
3.2.3. Carvões Ativados	29
3.3. Técnicas de Caracterização de Catalisadores	30
3.3.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	30
3.3.2. Difração de Raios X (DRX)	31
3.3.3. Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	31
3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho	31

3.3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)-Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	31
3.3.6.	Dessorção à Temperatura Programada de CO ₂ (TPD-CO ₂)	32
3.3.7.	Dessorção à Temperatura Programada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	32
3.3.8.	Método de Boehm	33
3.4.	Testes Catalíticos.....	34
3.5.	Caracterização físico-química da Chalcona(<i>E</i>)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona	35
3.5.1.	Cromatografia em camada delgada (CCD).....	36
3.5.2.	Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
3.5.3.	Medição do ponto de fusão	37
3.5.4.	Espectrômetro de Infravermelho.....	37
3.5.5.	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV/Vis)	37
3.5.6.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	38
3.5.7.	Espectroscopia de Massas	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1.	Caracterização de catalisadores.....	40
4.1.1.	Análise textural por isoterma de adsorção/dessorção de N ₂	41
4.1.2.	Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA).....	46
4.1.3.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	51
4.1.4.	Difração de Raios-X (DRX)	63
4.1.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)	66
4.1.6.	Quantificação de Sítios Básicos e Ácidos	71
4.2.	Testes Catalíticos.....	72
4.2.1.	Síntese em 24 horas para diferentes catalisadores	72
4.2.2.	Teste de Velocidade de Agitação	75
4.2.3.	Teste de Reuso do Catalisador CBT.....	76
4.2.4.	Estudo da Cinética da Reação	77
4.3.	Caracterização Físico-Química da Chalcona.....	77
5.	CONCLUSÕES.....	86
6.	BIBLIOGRAFIA.....	87
7.	APÊNDICE	97
7.1.	Apêndice A: UV-VIS	97

7.2.	Apêndice B: Isotermas de Adsorção/dessorção de N ₂	99
7.3.	Apêndice C: TG/DTA.....	105
7.4.	Apêndice D: FT-IR.....	111
7.5.	Apêndice E: DRX.....	124
7.6.	Apêndice F: Curvas Padrão	139
7.7.	Apêndice G: TPD-NH ₃ e TPD-CO ₂	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados.	26
Tabela 2. Comprimentos de onda ótimos de absorção dos reagentes e produto de reação.	38
Tabela 3. Tempos de retenção dos reagentes e produto de reação obtidos por HPLC.	39
Tabela 4. Siglas de identificação dos catalisadores e respectivos precursores.	40
Tabela 5. Área superficial específica, diâmetro médio de poros, volume total de poros, volume de microporos e tipo dos catalisadores.	42
Tabela 6. Sítios básicos e ácidos, área superficial específica e conversão para os catalisadores de óxido de magnésio, lantânio, nióbio e titânio.	73
Tabela 7. Sítios Básicos, área superficial específica e conversão para os catalisadores de carvão ativado.	74
Tabela 8. Tamanho do cristalito para o catalisador de MgO(R).	133
Tabela 9. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-MgO (R).	133
Tabela 10. Tamanho do cristalito para o catalisador de MgO (T.H.).	134
Tabela 11. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-MgO (T.H.).	134
Tabela 12. Tamanho médio do cristalito para óxidos de magnésio.	135
Tabela 13. Tamanho do cristalito para o catalisador de La ₂ O ₃	135
Tabela 14. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-La ₂ O ₃	136
Tabela 15. Tamanho do cristalito para o catalisador de Nb ₂ O ₅	136
Tabela 16. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-Nb ₂ O ₅	137
Tabela 17. Tamanho do cristalito para o catalisador de TiO ₂	137
Tabela 18. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-TiO ₂	138
Tabela 19. Tamanho médio do cristalito para óxidos de lantânio, nióbio e titânio.	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de ação de um catalisador (Adaptado de: CHORKENDORFF <i>et al.</i> , 2007).	4
Figura 2. Diagrama de energia potencial de uma reação catalítica heterogênea (Adaptado de: CHORKENDORFF <i>et al.</i> , 2007).	4
Figura 3. Núcleo fundamental da Chalcona.....	6
Figura 4. Reação de condensação de Claisen-Schmidt catalisada por base.	6
Figura 5. Mecanismo geral da reação de Claisen-Schmidt catalisada por grupo básico (Fonte: VOGEL, 1989).	8
Figura 6. Síntese de chalconas via condensação de Claisen-Schmidt por catalisador heterogêneo de hidroxiapatita (Adaptado de: SOLHY <i>et al.</i> , 2010).	14
Figura 7. Preparação de hidroxiapatitas $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ pelo método de co-precipitação (Adaptado de: NARASARAJU <i>et al.</i> , 1996).	15
Figura 8. Método Geral de Preparação (Adaptado de: SCHMAL, 2011).	21
Figura 9. Esquemas de preparação por impregnação (Fonte: SCHMAL, 2011).	23
Figura 10. Síntese da chalcona (E)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona via reação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído.	34
Figura 11. Chalcona (E)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona sintetizada via reação de condensação de Claisen-Schmidt.	36
Figura 12. Isoterma de $Mg(OH)_2$	44
Figura 13. Isoterma para amostra de CCB.	46
Figura 14. Isoterma para amostra de COB.	46
Figura 15. Perfis de TG e DTA de amostra de $Mg(OH)_2$ sob atmosfera de ar.	47
Figura 16. Perfis de DTA e TG de amostra hidromagnesita sob atmosfera de ar.	48
Figura 17. TG/DTA de amostra de La_2O_3 em ar.	49
Figura 18. TG/DTA de amostra de Nb_2O_5 em ar.	49
Figura 19. TG/DTA de amostra de TiO_2 em ar.	50
Figura 20. Perfis de TG e DTA do carvão de babaçu bruto em atmosfera de ar.	51

Figura 21. Espectro de infravermelho de $Mg(OH)_2$	52
Figura 22. Espectro de infravermelho de MgO -Cs não calcinado.....	54
Figura 23. Espectro de infravermelho de MgO	55
Figura 24. Espectro de infravermelho de MgO -Cs.	56
Figura 25. Espectro de infravermelho de amostra de hidromagnesita.....	59
Figura 26. Espectro de IV de La_2O_3	60
Figura 27. Espectro IV de La_2O_3 hidratado.....	61
Figura 28. Espectros de Infravermelho para carvões não submetidos a tratamento alcalino.	62
Figura 29. Espectros de Infravermelho dos carvões submetidos a tratamento alcalino.	63
Figura 30. DRX da amostra de MgO (R) com seus picos característicos e planos cristalográficos correspondentes.....	64
Figura 31. DRX da amostra de ácido nióbio precursor.....	65
Figura 32. DRX da amostra de $Cs-Nb_2O_5$ hidratado (JCPDS card #84-0694).....	66
Figura 33. MEV dos catalisadores de (a) MgO (R), (b) $Cs-MgO$ (R), (c) MgO (T.H.) e (d) $Cs-MgO$ (T.H.).....	67
Figura 34. MET (a) MgO (R), (b) $Cs-MgO$ (R), (c) MgO (T.H.), (d) $Cs-MgO$ (T.H.).....	68
Figura 35. MEV ampliado 5000 vezes (a) La_2O_3 , (b) $Cs-La_2O_3$, (c) Nb_2O_5 , (d) $Cs-Nb_2O_5$, (e) TiO_2 , (f) $Cs-TiO_2$	69
Figura 36. MET (a) La_2O_3 , (b) $Cs-La_2O_3$, (c) Nb_2O_5 , (d) $Cs-Nb_2O_5$, (e) TiO_2 , (f) $Cs-TiO_2$	70
Figura 37. Micrografias das amostras de carvões ativados: (a) osso de boi, aumentado 5000 vezes; (b) coco da Bahia, aumentado 270 vezes; (c) dendê, aumentado 200 vezes; (d) babaçu, aumentado 350 vezes.	71
Figura 38. TG/DTA de CBT usado.	76
Figura 39. Curva cinética para o catalisador de babaçu tratado.	77
Figura 40. Espectro de IV da 4-nitro-chalcona.....	79
Figura 41. Cromatoplaça revelada em câmara de UV constatando a presença dos reagentes de partida, além da chalcona, na mistura reacional.....	80

Figura 42. Cromatoplaça constatando a ausência de reagentes de partida na amostra após sua purificação, já que só é visualizada a mancha correspondente a chalcona.....	81
Figura 43. Espectro de RMN ^1H para a 4-nitro-chalcona.	82
Figura 44. Picos característicos no espectro de RMN ^1H para a 4-nitro-chalcona.....	83
Figura 45. Espectro de massas da 4-nitro-chalcona.	84
Figura 46. Elucidação do pico cromatográfico desconhecido (1) por espectrometria de massas.	85
Figura 47. Espectro UV-VIS da Acetofenona.	97
Figura 48. Espectro UV-VIS do 4-nitro-benzaldeído.	97
Figura 49. Espectro UV-VIS da 4-nitro-chalcona.	98
Figura 50. Isoterma de MgO (R).....	99
Figura 51. Isoterma de MgO-Cs não calcinado.....	99
Figura 52. Isoterma de MgO-Cs (R).....	100
Figura 53. Isoterma de MgO (T.H.).	100
Figura 54. Isoterma MgO-Cs (T.H.).	101
Figura 55. Isoterma CBB.	101
Figura 56. Isoterma CDB.	102
Figura 57. Isoterma CBT.....	102
Figura 58. Isoterma CCT.	103
Figura 59. Isoterma CDT.	103
Figura 60. Isoterma COT.	104
Figura 61. Perfis de TG e DTA de amostra de Cs-MgO NC (R) em atmosfera de ar.....	105
Figura 62. Perfis de TG e DTA de amostra de Cs-Hidromagnesita em atmosfera de ar.....	105
Figura 63. TG/DTA de amostra de Cs-La ₂ O ₃ em ar.	106
Figura 64. TG/DTA de amostra de Cs-Nb ₂ O ₅ em ar.	106
Figura 65. TG/DTA de amostra de Cs-TiO ₂ em ar.....	107

Figura 66. Perfis de TG e DTA de amostra de CBT em atmosfera de ar.	107
Figura 67. Perfis de TG e DTA de amostra de CDB em atmosfera de ar.	108
Figura 68. Perfis de TG e DTA de amostra de CDT em atmosfera de ar.	108
Figura 69. Perfis de TG e DTA de amostra de CCB em atmosfera de ar.	109
Figura 70. Perfis de TG e DTA de amostra de CCT em atmosfera de ar.	109
Figura 71. Perfis de TG e DTA de amostra de COB em atmosfera de ar.	110
Figura 72. Perfis de TG e DTA de amostra de COT em atmosfera de ar.	110
Figura 73. Espectro de infravermelho de amostra de Hidromagnesita-Cs.	111
Figura 74. Espectro de infravermelho de amostra de MgO (T.H.).	112
Figura 75. Espectro de infravermelho de amostra de MgO-Cs (T.H.).	113
Figura 76. Espectro de IV de Cs-La ₂ O ₃	114
Figura 77. Espectro de IV de Cs-La ₂ O ₃ hidratado.	115
Figura 78. Espectro de IV de Nb ₂ O ₅	116
Figura 79. Espectro de IV de Cs-Nb ₂ O ₅	117
Figura 80. Espectro de IV de Cs-Nb ₂ O ₅ hidratado.	118
Figura 81. Espectro de IV de Nb ₂ O ₅ hidratado.	119
Figura 82. Espectro de IV de TiO ₂	120
Figura 83. Espectro de IV de Cs-TiO ₂	121
Figura 84. Espectro de IV de Cs-TiO ₂ hidratado.	122
Figura 85. Espectro de IV de TiO ₂ hidratado.	123
Figura 86. DRX de amostra de Cs-MgO (R) não calcinado (JCPDS card #44-1482).	124
Figura 87. DRX de amostra de Mg(OH) ₂ (JCPDS card #44-1482).	124
Figura 88. DRX de amostra de Hidromagnesita (JCPDS card #25-0513).	125
Figura 89. DRX de amostra de Hidromagnesita (0,5% Cs em massa) (JCPDS card #25-0513).	125
Figura 90. DRX de amostra de Cs-MgO (R) (JCPDS card #87-0651).	126

Figura 91. DRX de amostra de MgO (T.H.) (JCPDS card #87-0651).....	126
Figura 92. DRX de amostra de MgO-Cs (T.H.) (JCPDS card #87-0651).	127
Figura 93. DRX da amostra de Cs-Nb ₂ O ₅ (JCPDS card #84-0694).....	127
Figura 94. DRX da amostra de Nb ₂ O ₅ (JCPDS card #84-0694).	128
Figura 95. DRX da amostra de TiO ₂ (JCPDS card #89-4921).	128
Figura 96. DRX da amostra de TiO ₂ -Cs (JCPDS card #89-4921).....	129
Figura 97. DRX da amostra de Cs-TiO ₂ hidratado (JCPDS card #89-4921).....	129
Figura 98. DRX da amostra de TiO ₂ hidratado (JCPDS card #89-4921).	130
Figura 99. DRX da amostra de La ₂ O ₃ hidratado (JCPDS card #83-1349).	130
Figura 100. DRX da amostra de La ₂ O ₃ (JCPDS card #83-1349).	131
Figura 101. DRX da amostra de Cs-La ₂ O ₃ hidratado (JCPDS card #83-1349).	131
Figura 102. DRX da amostra de Cs-La ₂ O ₃ (JCPDS card #83-1349).	132
Figura 103. DRX de carvões ativados brutos e tratados.	132
Figura 104. Curva Padrão para o 4-nitrobenzaldeído.	139
Figura 105. Curva Padrão para a Acetofenona.....	139
Figura 106. TPD-NH ₃ MgO (R).	140
Figura 107. TPD-CO ₂ MgO (R).	140
Figura 108. TPD-NH ₃ Cs-MgO (R).	141
Figura 109. TPD-CO ₂ Cs-MgO (R).	141
Figura 110. TPD-CO ₂ MgO (T.H.).	142
Figura 111. TPD-NH ₃ Cs-MgO (T.H.).	142

1. INTRODUÇÃO

A literatura reporta que os flavonóides, os quais apresentam funções terapêuticas, se encontram divididos em subclasses baseadas nas diferenças estruturais em seu núcleo fundamental, e compondo uma dessas subclasses estão compostos extensivamente estudados e frequentemente submetidos a alterações estruturais em busca de moléculas mais ativas frente à miscelânea de atividades biológicas relatadas, as chalconas ou 1,3-diaril-2-propen-1-onas, quimicamente conhecidas como cetonas aromáticas α,β -insaturadas (TOMÁS-BARBERÁN & CLIFFORD, 2000).

As chalconas apresentam propriedades antimaláricas (DOMINGUEZ *et al.*, 2001; PINGAEW *et al.*, 2014), anti-inflamatórias (HSIEH *et al.*, 2000; HERENCIA *et al.*, 1999; WON *et al.*, 2005), antivirais (MALLIKARJUN *et al.*, 2004), antibacterianas (TSUKIYAMA *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2013), antileishmaniais (CHEN *et al.*, 2001), antiparasitárias (NARENDER *et al.*, 2005; LAHTCHEV *et al.*, 2008), antidepressivas (OZDEMIR *et al.*, 2006), antioxidantes (VOGEL *et al.*, 2008; NOWAKOWSKA *et al.*, 2007), herbicidas (BITENCOURT *et al.*, 2007) e anticarcinogênicas (DE VINCENZO *et al.*, 2000; LAWRENCE *et al.*, 2006; MODZELEWSKA *et al.*, 2006; PINGAEW *et al.*, 2014; MOKALE *et al.*, 2015). Estes compostos também são conhecidos como importantes intermediários na biossíntese de flavonóides (SCHIJLEN *et al.*, 2007) e flavonas (CABRERA *et al.*, 2007), as quais estão presentes na dieta humana em grãos de soja e produtos derivados de soja (MURPHY *et al.*, 1997).

Segundo CLIMENT *et al.* (1995), as chalconas são comumente sintetizadas via condensação de Claisen-Schmidt entre derivados de acetofenona e de benzaldeído. Esta reação é catalisada por ácidos e bases sob condições homogêneas. No entanto, reações homogêneas apresentam vários inconvenientes, tais como a recuperação do catalisador e problemas de destinação de resíduos. Ante o exposto, catalisadores heterogêneos podem ser considerados como uma alternativa ambientalmente correta, já que podem ser facilmente recuperados, por exemplo, por filtração.

Considerando as possíveis vantagens a partir do emprego de catalisadores heterogêneos, assim como o fato de haver pouca literatura disponível acerca de sua utilização na reação de Claisen-Schmidt, o objetivo deste trabalho consiste em sintetizar e selecionar catalisadores heterogêneos ativos e seletivos à produção de chalconas.

Para tanto, foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- Síntese de catalisadores heterogêneos;
- Caracterização dos catalisadores;
- Testes catalíticos para a reação de Claisen-Schmidt;
- Avaliação da conversão da reação por cromatografia líquida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Catálise Heterogênea

Segundo CHORKENDORFF *et al.* (2007), um catalisador acelera uma reação química, pois forma ligações com as moléculas reagentes e permite que estas reajam para um produto, o qual se desdobra do catalisador, deixando-o inalterado e disponível para a próxima reação. De fato, pode-se descrever a reação catalítica como um evento cíclico no qual o catalisador participa e é recuperado na sua forma original no final do ciclo. Os seguintes pontos justificam sua ação nas reações químicas:

- O catalisador oferece um caminho de reação alternativo, o qual é obviamente mais complexo, mas muito mais favorável energeticamente;
- A energia de ativação da reação catalítica é significativamente menor que de uma reação não catalisada; por isso, a velocidade da reação catalítica é muito maior;
- A mudança global de energia livre para uma reação catalítica é igual à da não catalisada. Assim, o catalisador não afeta a constante de equilíbrio para a reação global. Então, se a reação é termodinamicamente desfavorável, um catalisador não pode alterar esta situação. O catalisador muda a cinética, mas não a termodinâmica;
- O catalisador acelera ambas as reações direta e inversa na mesma extensão.

Segundo FIGUEIREDO *et al.* (1989), quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise é *homogênea*. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é *heterogênea* e neste caso, a reação química ocorre na interface entre as fases. Em catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas. A Figura 1 apresenta o mecanismo de ação de um catalisador heterogêneo, e a Figura 2, a variação de energia potencial ao longo da reação catalítica em comparação com a mesma reação na ausência de catalisador.

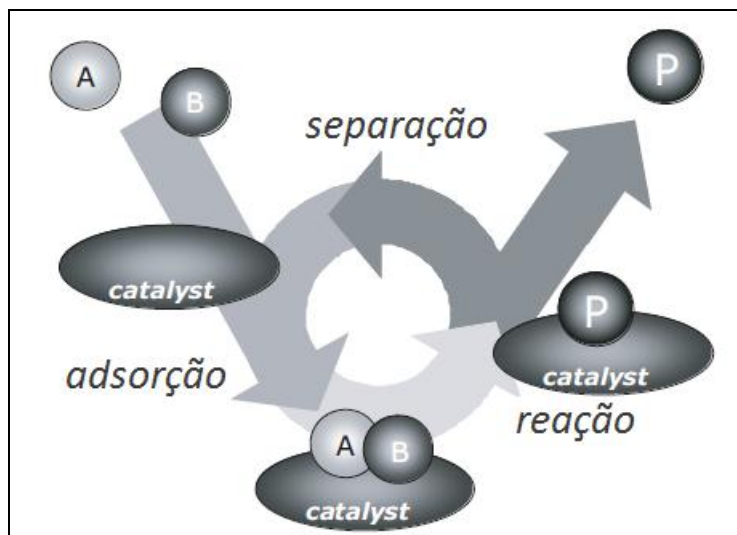


Figura 1. Mecanismo de ação de um catalisador (Adaptado de: CHORKENDORFF *et al.*, 2007).

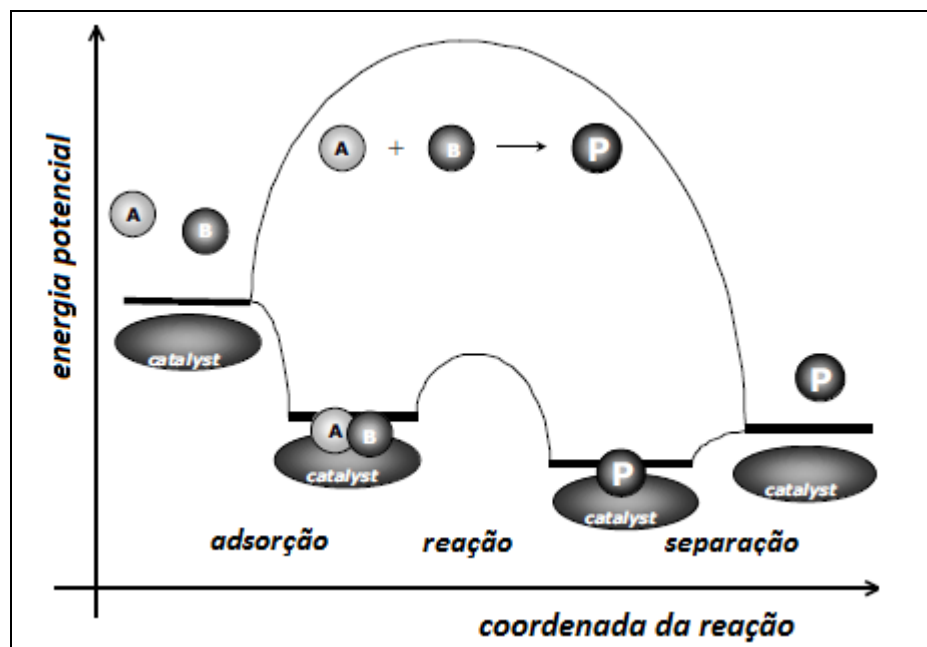


Figura 2. Diagrama de energia potencial de uma reação catalítica heterogênea (Adaptado de: CHORKENDORFF *et al.*, 2007).

2.2. Catalisadores Sólidos

Segundo FIGUEIREDO *et al.* (1989), em um catalisador mássico toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Os catalisadores suportados são os de maior utilização industrial, sendo construídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substancia ativa. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico e o catalisador será monofuncional, ou ativo e o catalisador será bifuncional. A superfície dos catalisadores não é uniforme e as reações ocorrem em locais específicos da superfície: os sítios ativos.

2.3. Flavonóides, Chalconas e seus derivados

As chalconas são um grupo de compostos polifenólicos intermediários na biossíntese de flavonóides e isoflavonóides e constituem uma das maiores classes de compostos naturais abundantes em frutas, vegetais, chás, especiarias, que têm despertado grande interesse em pesquisas químicas e farmacológicas por apresentarem inúmeras atividades biológicas (REDDY *et al.*, 2008; NOWAKOWSKA, 2007). Segundo NIELSEN *et al.* (1998), LIU *et al.* (2001) e ROJAS *et al.* (2002), os membros da família das chalconas e flavonóides são aplicados como agentes farmacológicos antibacterianos, anti-inflamatórios e anticarcinogênicos, e são importantes intermediários na síntese de muitos fármacos.

As chalconas são encontradas em produtos naturais e podem ser isoladas através de técnicas de extração, contudo, elas são geralmente obtidas a partir de sínteses orgânicas via reação de condensação de Claisen-Schmidt (GASSUL *et al.*, 2000). A Figura 3 apresenta a estrutura geral da Chalcona.

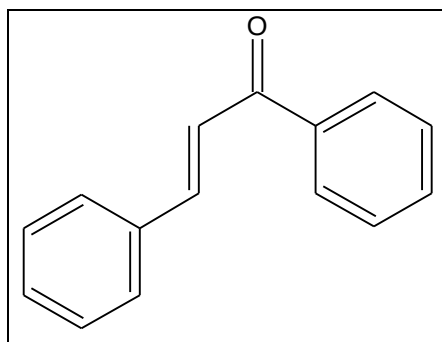


Figura 3. Núcleo fundamental da Chalcona.

2.4. Reação de Condensação de Claisen-Schmidt: Histórico e Mecanismo

A reação de condensação de Claisen-Schmidt é uma condensação aldólica cruzada que faz uso de cetonas aromáticas como reagentes para condensar com aldeídos aromáticos (benzaldeído e derivados). Historicamente o nome Claisen Schmidt advém de uma homenagem aos químicos alemães J. G. Schmidt (descobriu a reação no ano de 1880), e Ludwig Claisen, que desenvolveu a reação entre 1881 e 1889. Essas reações são viáveis na prática em presença de bases, pois sob tais condições as cetonas não se autocondensam consideravelmente (SOLOMONS & FRYHLE, 2001). A reação entre benzaldeído e acetofenona catalisada por uma base está apresentada na Figura 4, sendo a chalcona o produto de reação.

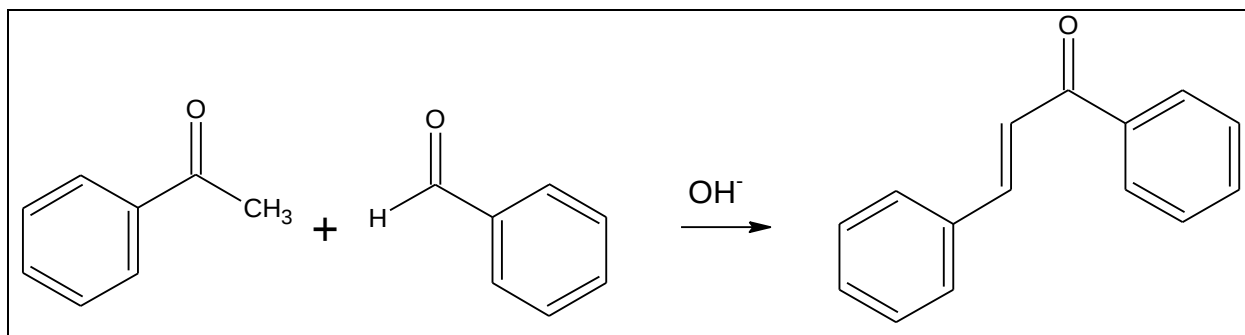


Figura 4. Reação de condensação de Claisen-Schmidt catalisada por base.

A síntese de chalconas via condensação de Claisen-Schmidt comumente é realizada utilizando-se catalisadores homogêneos. No entanto, o uso de catalisadores heterogêneos básicos como a alumina (VARMA *et al.*, 1985), hidróxido de bário (ALCANTARA, *et al.*, 1987), hidrotalcita (GUIDA *et al.*, 1997), zeólita (CLIMENT *et al.*, 1995) e fosfato natural (SEBTI *et al.*, 2001a) facilitaram a separação do produto obtido puro. De fato, o emprego de catalisadores heterogêneos permite uma simplificação na etapa de purificação para uma simples filtração e separação do catalisador da mistura reacional.

Segundo VOGEL (1989), a reação de formação das chalconas se inicia com uma adição aldólica, seguida de eliminação, conforme mecanismo detalhado na Figura 5. Verifica-se que a primeira etapa da reação é a desprotonação da cetona, em que o catalisador básico remove o hidrogênio alfa ácido da molécula para formar um carbânion, o qual é estabilizado por ressonância. Por meio de um ataque nucleofílico, o carbânion ataca o carbono carbonílico do aldeído, formando um íon alcóxido (intermediário tetraédrico). Esse íon alcóxido, ao ser protonado por um dos hidrogênios da água, gera o produto da condensação e regenera o catalisador básico. A formação da enona conjugada ocorre por desidratação. Nesse caso, em condições básicas, um hidrogênio ácido é abstraído da posição alfa para resultar em um íon enolato, que elimina o grupo de saída –OH, formando a chalcona.

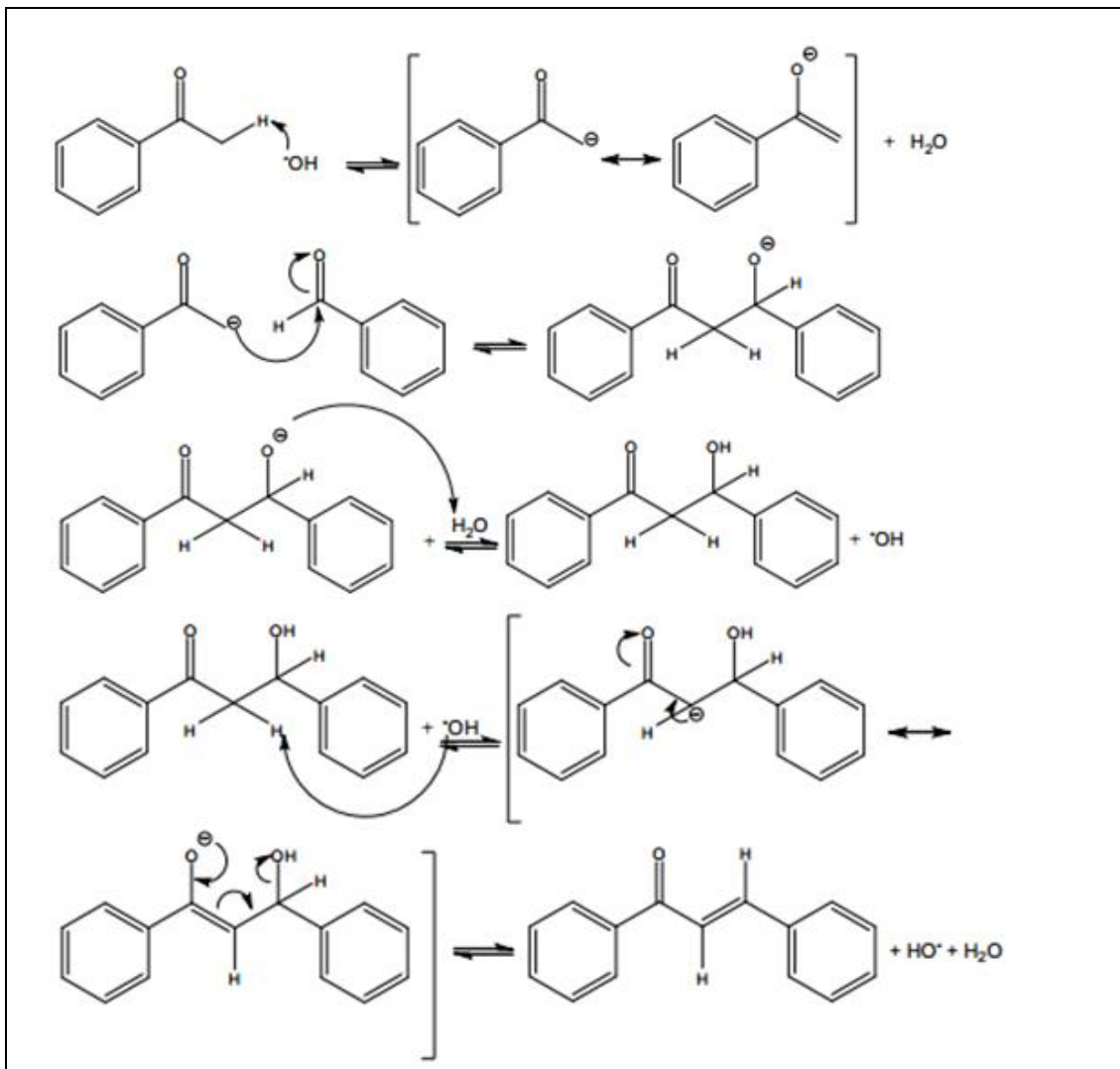


Figura 5. Mecanismo geral da reação de Claisen-Schmidt catalisada por grupo básico (Fonte: VOGEL, 1989).

O procedimento reacional de síntese via reação de condensação de Claisen-Schmidt também apresenta alguns pontos pouco interessantes como tempo reacional longo, usualmente é exigido um pré-preparo do catalisador, elevadas temperaturas e reagentes de alto custo, além do que, frequentemente, devido às elevadas temperaturas e longos tempos de reação, os produtos são formados juntamente com impurezas, necessitando de metodologias de purificação (BHAGAT *et al.*, 2006). Cuidados adicionais são fundamentais quando a reação é catalisada em meio básico,

visto que o longo tempo de reação necessário para a síntese pode resultar na degradação do produto ou na formação de subprodutos via reações de adição de Michael (adições conjugadas de ânions enolato ao carbono β de compostos α,β -insaturados), ocasionando a formação de impurezas indesejáveis (BHAGAT *et al.*, 2006; MATTOS & MARZORATI, 1999; SOLOMONS & FRYHLE, 2001).

2.4.1. Catalisadores na reação de condensação de Claisen-Schmidt

Tradicionalmente, a síntese de chalconas ocorre via reação de condensação de Claisen-Schmidt de aril metil cetonas com aldeídos aromáticos, utilizando-se catalisadores em meio básico (NaOH, KOH, Ba(OH)₂, hidrotalcitas, NaNO₃ calcinado com fosfato inorgânico) ou ácido (AlCl₃, BF₃, HCl seco, TiCl₄, zeólitas, RuCl) em fase homogênea ou heterogênea, incluindo também ácidos de Lewis e Brønsted, ácidos sólidos, bases sólidas e outros (BHAGAT *et al.*, 2006; DONG *et al.*, 2008).

2.4.1.1. Catalisadores homogêneos

Segundo VOGEL (1989), a metodologia mais simples e comum para a síntese das chalconas é através da condensação de Claisen-Schmidt, em que se reage um derivado escolhido da acetofenona com os aldeídos aromáticos apropriados, usando metanol ou etanol como solvente e hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como catalisadores, bases solúveis no meio reacional líquido, e, portanto, homogêneos.

2.4.1.2. Catalisadores heterogêneos

2.4.1.2.1. Óxido de Magnésio (MgO)

As estruturas dos óxidos são descritas assumindo que estão constituídas de íons metálicos positivos (cátions) e íons negativos (ânions de oxigênio). Os óxidos se

arranjam de forma a minimizar a repulsão entre íons de mesma carga. Os cátions na superfície possuem acidez de Lewis, se comportando como aceptores de elétrons. Os íons de oxigênio se comportam como aceptores de prótons e doadores de pares eletrônicos e são, portanto, bases de Brønsted e de Lewis (CHORKENDORFF *et al.*, 2007).

Para SUTRADHAR *et al.* (2011) e PAL *et al.* (2013), o óxido de magnésio é um dos catalisadores sólidos básicos mais promissores e tem atraído muita atenção devido ao seu alto desempenho em catálise heterogênea. Suas propriedades catalíticas são altamente controladas por sua morfologia, tamanho de partícula, cristalinidade e área superficial.

LICHTENBERGER *et al.* (2006) investigaram a adsorção e reação de 2'-hidroxiacetofenona e benzaldeído sobre MgO via espectroscopia FT-IR "in situ" em uma tentativa de melhorar o entendimento da reação de condensação de Claisen-Schmidt, entre estas duas moléculas. Os resultados indicaram que 2'-hidroxiacetofenona adsorve sobre MgO por abstração do hidrogênio fenólico, formando uma superfície de íon fenolato. O benzaldeído adsorve através de sua ligação carbonila e pode subsequentemente ser oxidado para formar dois diferentes tipos de espécies de benzoatos. Estas espécies de benzoato são inativas na reação com 2'-hidroxiacetofenona e/ou sua superfície secundária e se acumulam na superfície de MgO com o tempo na corrente. Em contrapartida, o íon fenolato derivado da 2'-hidroxiacetofenona reage com benzaldeído, produzindo um tipo de chalcona adsorvida.

Uma microcamada de hidromagnesita retangular foi preparada por SELVAMANI *et al.* (2011) através de uma rota de hidrólise-condensação controlada de cloreto de magnésio em solução de uréia utilizando etileno glicol como co-solvente bifuncional. A calcinação a 450 °C das amostras de hidromagnesita produziram MgO sem qualquer alteração na morfologia. As camadas de MgO apresentaram comprimento lateral de 2-3 µm e espessura de 4-5 nm, e foram feitas de nanopartículas de MgO altamente cristalinas, as quais apresentaram área superficial específica (BET) razoavelmente alta de 106 m²/g. Estas microcamadas de MgO apresentaram atividade muito elevada como catalisador heterogêneo básico na condensação de Claisen-Schmidt, pelo método sem solvente, de benzaldeído com acetofenona, alcançando a conversão de 99,0% em

menos de 4 h e com quase nenhuma perda de atividade em três ciclos sucessivos. A alta atividade está relacionada com sua grande área superficial e presença de íons óxido em baixa coordenação (BC) O_{BC}^{2-} (onde BC= 5C, 4C e 3C para os sítios localizados na camada, crista/borda, canto e nó, respectivamente) juntamente com defeitos, os quais foram revelados por estudos de emissão por fotoluminescência. A presença de sítios básicos de diferentes forças, quantificados por dessorção à temperatura programada de dióxido de carbono (TPD- CO_2) também sustenta a elevada atividade catalítica das microcamadas de MgO. Um incremento na temperatura de calcinação para 650 °C destrói a morfologia de camada aberta e aumenta o tamanho do cristalito, o que causa uma diminuição na atividade catalítica devido à baixa área superficial, restrição no transporte de massa a partir da estrutura central e baixa concentração de sítios básicos ativos.

GANGULY *et al.* (2011) sintetizaram nanoestruturas anisotrópicas de dihidrato de oxalato de magnésio utilizando surfactante catiônico pelo método da microemulsão. O surfactante catiônico desempenha um importante papel na formação das estruturas anisotrópicas. As nanoestruturas de oxalato agem como um excelente precursor para a síntese de finas nanopartículas de óxido de magnésio (~10 nm). A área superficial destas nanopartículas de óxido livres de surfactante foi de 108 m²/g. A atividade catalítica deste óxido básico foi avaliada para a reação de condensação de Claisen-Schmidt e os resultados obtidos são comparáveis aos melhores reportados para o método convencional de preparação do MgO. Determinaram por espectrometria de massas acoplada a cromatógrafo a gás que a formação de chalconas aumentou com o tempo. O reuso do catalisador foi avaliado utilizando-se o mesmo duas vezes, o que mostrou uma redução na conversão de 50% comparada ao primeiro ciclo.

Estudos recentes conduzidos por LI e SHEN (2012), PATZKE *et al.* (2011) e DEVAN *et al.* (2012), têm demonstrado que o formato das partículas dos óxidos afetou, a nível nanométrico, a exposição preferencial das faces reativas, as quais por sua vez melhoraram o desempenho catalítico. Este fenômeno dependente da morfologia tem também sido observado com óxidos metálicos com propriedades ácido-básicas. Por exemplo, plaquetas hexagonais de MgO que expuseram as faces (100) foram mais ativos para a benzilação de aromáticos que as partículas cúbicas e quadradas,

segundo CHOUDARY *et al.* (2003). Nanofolhas de MgO que expuseram principalmente os planos (111) apresentaram atividade muito mais elevada na reação de condensação de benzaldeído com acetofenona que os cristais de MgO cúbico contendo faces (100), segundo ZHU *et al.* (2006) e HU *et al.* (2007).

2.4.1.2.2. Óxido de Lantânio (La_2O_3)

Óxidos de Lantânio são usados como promotores ou suportes em catálise heterogênea, conforme estudos de LACOMBE *et al.* (1995). A basicidade de La_2O_3 causou a fácil adsorção de água e CO_2 para formar $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que são as espécies catalíticas na maioria das reações catalisadas por La_2O_3 , segundo WANG *et al.* (2014). Por exemplo, placas de La_2O_3 que continham principalmente os planos (001) favoreceram a formação de espécies de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, as quais foram mais ativas e seletivas no acoplamento oxidativo de metano em etileno (LACOMBE *et al.*, 1995). WANG *et al.* (2014) utilizaram $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ em forma de bastões, os quais receberam uma deposição seletiva de partículas de cobre nos planos (110). O catalisador resultante foi altamente eficiente para a desidrogenação de álcoois primários de cadeia alifática. O $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ é o intermediário chave na transformação térmica de $\text{La}(\text{OH})_3$ para La_2O_3 , e sua nanoestrutura é frequentemente determinada pela do $\text{La}(\text{OH})_3$ precursor, segundo MU *et al.*, 2011.

WANG *et al.* (2014) conduziram a reação de Claisen-Schmidt com 3 mmol de acetofenona, 2,5 mmol de benzaldeído em 10 mL de tolueno com 300 mg de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ a 383 K e alcançou-se 65% de conversão em relação ao benzaldeído.

2.4.1.2.3. Hidrotalcitas e Similares

Hidrotalcitas de Mg-Al ativadas são eficientes catalisadores heterogêneos em inúmeras reações catalisadas por base, entre outras a condensação aldólica simples e cruzada de aldeídos e cetonas, condensação de Knoevenagel e Claisen-Schmidt, e adição de Michael, segundo TICHIT *et al.* (1998), RAO *et al.* (1998), KANTAM *et al.*

(1998), CLIMENT *et al.* (1995), GUIDA *et al.* (1997), PEREZ *et al.* (2004), PEREZ *et al.* (2005), VELOSO *et al.* (2008). De acordo com os estudos de GRADEFF *et al.* (1974) estes processos são importantes nas indústrias farmacêuticas e de fragrâncias, onde hidrotalcitas estão substituindo progressivamente as bases líquidas classicamente aplicadas e menos ambientalmente corretas, tal como hidróxido de sódio (NaOH). Segundo CLIMENT *et al.* (2002), a atividade desses materiais em camadas se origina da presença de íons hidroxilas de caráter básico de Brønsted no espaço intercamada. A hidrotalcita de Mg-Al sintetizada é tipicamente ativada por decomposição térmica em um óxido de elevada área superficial e então reconstruída por reidratação em contato com vapor d'água ou imersos em água líquida sob atmosfera descarbonificada. Este último tratamento converte o hidroxicarbonato inicial ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em hidróxido topotático ativo hidratado ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$).

FRENCH *et al.* (2010) sintetizaram uma flavona através de um esquema de reação em série envolvendo a condensação de Claisen-Schmidt entre 2'-hidroxiacetofenona e benzaldeído para formar 2'-hidroxichalcona e a subsequente isomerização de 2'-hidroxichalcona à flavona. As reações foram conduzidas na presença do catalisador sólido de hidróxido duplo em camadas de Li-Al. Os resultados mostraram que a basicidade de superfície varia com a temperatura de calcinação e reidratação. Estas variações na basicidade foram relacionadas com o comportamento catalítico observado. Os autores acreditam que os grupos $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$ contribuíram para a basicidade e forma da superfície, essenciais na abstração de um próton da 2'-hidroxiacetofenona, primeira etapa no mecanismo da reação.

ABELLÓ *et al.* (2005) verificaram que a reidratação de hidrotalcita de Mg-Al em fase líquida utilizando ultrassom ou uma alta velocidade de agitação levou à formação de nanoplaquetas com áreas superficiais de 400 m²/g, as quais exibiram uma atividade catalítica elevada para reações de condensação aldólica.

2.4.1.2.4. Hidroxiapatitas

SEBTI *et al.* (2002b) desenvolveram a síntese de chalconas utilizando hidroxiapatita modificada com sódio como um catalisador altamente eficiente. Na

pesquisa do uso de HAP como catalisador, testaram um sistema HAP-água reutilizável na síntese de várias chalconas via condensação de Claisen-Schmidt sob irradiação de microondas. A Figura 6 apresenta a síntese de chalconas a partir de uma cetona aromática e um benzaldeído, catalisada por hidroxiapatita em água sob irradiação de microondas (700 W).

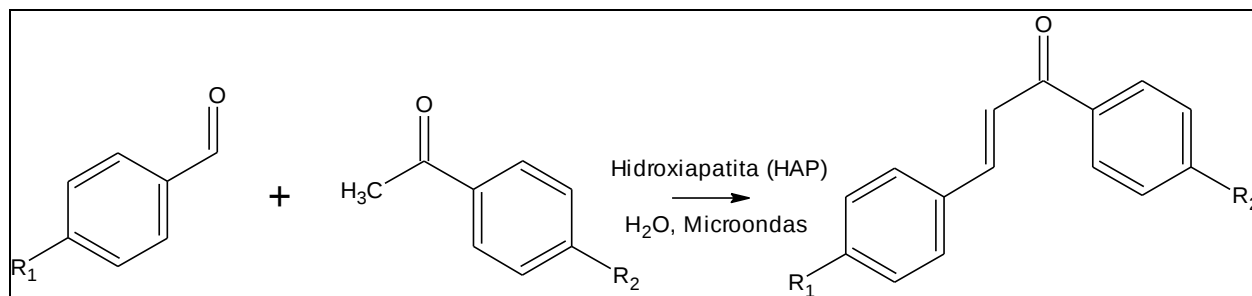


Figura 6. Síntese de chalconas via condensação de Claisen-Schmidt por catalisador heterogêneo de hidroxiapatita (Adaptado de: SOLHY *et al.*, 2010).

Segundo SOLHY *et al.* (2010), a hidroxiapatita é um catalisador heterogêneo muito eficiente para a produção de chalconas via condensação de Claisen-Schmidt usando irradiação de microondas. O efeito da água na reatividade do catalisador foi estudado e constatou-se que ela age como co-catalisador devido à alta ativação observada na sua presença. Para investigar a origem desta ativação, diferentes solventes orgânicos de absorbância de microondas similar ou mais elevada que a da água foram também testados, e foi confirmada a ação da água como co-catalisador quando combinada com a hidroxiapatita, tornando o processo altamente eficiente. O catalisador foi facilmente recuperado e seu reuso foi eficiente. A Figura 7 mostra o esquema de preparação de hidroxiapatita pelo método da co-precipitação.

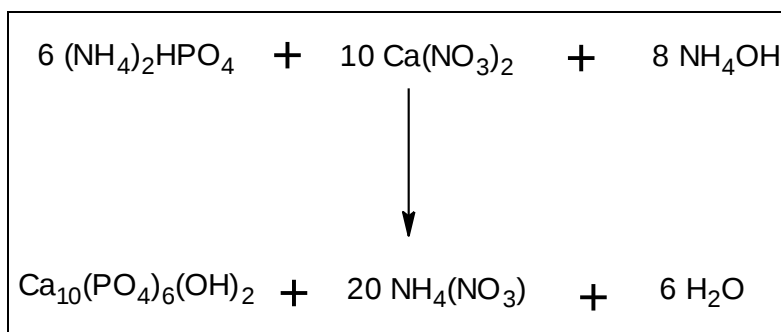


Figura 7. Preparação de hidroxiapatitas $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ pelo método de co-precipitação (Adaptado de: NARASARAJU et al., 1996).

Osso pulverizado tem surgido como um catalisador heterogêneo básico ideal, pelo fato de ser subproduto de frigoríficos. Os aspectos positivos do osso também incluem alta estabilidade, facilidade de manuseio e de regeneração, não toxicidade e a ausência de outros perigos ambientais. Desenvolveu-se recentemente a preparação e utilização de osso animal como um catalisador natural para formação da ligação C-S por adição de thia-Michael (RIADI *et al.*, 2010a), para condensação aldólica cruzada (RIADI *et al.*, 2010b), e como catalisador para síntese de benzimidazoles, benzoxazoles e benzotiazoles (RIADI *et al.*, 2011) com altos rendimentos após apenas alguns minutos à temperatura ambiente.

2.4.1.2.5. Carvão Ativado

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma micro cristalina, não gráfica, e que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e, assim, sucessivamente (CLAUDINO, 2003). São materiais de origem natural, importantes devido às suas propriedades adsorptivas. Sua característica física mais significativa é a enorme área superficial interna, desenvolvida durante o processo de produção, comumente entre 600 e 1200 m²/g. A área é produzida por oxidação e o material carbonáceo desenvolve uma rede porosa que irá reter a substância a ser adsorvida.

ROCHA *et al.* (2006) estudaram a adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia e de semente de goiaba, que mostrou-se efetiva,

resultando em uma capacidade adsorptiva de 4,84 mg/g, para o carvão industrial padrão; de 3,48 mg/g, para o endocarpo da macadâmia carbonizado; e de 1,23 mg/g, para a semente de goiaba carbonizada.

ZHAO *et al.* (2011) estudaram a aplicação de carvões ativados na adsorção de hidrogênio e demonstraram que a superioridade de alguns carvões neste processo está relacionada à sua distribuição de tamanho de poros, sendo que a adsorção superior a 3% (em massa) ocorreu para materiais com diâmetro de poros maiores que 0,7 nm.

KANIA *et al.* (2011) investigaram a aplicação e limitação de carvões ativados em catálise organometálica aquosa. Foram analisados alguns parâmetros, como o tipo de carvão, a estrutura do ligante solúvel em água, as condições da água, e a carga do metal complexo. Verificaram que as propriedades intrínsecas dos carvões apresentaram uma forte influência sobre as velocidades de reação. Os melhores desempenhos foram obtidos para os carvões com a maior quantidade de mesoporos e menor teor de grupos oxigênio de superfície.

KIM *et al.* (2013) estudaram a degradação completa de perclorato utilizando carvão ativado impregnado com Pd com propriedades adsorptivas e catalíticas. Foi demonstrado um efeito sinérgico das forças de adsorção física e da degradação catalítica utilizando-se 0,1 % (em massa) de Pd em carbono ativado dopado com nitrogênio como um material bifuncional. Após a adsorção de perclorato presente em água poluída e saturação do carvão, o perclorato concentrado na superfície do carbono pode ser completamente decomposto em cloreto não- tóxico (Cl^-) em atmosfera de H_2 , pela função catalítica do Pd suportado.

Entre muitas aplicações dos carvões ativados, destaca-se a redução de cor, via adsorção de elementos corantes presentes no produto tratado, ou de compostos orgânicos dissolvidos e indesejáveis, como na purificação de óleos, clarificação de glicose, açúcar e gelatinas; na clarificação de vinhos e sucos, transformando-os em produtos mais límpidos, padronizando a tonalidade da cor desejada; na purificação de água, seja para fins potáveis ou para fins industriais; no tratamento de ar e purificação de gases; no tratamento de efluentes e como suporte catalítico na produção de fosfênio, acetato de vinila e ácido monocloroacético. Em refinarias, é utilizado como

suporte no processo de tratamento de gasolina, ou na dessulfurização do gás natural. Em muitos casos, suporta o metal que atuará como catalisador de reação.

2.5. Influência dos Métodos de Preparo de Catalisadores

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação. Deve-se evitar que as limitações difusionais venham a alterar as qualidades intrínsecas do catalisador; esses fenômenos difusionais podem intervir no interior ou no exterior dos grãos de catalisador (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

Em relação ao interior dos grãos do catalisador, deve-se facilitar o acesso dos reagentes aos centros ativos localizados na superfície dos poros. Os meios mais eficazes para conseguir esse objetivo são a diminuição do diâmetro dos grãos de catalisador e aumento da sua porosidade. Em relação ao exterior do grão de catalisador, deve-se minimizar as diferenças de concentração resultantes da transferência de massa entre a fase fluida e a superfície exterior. A criação de boas condições de transferência exige além da turbulência da fase líquida, áreas elevadas de transferência o que aconselha também a utilização de partículas pequenas de catalisador (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

2.5.1. Influência da Fase Ativa

Segundo FIGUEIREDO *et al.* (1989), para explicar a atividade catalítica dos metais pode-se distinguir duas correntes de pensamento. A teoria eletrônica de Dowden formulada por volta de 1950 baseia-se na ideia de que as moléculas reagentes são ativadas por uma transferência de carga à superfície do catalisador após adsorção. Esta transferência depende da estrutura eletrônica do metal, e em particular da existência de níveis energéticos de caráter *d*- não preenchidos. Já as correlações semi-empíricas baseadas no “Princípio Sabatier” afirmam que a essência da catálise é a formação de compostos intermediários com o catalisador, que não devem ser nem

demasiado estáveis nem demasiado instáveis, ou seja, há uma estabilidade ótima à qual corresponde a atividade catalítica máxima. Esta estabilidade depende da força da ligação de adsorção química. Compreende-se facilmente que se a adsorção é muito forte, a ligação com a superfície é difícil de quebrar, e a substância atua como um *veneno* de catálise. Por outro lado, se a adsorção for muito fraca, a concentração de espécies adsorvidas será muito pequena e a reação será muito lenta. Para a maior parte dos metais, verifica-se que a força de adsorção dos gases obedece à sequência de reatividade, ou seja, os gases mais reativos, como o oxigênio, são mais fortemente adsorvidos. Os metais de transição apresentam uma excelente capacidade de adsorção e os metais nobres são também excelentes catalisadores de oxidação. Segundo FIGUEIREDO *et al.* (1989), em um catalisador mássico toda a sua massa é constituída por substâncias ativas.

PAL *et al.* (2013) propuseram uma metodologia simples para a síntese de nanoflocos porosos de cério impregnado em MgO (Cs-MgO), com área superficial elevada (156 m²/g), propriedades básicas e atividade catalítica melhorada para a síntese de flavona. A síntese de nanoflocos de Cs-MgO foi realizada por impregnação de CsNO₃ sobre haste de nesqueonita [Mg(HCO₃)OH.2H₂O], seguida por calcinação. Durante a impregnação a haste de nesqueonita metaestável reestruturou-se para flocos de hidromagnesita [4MgCO₃.Mg(OH)₂.4H₂O]. Os flocos eram porosos, constituídos pela formação de blocos de pequenas nanopartículas (10-25 nm) com um grande número de bordas e cantos, numerosos sítios básicos de várias forças (grupos hidroxila de superfície, sítios O²⁻ de baixa coordenação). Observaram que a quantidade de Cs na superfície de MgO teve um forte efeito nas suas propriedades, assim como na sua atividade. Os nanoflocos sintetizados de Cs-MgO mostraram uma significativa melhora no rendimento de flavona, para a condensação de Claisen-Schmidt. Um aumento substancial na taxa de reação foi também observado quando DMF (dimetilformamida) foi usado como um solvente sem desativação catalítica. Uma conversão de 90% de 2'-hidroxiacetofenona com seletividade de 81% para a flavona foi observada em apenas 15-20 min utilizando os nanoflocos sintetizados de MgO com 0,5% de Cs como catalisador e DMF como solvente. A atividade catalítica otimizada de Cs-MgO como catalisador e o efeito promotor do DMF foi discutido pelo estudo da

interação do substrato e o solvente sobre a superfície do catalisador e pela identificação de intermediários formados na superfície catalítica sob as condições de reações utilizando FT-IR (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier).

RIADI *et al.* (2012) prepararam chalconas através da reação entre aldeídos aromáticos e cetonas na presença de metanol como solvente à temperatura ambiente. Foram testados catalisadores de osso pulverizado natural e dopado com soluções de fluoreto de potássio e nitrato de sódio. A reação catalisada pelo osso não tratado levou à formação de chalconas com rendimentos que não ultrapassaram 17%, já para os catalisadores de osso impregnados com soluções de fluoreto de potássio ou nitrato de sódio alcançaram rendimentos superiores a 90%.

2.5.2. Influência do Suporte

Os catalisadores suportados são os catalisadores com maior utilização industrial, sendo constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico e o catalisador será monofuncional, ou ativo e o catalisador será bifuncional (FIGUEIREDO *et al.*, 1989). Segundo SCHMAL (2011), os suportes devem ter propriedades constantes e estáveis, resistentes a ataques de ácidos e à influência da temperatura. Em geral, são utilizados os suportes comerciais, tanto naturais como fabricados, pois têm características bem definidas. Assim, podem-se classificar os suportes em:

- *Naturais*: diatomita e kieselgur têm como base sílica e, com o carbono, tem-se, por exemplo, carvão ativo ou carvão natural. Geralmente, a diatomita e kieselgur têm áreas relativamente pequenas, enquanto o carvão apresenta alta área superficial.
- *Sintéticos*: estes materiais podem ser fabricados em grande escala e têm propriedades bem definidas. No caso, os mais utilizados são: alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), MgO , ZnO e outros mais, que em geral apresentam áreas superficiais da ordem de 100-300 m^2/g e são estáveis. A alumina pode

apresentar diferentes estruturas, e dependendo da temperatura de tratamento apresentar altas ou baixas áreas superficiais. A sílica é um material importante como suporte, mas também como matéria básica para sintetizar outros materiais, como as zeólitas. Zeólitas são alumino silicatos cristalinos com razão Si/Al variável, microporosos, com diferentes arranjos estruturais que geram diferentes redes de canais. Sistemas mesoporosos, como a série MCM, também são usados como suportes. Finalmente, também podem ser utilizados como suporte materiais poliméricos, estáveis a baixa temperatura.

Óxidos metálicos são amplamente usados em catálise heterogênea tanto como um suporte para dispersar e estabilizar nanopartículas de metal ou como um componente essencial na reação. Segundo CHINTAREDDY *et al.* (2011), óxidos metálicos nanocristalinos, MgO, CuO, ZnO, TiO₂, têm recebido muita atenção recentemente como catalisadores ou suportes catalíticos, especialmente o óxido de magnésio nanocristalino (NAPMgO) tem sido usado como um catalisador reciclável para as reações de Wittig, Wadsworth-Emmons, aza-Michael, Baylis-Hillman, Strecker, Aldol, condensação de Claisen-Schmidt e outras reações orgânicas úteis. Em geral, a literatura reporta que o óxido de magnésio nanocristalino apresenta melhor atividade em muitas reações orgânicas. Estas elevadas reatividades ocorrem devido às elevadas áreas superficiais combinadas com as morfologias incomumente reativas. Os nanomateriais foram também explorados como suportes para catalisadores metálicos nas reações orgânicas.

A Hidroxiapatita (HAP) tem atraído uma ampla atenção devido ao seu uso como macroligante para diferentes centros catalíticos ativos. De fato, KANEDA e colaboradores demonstraram a utilidade da HAP como um suporte sólido para espécies de Ru, Pd, e La para catalisar muitas transformações orgânicas (YAMAGUCHI *et al.*, 2000). SEBTI *et al.* (2003) desenvolveram uma nova família de catalisadores heterogêneos baseados em estruturas apatitas que podem ser usadas diretamente ou após ativação por meio de várias metodologias para promover reações orgânicas. Segundo SOLHY *et al.* (2010), o uso de HAP como um suporte sólido foi muito bem-sucedido em transformações químicas heterogêneas, tais como reação de

Knoevenagel (SEBTI *et al.*, 2002a), alquilação de Friedel-Crafts (SEBTI *et al.*, 2001b) e adição de Michael (ZAHOUILY *et al.*, 2003).

2.5.3. Influência do Método de Preparação

Segundo SCHMAL (2011), o esquema geral de preparação de catalisadores segue as etapas citadas na Figura 8 a seguir.

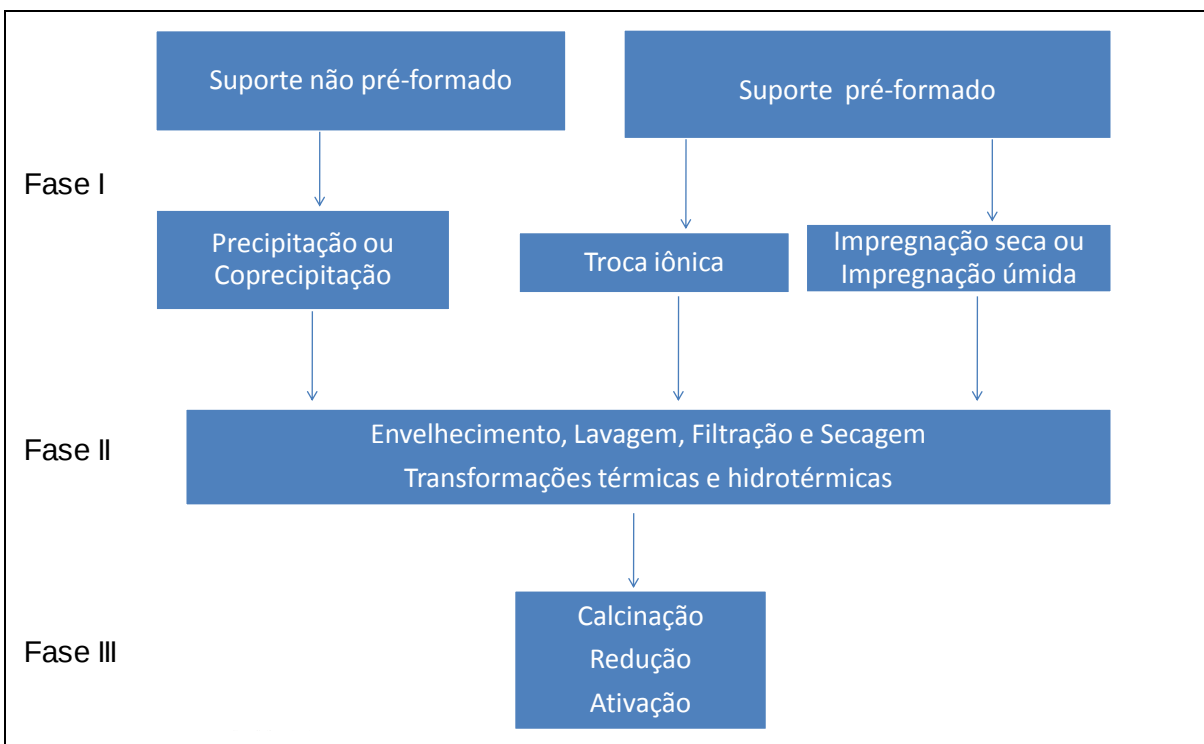


Figura 8. Método Geral de Preparação (Adaptado de: SCHMAL, 2011).

SCHMAL (2011) descreveu que no método geral da precipitação/coprecipitação precisa-se conhecer inicialmente as propriedades termodinâmicas ou particularmente a constante de solubilidade, além da energia envolvida para verificar se o processo é termodinamicamente possível. Muito importante é conhecer a cinética de precipitação e, quanto mais longe do equilíbrio, mais veloz é a velocidade de precipitação.

Há três tipos de materiais resultantes da precipitação: amorfo, cristalino ou mistura de ambos, que apresentam características diferentes. Para a obtenção de materiais cristalinos, a precipitação ocorre em duas etapas:

- *Nucleação*: formam-se germes na solução em fase homogênea. Há interação entre os íons da solução e as moléculas, formando-se aglomerados, grupos ou cachos, dando início à formação de um cristal. Se a precipitação ocorrer na presença de um suporte, há uma fase heterogênea, e os germes formam-se devido à interação dos íons com a superfície, formando núcleos cristalinos.
- *Crescimento*: este é um processo físico-químico e na interface sólida da solução crescem os núcleos cristalinos, mas a taxa de crescimento depende da cinética.

Já no método da coprecipitação, tem-se um precipitado com duas fases ativas. Parte-se de dois precursores diferentes e um agente precipitante. A precipitação-deposição permite obter fases ativas superficiais homogêneas e altamente dispersas. É um método híbrido conhecido como precipitação-deposição, utilizando-se suportes em pó que podem ser adicionados à solução precipitante. Este suporte fica em suspensão, sobre o qual será depositado o agente precipitante, que deve ser adicionado lentamente e com forte agitação da solução, para impedir o crescimento de grandes cristais e formar pequenos cristais superficiais distribuídos homogeneamente sobre o suporte. Esta preparação também depende de vários parâmetros, como o pH da solução e principalmente da superfície externa do suporte. Os principais problemas são o início da nucleação e crescimento dos cristais sobre a superfície, portanto, nucleação e formação de partículas pequenas sobre a superfície.

No método de impregnação parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável. O suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. O mais importante é que o suporte seja pré-moldado, impregnando-se o precursor sobre o mesmo. Neste caso, a impregnação é feita com uma solução para preenchimento dos poros, conhecendo-se previamente o volume dos mesmos e denomina-se impregnação seca. Quando o suporte é um material pulverizado (pó), o volume necessário é significativamente maior que o volume dos poros, e a impregnação é chamada impregnação úmida.

Pode-se classificar a impregnação em dois tipos: sem interação com o suporte e com interação com o suporte. No primeiro caso, tem-se uma solução que contém a

substância ativa e o suporte é inerte ou parcialmente ativo. A impregnação pode ser seca ou úmida. Utiliza-se um recipiente contendo o sólido e adiciona-se a solução com determinada concentração para obter um desejado teor de metal sobre o suporte. Assim, por exemplo, para uma alumina com área superficial de 250 m²/g, necessita-se 0,2 μmol de solução de H₂PtCl₆ contendo íons PtCl₆²⁻ para introduzir cerca de 1% (molar) de Pt⁰ metálica. Esta impregnação deve ser feita de tal maneira que se obtenha uma distribuição mais homogênea possível sobre a superfície. O metal será mais disperso quanto menor a sua concentração, com menor tamanho de partículas e distribuição mais homogênea. O oposto ocorre quanto maior o teor, obtendo-se partículas grandes, pouco dispersas e distribuição não homogênea. Em geral, usa-se um dos três métodos representados na Figura 9.

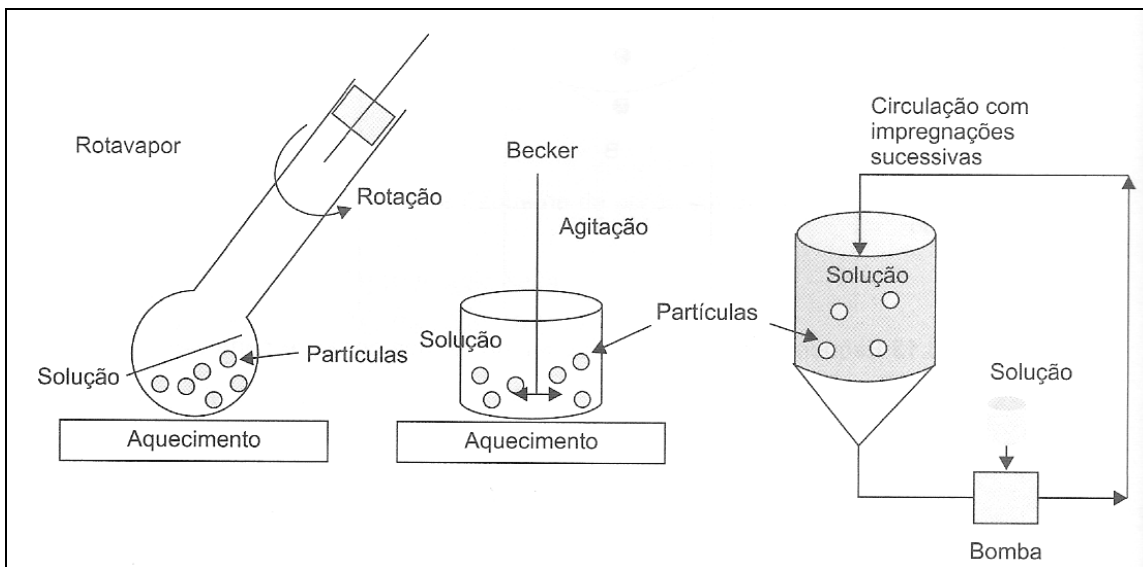


Figura 9. Esquemas de preparação por impregnação (Fonte: SCHMAL, 2011).

No caso da impregnação em que há interação com o suporte, há ligações covalentes e ligações iônicas.

Segundo FIGUEIREDO *et al.* (1989), uma operação importante é a de dar forma de esferas ou pastilhas ao catalisador. Após a precipitação, lavagem e secagem o catalisador pode apresentar-se sob diferentes formas: pó, pasta ou líquido. Se apresentar-se sob a forma de pó, a operação mais conveniente é a sua prensagem se o pó for seco, ou granulação se o pó for úmido. Se o catalisador se apresenta sob a

forma de uma pasta, a operação normalmente utilizada é a extrusão, sendo a secagem por atomização ou a coagulação por gotas utilizada para o caso do catalisador se apresentar sob a forma líquida. Outra operação extremamente importante é a calcinação, que influencia as propriedades texturais como a área específica, volume de poros, repartição porosa e, indiretamente, a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador. Realiza-se sob ar ou gás inerte a temperaturas elevadas e o seu objetivo é gerar porosidade e dar resistência mecânica ao catalisador.

WANG *et al.* (2014) sintetizaram nanobastonetes de $\text{La}(\text{OH})_3$ de 15 nm de diâmetro e com comprimento de até 700 nm utilizando diferentes valores de pH da solução usada na síntese hidrotérmica. Uma solução mais alcalina favoreceu a formação de minúsculos núcleos de $\text{La}(\text{OH})_3$, os quais cresceram ao longo do eixo *c* devido à sua natureza anisotrópica e levou à formação de cristais em forma de bastonetes. A calcinação dos nanobastonetes de $\text{La}(\text{OH})_3$ à 773 K formaram nanobastonetes de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Suas propriedades básicas foram correlacionadas com seu tamanho. À medida que a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) aumentou de 2 para 20, os sítios básicos aumentaram de 0,08 para 0,24 mmol/g, devido à exposição mais elevada dos planos (110). Na reação catalítica de condensação de benzaldeído com acetofenona, a taxa de reação foi correlacionada com o número de pares de $\text{La}^{3+} - \text{O}^{2-}$ sobre as faces (110) expostas dos nanobastonetes de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. A reação foi conduzida com 3 mmol de acetofenona, 2,5 mmol de benzaldeído em 10 mL de tolueno com 300 mg de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ a 383 K e alcançou-se a maior conversão de benzaldeído para os nanobastonetes de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ com a razão de aspecto de 20: aproximadamente 65% de conversão, devido à maior área de planos (110) e consequente aumento da quantidade de sítios básicos na superfície.

Nos ensaios de SUTRADHAR *et al.* (2011), a simples mistura de carbonato de amônio e nitrato de magnésio resultou em bastões uniformes. A solução precursora de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sob tratamento hidrotérmico resultou em uma estrutura de “castelo de cartas” (montagem de nanoflacos), ao passo que nanoflocos aleatórios e nanoflocos arranjados em flores e esferas resultaram em diferentes ambientes de reação. O tratamento hidrotérmico dos bastões de hidratos de carbonato de magnésio com o líquido-mãe resultou em nanoflocos aleatórios. O tratamento hidrotérmico de

bastões secos dos hidratos em água deionizada produziu morfologia semelhante a “grandes flores” monodispersas e uniformes com diâmetros de 8-10 μm . O tratamento hidrotérmico de bastões secos dos hidratos em solução 0,65 M de carbonato de amônio resultou predominantemente em “pequenas flores” com alguns nanoflocos aleatórios. No entanto, o tratamento hidrotérmico de bastões secos dos hidratos em solução saturada de carbonato de amônio produziu partículas esféricas monodispersas de diâmetro de 5-6 μm . A maior área superficial foi obtida para os bastões (115 m^2/g), os quais juntamente com as “flores grandes” alcançaram o melhor rendimento na reação de Claisen-Schmidt de 99% em termos de 1,3-difenil propenona.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

A Tabela 1 lista todos os reagentes e solventes utilizados na preparação de catalisadores e testes catalíticos, assim como seus respectivos fornecedores.

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados.

Nome	Fórmula	Pureza	Marca
Óxido de Magnésio	MgO	98%	VETEC
Carbonato de Amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Césio	CsNO_3	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de Lantânio (III)	La_2O_3	99,9%	Sigma-Aldrich
Ácido Nióbico	HY 340	80% Nb_2O_5	CBMM
Óxido de Titânio (IV)	TiO_2	99%	Sigma-Aldrich
Acetofenona	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	99%	Sigma-Aldrich
4-Nitrobenzaldeído	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$	98%	Sigma-Aldrich
Metanol P.A.	CH_3OH	A.C.S.	Synth

3.2. Métodos

3.2.1. Óxido de Magnésio (MgO)

3.2.1.1. Preparo de Hidromagnesita e Óxido de Magnésio por tratamento hidrotérmico

O procedimento experimental proposto para os catalisadores de óxido de magnésio abaixo descrito baseia-se no realizado por SUTRADHAR *et al.* (2011).

Uma solução aquosa de carbonato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ foi adicionada a uma solução aquosa de nitrato de magnésio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em menos de 10 s sob agitação vigorosa. Após 5 min de agitação, a mistura reacional foi colocada em uma autoclave e submetida a tratamento hidrotérmico em um forno pré-aquecido, mantido a 130 °C por 6 h. Os precipitados da solução foram recuperados por centrifugação. O precipitado centrifugado foi lavado várias vezes com água destilada, e seco a 40°C durante a noite. Uma quantidade de 50 g do material obtido foi dividida em duas partes iguais de 25 g. Uma foi calcinada a 450 °C em ar estático, com uma rampa de 10 °C/min, por 2 h para obter óxido de magnésio, o qual foi testado como catalisador nesta forma, e a outra foi submetida à impregnação de cério, conforme descrito no item 3.2.1.3, com teor mássico de 0,5% Cs, e em seguida, também foi avaliada na reação.

3.2.1.2. Preparo de MgO por reidratação de precursores e posterior tratamento térmico

O óxido de magnésio precursor (VETEC P.A.) foi suspenso em água destilada na proporção de 1:7 (60 g de óxido de magnésio em 420 mL de água) e a suspensão resultante mantida sob agitação com agitador magnético à temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, a mistura foi seca em rotaevaporador (pressão reduzida de 120 mmHg e temperatura da água do banho entre 40 e 70 °C) até obtenção de um pó e para retirar a umidade residual o processo de secagem foi concluído em estufa à

105 °C por 24 h, obtendo-se hidróxido de magnésio seco. Uma quantidade de 50 g do material obtido foi dividida em duas partes iguais de 25 g. Uma foi testada como catalisador nesta forma, sendo previamente submetida à calcinação em ar estático com uma rampa de 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 450 °C, e permanecendo a esta temperatura por 2 h, para obtenção de óxido de magnésio ativo. A outra parte foi submetida à impregnação de cério, conforme descrito no item 3.2.1.3, com teor mássico de 0,5% Cs, e em seguida, também foi avaliada na reação.

3.2.1.3. Preparo dos catalisadores impregnados (Cs-MgO)

O método experimental baseia-se no descrito por PAL *et al.* (2013). Os flocos porosos de Cs-MgO foram preparados por impregnação de nitrato de cério (CsNO_3) em MgO com teor mássico 0,5% Cs, utilizando uma solução aquosa de nitrato de cério e uma suspensão aquosa de hidromagnesita e MgO reidratado, os quais foram sintetizados pelos métodos descritos nos itens 3.2.1.1 e 3.2.1.2, respectivamente.

Primeiramente, a hidromagnesita ou o MgO reidratado foram adicionados sob agitação à solução aquosa de nitrato de cério com concentração desejada. A lama resultante foi evaporada até estar completamente seca, com agitação contínua a 90 °C sob pressão atmosférica. O pó seco foi calcinado a 450 °C por 2 h em ar estático com uma rampa de 10 °C/min.

3.2.2. Outros Óxidos

3.2.2.1. Preparo de Óxidos de Lantânio, Nióbio e Titânio

Tendo em vista a elevada atividade do óxido de magnésio na reação de Claisen-Schmidt reportada na literatura e comprovada experimentalmente, pretendeu-se testar outros óxidos metálicos em busca de uma inovação. Segundo KUS *et al.* (2003) e WATANABE *et al.* (2005), os óxidos de lantânio (La_2O_3), e titânio (TiO_2), respectivamente, apresentam basicidade comparável a do óxido de magnésio (MgO).

Estes óxidos foram preparados por reidratação em rotaevaporador, seguindo os mesmos procedimentos descritos para o MgO, e, após secagem em estufa, calcinou-se em mufla à 500 °C por 4 h e sua atividade catalítica foi avaliada na reação em estudo. O Nb₂O₅ também foi testado, levando-se em conta seu baixo custo, submetendo-o previamente ao mesmo tratamento, apesar de a literatura não apontá-lo como um óxido básico, pois também se objetivou avaliar a eficiência de um catalisador ácido na reação de Claisen-Schmidt e a influência do aumento da basicidade dos óxidos após impregnação com Cs (elemento químico pertencente à família dos metais alcalinos da Tabela Periódica). Os três óxidos foram submetidos à impregnação com Cs em rotaevaporador, conforme descrito em 3.2.1.3., secos em estufa, calcinados a 500 °C por 4 h e avaliados na reação catalítica.

3.2.3. Carvões Ativados

Visto que não foram encontrados relatos na literatura de seu uso na reação de Claisen-Schmidt e na tentativa de se encontrar uma inovação entre materiais de baixo custo, carvões ativados de elevada área B.E.T e considerável basicidade foram também avaliados na reação: Carvão de babaçu bruto, Carvão de babaçu tratado com hidróxido de sódio (NaOH), Carvão de dendê bruto, Carvão de dendê tratado com NaOH, Carvão de coco da Bahia bruto, Carvão de coco da Bahia tratado com NaOH, Carvão de osso de boi Bruto, Carvão de osso de boi tratado com NaOH.

O tratamento com NaOH foi realizado adicionando-se os carvões à uma solução de NaOH com concentração de 2,0 mol/L. A mistura foi mantida sob agitação em shaker por 48 horas, filtrada e seca em estufa à 130 °C por 24 h.

Os catalisadores de carvão foram submetidos ao teste catalítico da forma como foram adquiridos e também secos em estufa a 120 °C por 24 h, para comparação da atividade catalítica, que poderia apresentar melhora após a secagem dos catalisadores.

3.3. Técnicas de Caracterização de Catalisadores

Segundo FIGUEIREDO *et al.* (1989), a caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área superficial específica e repartição dos poros de um catalisador é importante na interpretação da atividade catalítica.

Os catalisadores preparados conforme procedimentos descritos no item 3.2. foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, para se determinar a morfologia das amostras; microscopia eletrônica de transmissão para determinação do diâmetro das partículas; análise termogravimétrica, para avaliar a decomposição térmica dos catalisadores; análise térmica diferencial, para avaliar as possíveis transições de fase dos materiais; determinação da área superficial específica por análise textural de adsorção/dessorção de N₂ à 77 K; espectroscopia de infravermelho, com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes; difração de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes e determinação do diâmetro das partículas; dessorção à temperatura programada de CO₂, para quantificação dos sítios básicos; e dessorção à temperatura programada de NH₃, para quantificação dos sítios ácidos.

3.3.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Neste trabalho, as análises de TG/DTA foram realizadas sem equipamento de análise térmica simultânea DTG 60/60H da marca Shimadzu da Central Analítica– Instituto de Química da UFG em Goiânia-GO. Amostras dos catalisadores não calcinados, secos a 105°C por 24 h, foram analisadas em cadinho de alumina, em forno com velocidade de aquecimento de 20 °C/min na faixa de temperatura entre 20 e 800°C, com vazão de 50 mL/min sob atmosfera de ar sintético.

3.3.2. Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em amostras de catalisadores não calcinados e calcinados a 450°C por 2 h. Utilizou-se um equipamento difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo DRX-6000 da Central Analítica/IQ-UFG com fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA e uma velocidade de varredura igual a 2°/min no intervalo 10 - 80°.

3.3.3. Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

A análise textural dos catalisadores foi realizada baseando-se nas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77,3 K em equipamento ASAP 2010 Micromeritics. As amostras dos catalisadores foram submetidas previamente à pré-tratamento “*in situ*” sob fluxo de N₂ e aquecimento a 90°C. O pré-tratamento foi realizado objetivando a remoção de umidade e de impurezas da superfície dos materiais que possam interferir no processo de obtenção das isotermas de adsorção/dessorção.

3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer da Central Analítica/IQ-UFG, objetivando-se a elucidação da estrutura molecular dos catalisadores não calcinados e calcinados. As amostras foram incorporadas em pastilhas de KBr e as absorções estão expressas em número de ondas (cm⁻¹).

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)-Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As análises de MEV e MET foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da UFG, com o intuito de verificar a morfologia dos catalisadores calcinados e determinar o diâmetro das partículas, respectivamente. Ambos os processos de microscopia foram

complementados pela análise de EDX, para confirmação da presença dos metais nos óxidos.

3.3.6. Dessorção à Temperatura Programada de CO₂ (TPD-CO₂)

As análises de TPD-CO₂ foram realizadas no equipamento da marca Quantachrome modelo Chembet-3000 equipado com detector de condutividade térmica no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. As amostras de catalisador foram previamente aquecidas à temperatura de 300°C. A temperatura de quimissorção do CO₂ foi de 30°C, e o tempo de purga da porção fisissorvida, de 2 h. O fluxo de CO₂ (75 mL/min) foi introduzido na linha reacional para promover sua adsorção por parte do catalisador, e, deste modo, promover a saturação dos materiais. A vazão de gás de arraste (N₂) foi de 90 mL/min. Posteriormente, o TPD de CO₂ foi realizado da temperatura ambiente até 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O CO₂ dessorvido foi acompanhado utilizando-se um detector de condutividade térmica e quantificado em mmol CO₂/g. O emprego do CO₂ se justifica por suas características ácidas, permitindo a identificação dos sítios básicos em sítios de Brönsted ou de Lewis, e por suas pequenas dimensões, permitindo seu acesso a microporos.

3.3.7. Dessorção à Temperatura Programada de NH₃ (TPD-NH₃)

As análises de dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD-NH₃) foram realizadas no equipamento da marca Quantachrome modelo Chembet-3000 equipado com detector de condutividade térmica no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. As amostras de catalisador foram previamente aquecidas a 300°C. A temperatura de quimissorção de NH₃ foi de 100 °C, e o tempo de purga da porção fisissorvida, de 2 h. O fluxo de NH₃ (75mL/min) foi introduzido na linha reacional para promover sua adsorção por parte do catalisador, e, deste modo, promover a saturação dos materiais. A vazão de gás de arraste (N₂) foi de 90 mL/min.

Posteriormente, o TPD de NH₃ foi realizado da temperatura ambiente até 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.3.8. Método de Boehm

As concentrações relativas dos diferentes grupos básicos da superfície dos carvões utilizados neste trabalho foram determinadas por titulação, utilizando-se o Método de Boehm (BOEHM, 2002). Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio para evitar a contaminação pelo CO₂ do ar, o que poderia comprometer os resultados.

Para a determinação dos grupos básicos, 1,0 g de carvão foi adicionado a um tubo de ensaio. Acrescentaram-se 20 mL de solução padrão de HCl 0,1 eq/L. O tubo foi fechado e lacrado com rolha de silicone. Dentro deste, a atmosfera inerte foi obtida com o auxílio de um sistema que consiste em uma mangueira ligada ao cilindro de N₂ com uma agulha adaptada na ponta. Depois de injetado o N₂ no interior do tubo, este foi agitado em banho termostatzado a 25 °C, durante 48 h. Após este período, filtrou-se a solução e separou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado. Esta alíquota foi titulada com solução padrão de NaOH 0,1 eq/L, utilizando-se como indicador a fenolftaleína. Fez-se uma prova em branco, em duplicata, tomando-se 10 mL de solução padrão de HCl sem adição do carvão. O experimento com o carvão também foi realizado em duplicata. A concentração de grupos básicos presentes nos carvões ativados (*C_{meq}*) foi calculada pela Equação (1):

$$C_{meq_{gb}} = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (1)$$

Onde:

V_b e *V_{am}* são os volumes da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);

V_t é o volume da solução de HCl usada no experimento (mL);

V_{al} é o volume da alíquota do filtrado (mL) e
 N_b é a concentração da solução de NaOH (eq/L).

3.4. Testes Catalíticos

A reação conduzida para a avaliação catalítica é a de condensação de Claisen-Schmidt entre Acetofenona e 4-Nitrobenzaldeído. A razão estequiométrica de acetofenona:benzaldeído é de 1:1, e utilizou-se a razão molar de 2 mmol:2 mmol destes reagentes. O solvente utilizado no meio reacional foi o metanol, devido ao baixo custo e melhor eficiência reportada na literatura e comprovada experimentalmente. A dimetilformamida (DMF) também foi testada como solvente, porém não foi eficiente na síntese do produto desejado.

A quantidade de catalisador corresponde a 30% da massa de acetofenona utilizada. Os catalisadores foram previamente submetidos à calcinação. A Figura 10 representa a reação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído para a síntese da chalcona (*E*)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

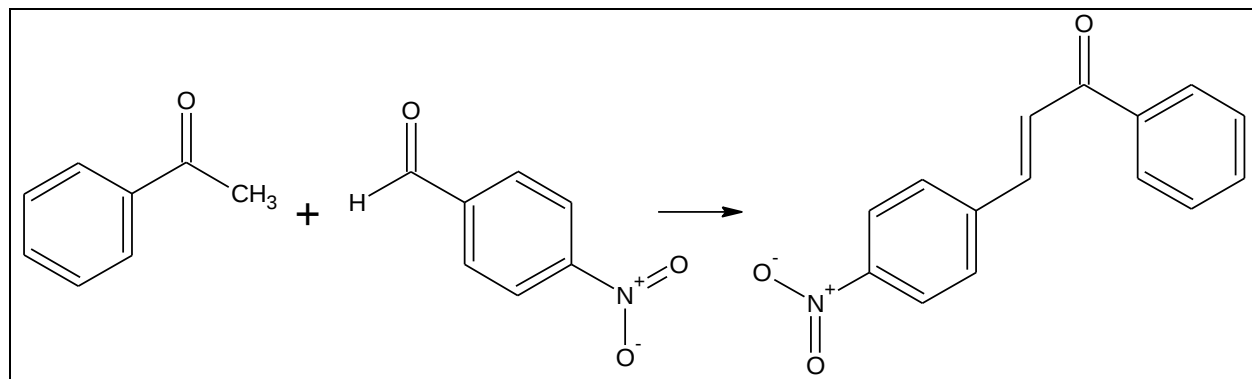


Figura 10. Síntese da chalcona (*E*)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona via reação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído.

O aparato experimental consiste de um balão de fundo redondo suspenso sobre um agitador magnético da marca Fisatom, modelo 752A, com auxílio de uma garra metálica. A reação foi conduzida à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, o

tempo de reação foi de 24 h e o solvente utilizado foi o metanol. A velocidade da agitação foi 620 rpm, com o intuito de manter o catalisador sólido em contato com toda a mistura reacional.

Após as 24 h de reação, desligou-se o sistema de agitação, filtrou-se a mistura reacional em papel de filtro para reter o catalisador sólido. O catalisador retido no papel de filtro foi armazenado para futuro reuso. O filtrado, o qual continha o produto solubilizado, foi submetido à análise por cromatografia líquida de alta eficiência para cálculo da conversão. Todos os testes catalíticos foram realizados em triplicata, assim como a leitura de cada amostra no HPLC (equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência).

Um teste de velocidade foi realizado para constatar uma possível limitação de transferência de massa, o que poderia reduzir a conversão da reação. A velocidade utilizada em todos os testes catalíticos foi de aproximadamente 620 rpm, visivelmente suficiente para permitir uma agitação vigorosa. Selecionou-se o catalisador de Cs-MgO (R), o qual apresentou uma conversão mediana, para avaliar a conversão que atingiria reduzindo-se a agitação para 120 rpm, a mínima possibilitada pelo agitador magnético.

Foi selecionado o melhor catalisador, carvão de babaçu tratado, cuja conversão foi superior a 90%, e este foi submetido a um teste cinético para avaliação do tempo de reação, no qual se retirou uma alíquota de 0,20 mL após 1 h de reação e as amostras seguintes a cada 2 h, totalizando quatro amostras, mais a amostra final após 24 h. As alíquotas foram submetidas à análise por cromatografia líquida de alta eficiência, calculou-se a conversão e construiu-se um gráfico de conversão por tempo, com o objetivo de alcançar a conversão máxima no menor tempo possível. Ainda para o catalisador de babaçu tratado, foi testado seu reuso após secagem em estufa a 120 °C por 24 h.

3.5. Caracterização físico-química da Chalcona(*E*)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona

A fim de caracterizar o produto da reação, a chalcona (*E*)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona, a mistura reacional foi submetida à evaporação em

rotaevaporador para retirada do solvente, e após, o sólido obtido foi recristalizado em acetona. Os cristais da chalcona foram lavados com solução de metanol e água para eliminação dos resíduos de reagentes presentes. A Figura 11 mostra a chalcona obtida purificada.



Figura 11. Chalcona (*E*)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona sintetizada via reação de condensação de Claisen-Schmidt.

3.5.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)

A análise de cromatografia de camada delgada foi realizada em cromatoplaça de sílica gel 60 HF254 em alumínio (Sigma-Aldrich), com fase móvel composta por 80% de hexano e 20% de Acetato de Etila e revelação da placa, após eluição da fase móvel na cuba de vidro, em câmara de luz ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm, com o objetivo de monitorar o transcurso da reação. Por meio desta análise foi possível determinar qualitativamente a presença do produto de reação desejado, a chalcona, comparando-se o tempo de retenção dos componentes da amostra coletada da mistura reacional com os dos reagentes de partida e do padrão da chalcona pura.

3.5.2. Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de RMN de ^1H da chalcona pura foi obtido em aparelho BRUKERADVANCE III 500 MHz de 11,7 Tesla, pertencente ao IQ/UFG. Os

deslocamentos químicos (δ) estão expressos em parte por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz) em relação a um padrão interno de TMS ou o próprio solvente. Para a amostra analisada, utilizou-se Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) como solvente.

3.5.3. Medição do ponto de fusão

O ponto de fusão do chalcona purificada foi determinado em um aparelho KARL KOLB Scientific-Technical-supplies FrankFurt/M Germany e expresso em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$). A determinação do ponto de fusão complementa a caracterização da 4-nitro-chalcona, já que esta propriedade difere muito entre os compostos orgânicos, sendo muito característica de cada um. Dessa forma, em conjunto com as demais análises realizadas comprova a síntese do composto pretendido.

3.5.4. Espectrômetro de Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho foi registrado em um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer da Central Analítica/IQ-UFG, objetivando-se a elucidação da estrutura molecular da chalcona obtida, a partir da identificação dos grupos funcionais presentes. A amostra foi incorporada em pastilha de KBr e as absorções estão expressas em numero de ondas (cm^{-1}).

3.5.5. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV/Vis)

Os comprimentos de onda (λ) ótimos de absorção para os dois reagentes: acetofenona e 4-nitrobenzaldeído, e para o produto da reação: 4-nitrochalcona, foram determinados através de uma varredura em espectrofotômetro Lambda 45 da Perkin Elmer UV-visível da Central Analítica do IQ/UFG. As leituras das amostras foram realizadas em cubeta de quartzo. Os espectros da varredura realizada para cada composto encontram-se no Apêndice A. A Tabela 2 apresenta os compostos citados e os respectivos comprimentos de onda obtidos.

A espectroscopia na região do UV/Vis foi feita previamente à análise cromatográfica por HPLC, a qual foi realizada com variação do comprimento de onda para que cada composto fosse lido em seu comprimento de onda ótimo.

Tabela 2. Comprimentos de onda ótimos de absorção dos reagentes e produto de reação.

Composto	$\lambda_{\text{ótimo}}$ (nm)
Acetofenona	239
4-nitrobenzaldeído	264
4-nitrochalcona	280

3.5.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

As análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram realizadas em equipamento HPLC Agilent 1100 equipado com injetor automático do Laboratório de Química Analítica do IQ/UFG. As curvas-padrão para os reagentes e o produto purificado foram construídas usando cinco soluções padrões de concentrações conhecidas, cuja leitura para determinação da área do pico foi realizada em triplicata. As análises por HPLC permitiram calcular a conversão da reação, através da quantificação dos reagentes de partida presentes na mistura reacional (acetofenona e 4-nitrobenzaldeído), cujos picos foram identificados comparando-se o tempo de retenção dos padrões injetados.

As amostras a serem analisadas, após diluição nos vials, foram colocadas no injetor automático e submetidas à análise por HPLC. As condições analíticas foram as seguintes:

- Fase estacionária: Coluna Zorbax Eclipse Plus C-18 com tamanho de partícula de 30 mm × 4,6 mm × 3,5 μ m. A coluna foi mantida sob temperatura controlada de 26 °C e pressão em torno de 114 bar;
- Fase móvel: mistura de metanol:água ultra pura (60:40) sem gradiente;

- Comprimento de onda: a análise foi iniciada com comprimento de onda de 264 nm e após 3 min este foi alterado para 239 nm, até 4,5 min, quando se alterou para 280 nm e assim foi mantido até o final da corrida de 22 min. Os comprimentos de onda para a variação foram otimizados para cada um dos compostos presentes nas amostras a serem analisadas. A Tabela 3 apresenta os tempos de retenção obtidos para os reagentes e produto da reação.

Tabela 3. Tempos de retenção dos reagentes e produto de reação obtidos por HPLC.

Composto	Tempo de retenção (min)
4-nitrobenzaldeído	2,8
Acetofenona	3,2
4-nitrochalcona	17,7

3.5.7. Espectroscopia de Massas

As análises por espectroscopia de massas foram realizadas em equipamento modelo microTOF-Q III da marca Bruker Daltonics do Laboratório de Espectroscopia de Massas (LACEM) do IQ/UFG. As amostras da mistura reacional foram submetidas à análise por espectroscopia de massas, com fonte de ionização por eletrospray modo positivo – ESI (+), na faixa de varredura (m/z) de 200-300, voltagem de spray 4,0 kV, temperatura do capilar 250 °C e Funnel 200 Vpp, por infusão direta e também sendo previamente separadas por coluna cromatográfica nas mesmas condições em que foi quantificada a conversão por HPLC, a fim de identificar pela massa molecular os picos existentes de reagentes e produto da reação. Para o preparo da amostra, adicionou-se 0,1% de ácido fórmico à amostra solubilizada em metanol na concentração de 1 ppm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização de catalisadores

Na Tabela 4 se apresentam os catalisadores devidamente identificados para a análise dos resultados obtidos.

Tabela 4. Siglas de identificação dos catalisadores e respectivos precursores.

Nome Catalisador	Sigla
Hidróxido de magnésio por reidratação de MgO comercial	Mg(OH)₂ (R)
Óxido de magnésio obtido após a calcinação do Mg(OH) ₂ (R)	MgO (R)
MgO (R) impregnado com céσιο não calcinado	Cs-MgO NC (R)
Cs-MgO NC (R) calcinado	Cs-MgO (R)
Hidromagnesita sintetizada via tratamento hidrotérmico	HM (T.H)
Óxido de magnésio obtido após calcinação da HM (T.H)	MgO (T.H)
HM (T.H) impregnada com céσιο	Cs-HM (T.H)
MgO impregnado com céσιο após calcinação da Cs-HM (T.H.)	Cs-MgO (T.H)
Óxido de Lantânio	La₂O₃
Óxido de Lantânio impregnado com céσιο	Cs-La₂O₃
Óxido de Nióbio (V)	Nb₂O₅
Óxido de Nióbio (V) impregnado com céσιο	Cs-Nb₂O₅
Oxido de Titânio (IV)	TiO₂
Oxido de Titânio (IV) impregnado com céσιο	Cs-TiO₂
Carvão de babaçu bruto	CBB
Carvão de dendê bruto	CDB

Carvão de coco da Bahia bruto	CCB
Carvão de osso de boi bruto	COB
Carvão de babaçu tratado	CBT
Carvão de dendê tratado	CDT
Carvão de coco da Bahia tratado	CCT
Carvão de osso de boi tratado	COT

4.1.1. Análise textural por isothermas de adsorção/dessorção de N₂

Na Tabela 5 a seguir são apresentados os resultados da análise textural dos catalisadores por adsorção/dessorção de N₂ a 77K; volume de poros e de microporos, área superficial específica, diâmetro médio de poros e a classificação dos catalisadores quanto à sua porosidade, segundo a IUPAC. Como o modelo BET não é o mais indicado para materiais microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, pois não prevê a condensação capilar e por isso não se aplica a microporos, o diâmetro médio de poros e a área superficial específica dos carvões ativados foram determinados pela isoterma de Langmuir.

Conforme dados da Tabela 5, observou-se uma maior área superficial específica do catalisador de Cs-MgO (R) em relação ao de MgO (R), ambos sintetizados por reidratação de óxido comercial e calcinados, porém, o mesmo não se verifica para os catalisadores de Cs-MgO (T.H.) e MgO (T.H.), sintetizados por tratamento hidrotérmico. Neste último caso, as áreas superficiais específicas obtidas para os catalisadores foram baixas. Nota-se que durante o processo de impregnação de cério ao MgO (R), ocorre uma diminuição considerável da área superficial específica, devido à presença dos átomos de cério e também de moléculas de água no Cs-MgO NC (R). Com a calcinação, eliminou-se a água, obtendo-se o catalisador de Cs-MgO (R), e os átomos de cério se acomodaram de tal forma que foi obtida uma área ainda maior que a do MgO (R).

Tabela 5. Área superficial específica, diâmetro médio de poros, volume total de poros, volume de microporos e tipo dos catalisadores.

Catalisador	Área (m²/g)	D(Å)	Volume total de poros (cm³/g)	Volume de microporos (cm³/g)	Classificação do catalisador
Mg(OH)₂ (R)	100,8	175,5	0,442	0,005	Mesoporoso
MgO (R)	65,5	194,5	0,318	0,008	Mesoporoso
Cs-MgO NC (R)	31,4	180,7	0,142	0,003	Mesoporoso
Cs-MgO (R)	93,4	139,2	0,325	0,004	Mesoporoso
HM (T.H)	534,8	*	*	*	*
MgO (T.H)	37,7	103,9	0,098	0,001	Mesoporoso
Cs-HM (T.H)	477, 2	*	*	*	*
Cs-MgO (T.H)	21,3	110,4	0,059	0,002	Mesoporoso
CBB	314,6	20,8	0,12	0,07	Microporoso
CBT	704,7	19,7	0,26	0,20	Microporoso
CDB	677,6	20,5	0,26	0,18	Microporoso
CDT	484,5	20,7	0,19	0,13	Microporoso
CCB	405,1	20,8	0,16	0,12	Microporoso
CCT	104,4	22,2	0,04	0,02	Microporoso
COB	123,3	99,7	0,22	0,005	Mesoporoso
COT	83,6	116,3	0,18	0,002	Mesoporoso

*Não foi possível determinar pelos métodos BET e BJH.

Analisando a Tabela 5, se observou que a calcinação do Mg(OH)₂ proporcionou um aumento considerável no diâmetro de poro do catalisador de MgO (R), causado

possivelmente pela eliminação dos grupos –OH de sua estrutura. Observou-se ainda que, devido à impregnação de cério, ocorre uma diminuição do diâmetro de poro do catalisador, já que os átomos deste elemento passam a ocupar a superfície do óxido. Buscando contornar este problema, a impregnação do Cs em chapa de aquecimento com agitação magnética foi trocada por impregnação em evaporador rotativo, que proporciona maior homogeneidade na dispersão do metal sobre a superfície dos óxidos durante o processo. Para os catalisadores de óxido de magnésio sintetizados via tratamento hidrotérmico os diâmetros de poro e áreas superficiais específicas foram inferiores aos dos catalisadores preparados por reidratação, demonstrando uma limitação no processo de síntese por tratamento hidrotérmico.

Segundo a classificação IUPAC, a isoterma IV é característica de materiais mesoporosos e este modelo coincide com as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para os catalisadores de óxidos de magnésio sintetizados, conforme apresentado na Figura 12 pela isoterma do Mg(OH)_2 , sendo que as outras isotermas se encontram no Apêndice B. Este perfil da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K está em acordo com a análise de diâmetro de poro determinado pelo método BET, já que pela faixa em que se enquadram são classificados como materiais mesoporosos. Verifica-se para todas as isotermas o fenômeno de histerese. Para os catalisadores de óxido de magnésio, o ciclo de histerese é do tipo H3, que indica a predominância de poros na forma de placas paralelas.

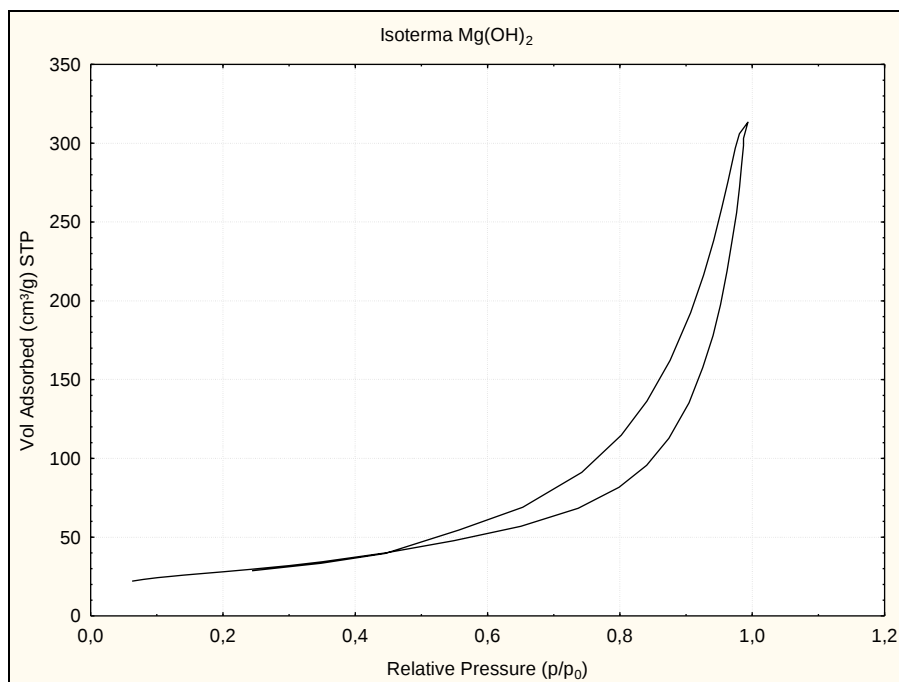


Figura 12. Isoterma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

O carvão não submetido ao tratamento alcalino que apresentou maior área superficial específica foi o de dendê, com área de $677,6 \text{ m}^2/\text{g}$, seguido pelo carvão de coco da Bahia com $405,1 \text{ m}^2/\text{g}$, babaçu com $314,6 \text{ m}^2/\text{g}$ e, por último, o carvão de osso de boi com $123,3 \text{ m}^2/\text{g}$, a menor área entre os catalisadores brutos e que pode ser justificada pelo maior diâmetro médio de poros para este carvão, já que quanto maior o diâmetro de poros, menor a área superficial específica. Por outro lado, comparando-se os carvões de babaçu, coco da Bahia e dendê, acredita-se que a maior área específica do carvão de dendê está associada ao seu maior volume de microporos.

Com exceção do carvão de babaçu tratado, os catalisadores de carvão ativado apresentaram uma diminuição da área superficial específica, juntamente com um pequeno aumento no diâmetro médio dos poros, após o tratamento alcalino. Portanto, o tratamento com NaOH proporcionou um aumento na quantidade de poros da superfície dos carvões, uma vez que a relação entre área superficial e quantidade/tamanho de poros é inversamente proporcional.

Os carvões de osso de boi, babaçu e coco da Bahia, submetidos ao tratamento

alcalino, apresentaram uma diminuição no volume total de poros, devido à adsorção de grupos básicos oriundos do NaOH, que passaram a ocupar determinado volume nos poros destes materiais. Já o carvão de babaçu tratado apresentou um aumento do volume total de poros e da área superficial. Isto evidencia que o tratamento alcalino provocou uma diminuição da quantidade/diâmetro dos poros, contribuindo mais ainda para a estrutura microporosa deste carvão.

Pelos valores de área específica e volume de microporos, observa-se que os carvões brutos de Babaçu (CBB), Coco da Bahia (CCB) e Dendê (CDB), e os mesmos respectivamente tratados (CBT, CCT, CDT), possuem características de materiais microporosos. Já o carvão de osso de boi bruto (COB) e seu correlato tratado (COT), apresentam características de material mesoporoso.

A partir da Figura 13, é possível verificar que para a amostra de carvão ativado de Coco da Bahia a isoterma é do tipo I, com histerese do tipo H4, que é característica de materiais microporosos com uma distribuição de poros estreita do tipo fenda. O mesmo perfil é verificado para os carvões de Babaçu e Dendê, cujas isotermas encontram-se no Apêndice B. Por outro lado, para a amostra de carvão de osso de boi, Figura 14, a isoterma é do tipo IV, que é característica de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H3, que indica a predominância de poros na forma de placas paralelas (GREGG e SING, 1982).

As isotermas apresentadas no Apêndice B, correspondentes às amostras de carvões submetidos ao tratamento alcalino, não apresentaram alterações no perfil das curvas de histerese, em relação àquelas mostradas para os catalisadores brutos. Logo, o tratamento em meio alcalino não alterou de forma significativa a característica dos poros nos carvões estudados.

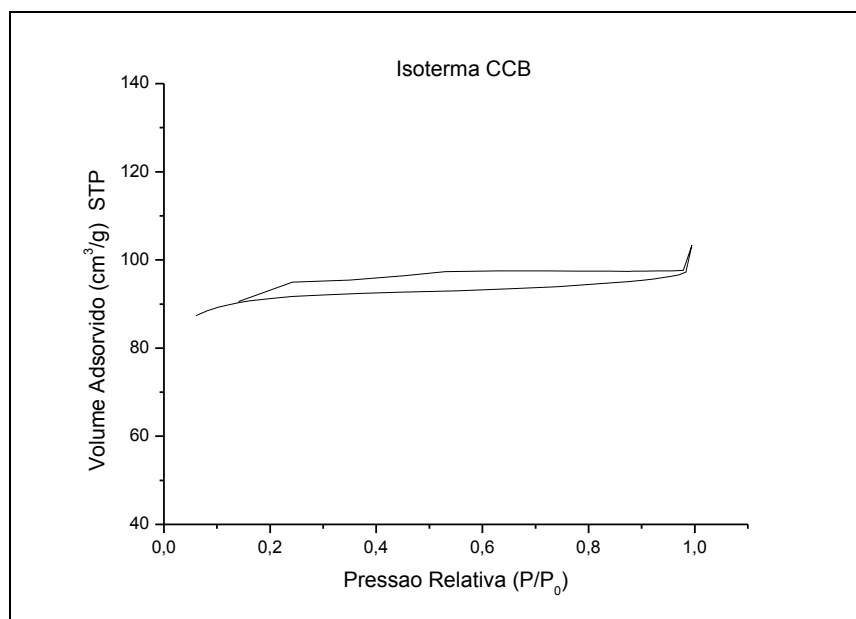


Figura 13. Isoterma para amostra de CCB.

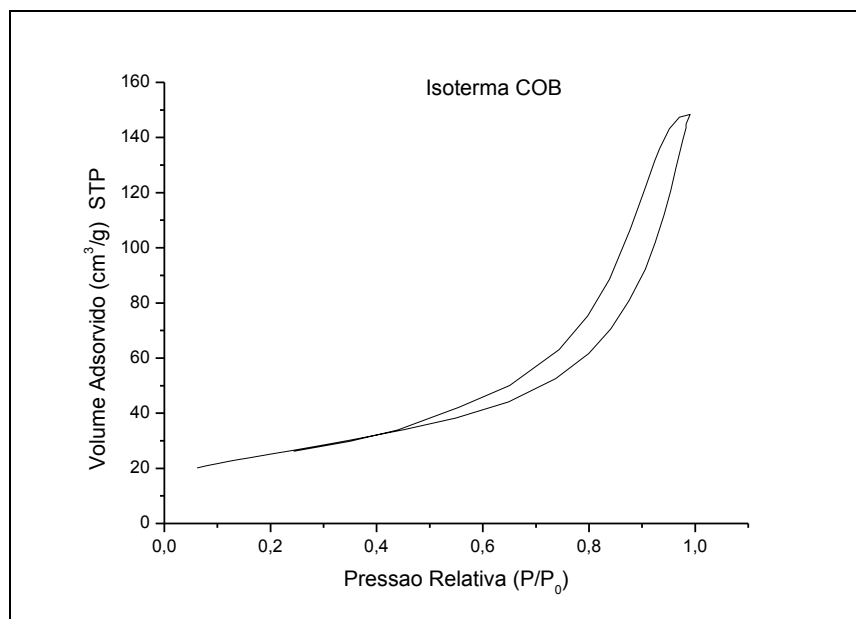


Figura 14. Isoterma para amostra de COB.

4.1.2. Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA)

Para se determinar a temperatura ideal para a calcinação dos precursores catalíticos, submeteram-se as amostras às análises de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). As amostras foram aquecidas de temperatura ambiente até

800°C, numa taxa de 20 °C/min sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL/min, a fim de identificar perda de massa e possíveis transições de fase ou reações entre fases sólidas. Na Figura 15 abaixo, observa-se uma perda de água estrutural para a amostra de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em temperatura inferior a 400°C. A curva de DTA, em azul, mostra um pico endotérmico que indica a variação de energia, em μV , decorrente do processo de desidratação. Na mesma região do gráfico, observa-se na curva de TG, em vermelho, a perda de massa referente à água removida. Este resultado repetiu-se para todos os precursores dos catalisadores de óxido de magnésio, apresentados no Apêndice. Dessa forma, utilizou-se a temperatura de calcinação de 450°C, para garantir a desidratação no período de 2 h de calcinação, que foi aproximadamente de 35% (em massa) para a amostra de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

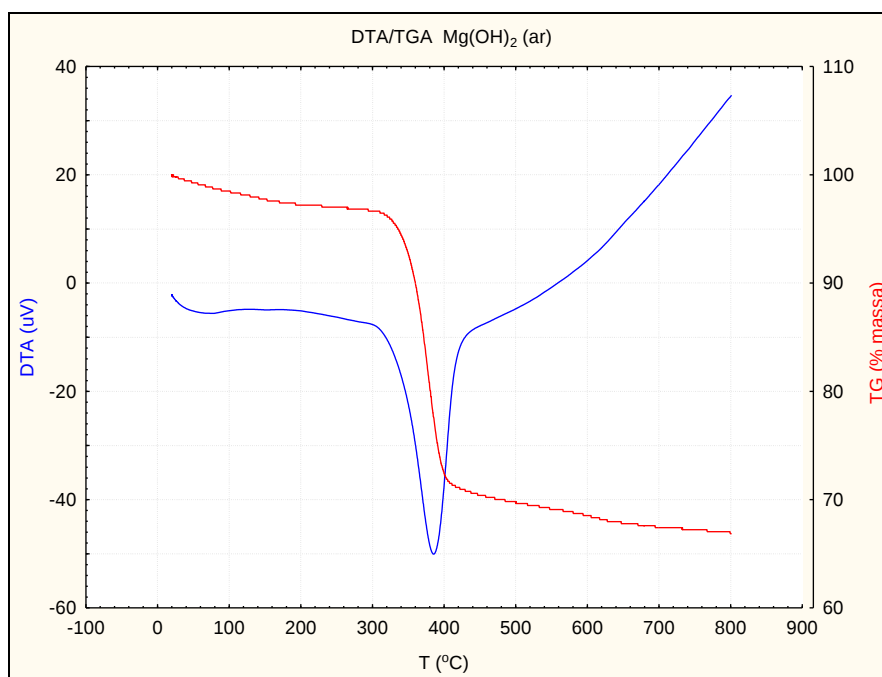


Figura 15. Perfis de TG e DTA de amostra de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sob atmosfera de ar.

Já para a amostra de hidromagnesita $[(\text{MgCO}_3)_4.\text{Mg}(\text{OH})_2.4\text{H}_2\text{O}]$, a análise de TG/DTA apresentou três picos de decomposição térmica, conforme ilustra a Figura 16, pois além da desidratação, também ocorreu a perda da molécula de CO_2 do carbonato de magnésio. O primeiro pico endotérmico na curva de DTA, próximo a 100°C,

corresponde à perda da água de adsorção; o segundo pico endotérmico, em torno de 300°C, à eliminação da molécula de CO₂; e o terceiro pico endotérmico, próximo a 400°C pode ser atribuído à perda de água estrutural.

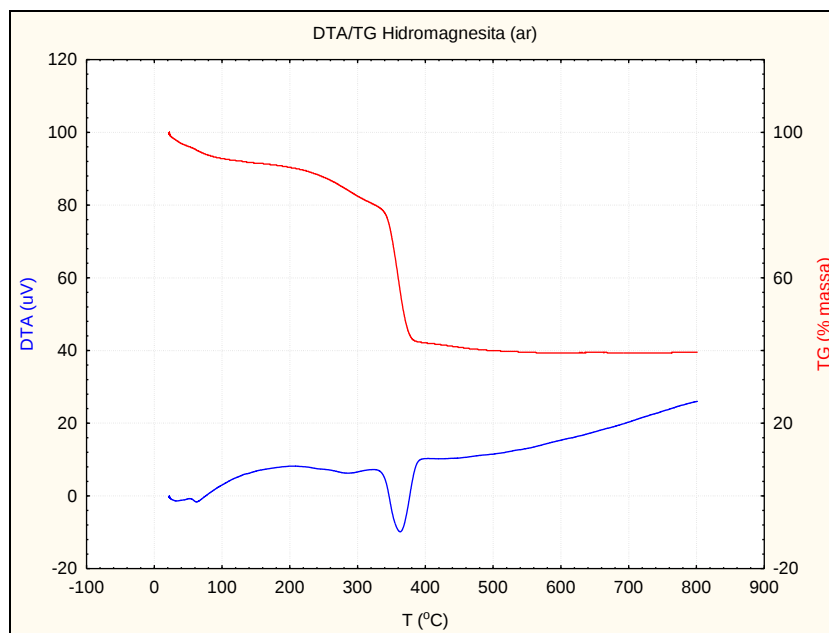


Figura 16. Perfis de DTA e TG de amostra hidromagnesita sob atmosfera de ar.

Como a temperatura da última perda de massa foi à temperatura um pouco inferior a 400°C para todos os catalisadores de óxido de magnésio, optou-se pela temperatura de calcinação de 450°C, para garantir, dessa forma, que se obtivesse apenas MgO nas amostras de catalisadores calcinados. Após impregnação com cério, não houve alterações significativas nos perfis de decomposição térmica, sendo que os demais gráficos se encontram no Apêndice.

A partir das análises de TG/DTA dos óxidos de lantânio, titânio e nióbio, optou-se pela temperatura de calcinação de 500 °C, quando a massa das amostras já se encontra constante, segundo o perfil mostrado nas Figuras 17, 18 e 19 abaixo. Na Figura 17 é possível identificar duas perdas de massa para o La₂O₃, referentes à eliminação da água hidroxílica, cujos picos endotérmicos ocorrem em 350 °C e 480 °C. Na figura 18, é possível identificar para o precursor do Nb₂O₅ um pico endotérmico em torno de 65 °C, correspondente à evaporação da água adsorvida na superfície do

catalisador, que coincide com a especificação do fornecedor de 20% de umidade, e um pico exotérmico em torno de 570 °C, referente à mudança de estrutura amorfa para fase cristalina. A amostra de TiO_2 não apresentou nenhuma perda de massa relevante, conforme perfil mostrado na Figura 19.

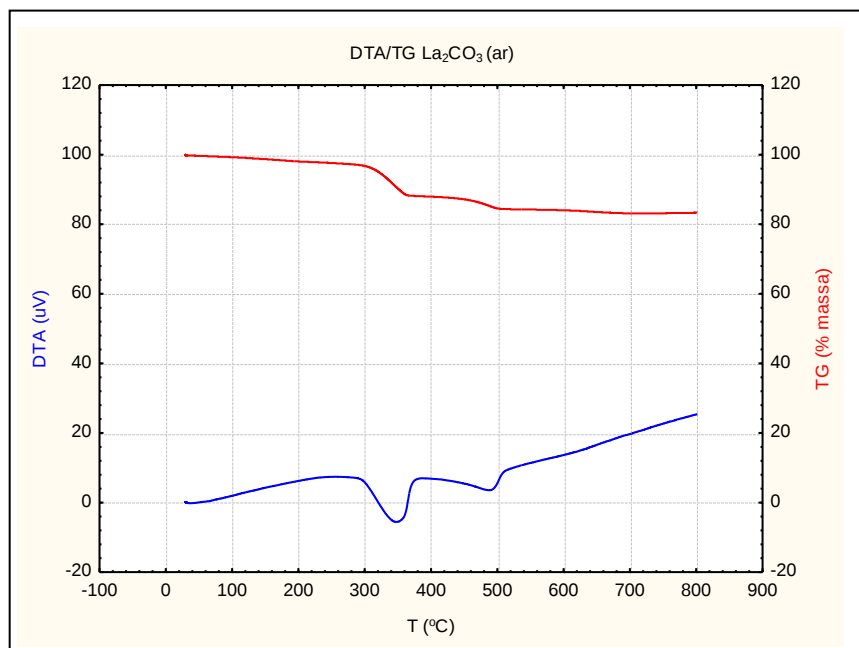


Figura 17. TG/DTA de amostra de La_2O_3 em ar.

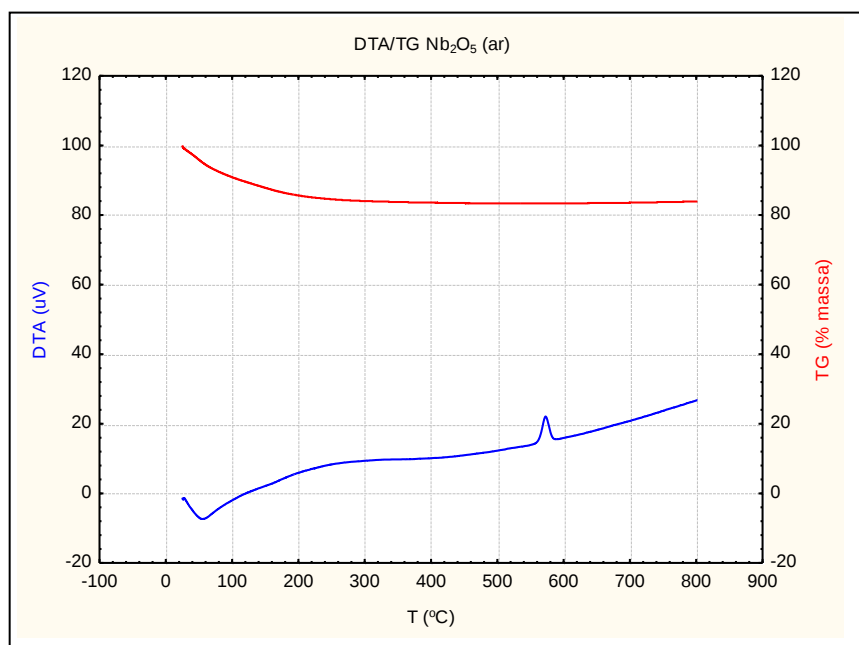


Figura 18. TG/DTA de amostra de Nb_2O_5 em ar.

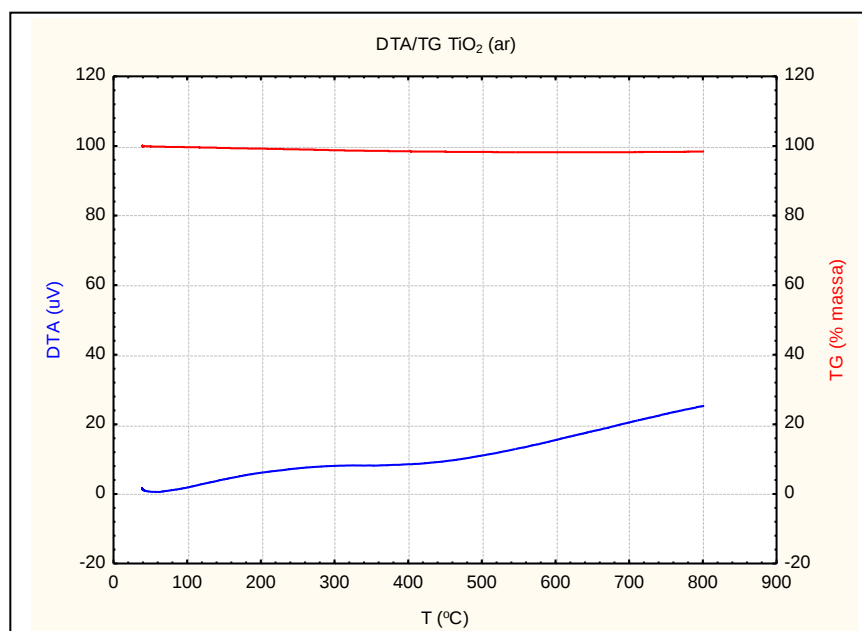


Figura 19. TG/DTA de amostra de TiO_2 em ar.

A Figura 20 mostra os perfis de TG e DTA para o carvão de babaçu bruto em atmosfera de ar sintético. Para este, assim como para os demais carvões ativados, os perfis desta análise foram muito similares ao apresentado. A uma temperatura inferior a 100°C , em torno de 62°C , ocorre a remoção da água adsorvida na superfície do carvão, conforme indica o pico endotérmico na curva de DTA, acompanhado pela perda de massa por decomposição térmica na curva de TG. Por este motivo, foi adequada a escolha da temperatura de 120°C para secagem dos carvões em estufa, visto que é suficiente para eliminar a água presente. O grande pico exotérmico na curva de DTA, acompanhado por uma perda de massa, à aproximadamente 600°C , refere-se à combustão do carvão. Os demais gráficos de TG/DTA estão no Apêndice C.

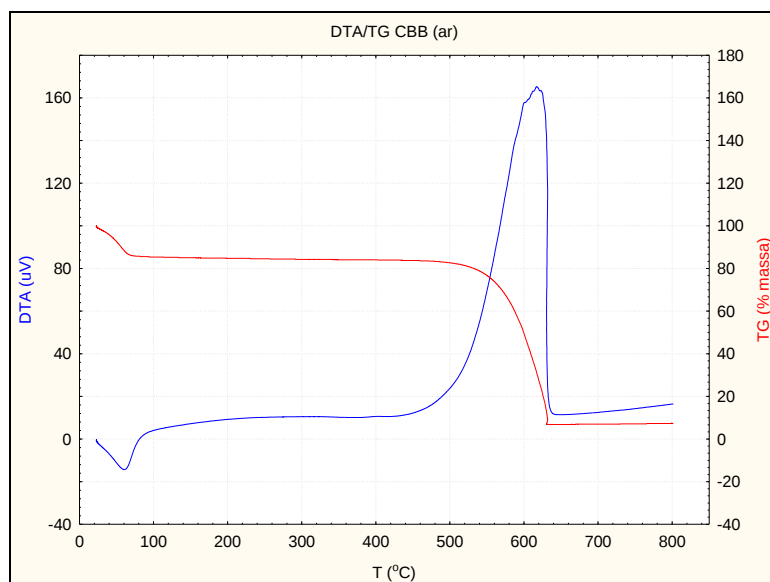


Figura 20. Perfis de TG e DTA do carvão de babaçu bruto em atmosfera de ar.

4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

No espectro de infravermelho da amostra de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Figura 21, observou-se um pico a 3700 cm^{-1} que corresponde ao grupo O-H livre, conforme descrito por PAVIA *et al.* (2012) que citam esta característica para frequências de absorção no infravermelho entre $3650\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Na faixa de $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ foram observados os picos referentes à presença de grupo O-H com ligação de hidrogênio. O mesmo foi observado para os demais catalisadores não calcinados.

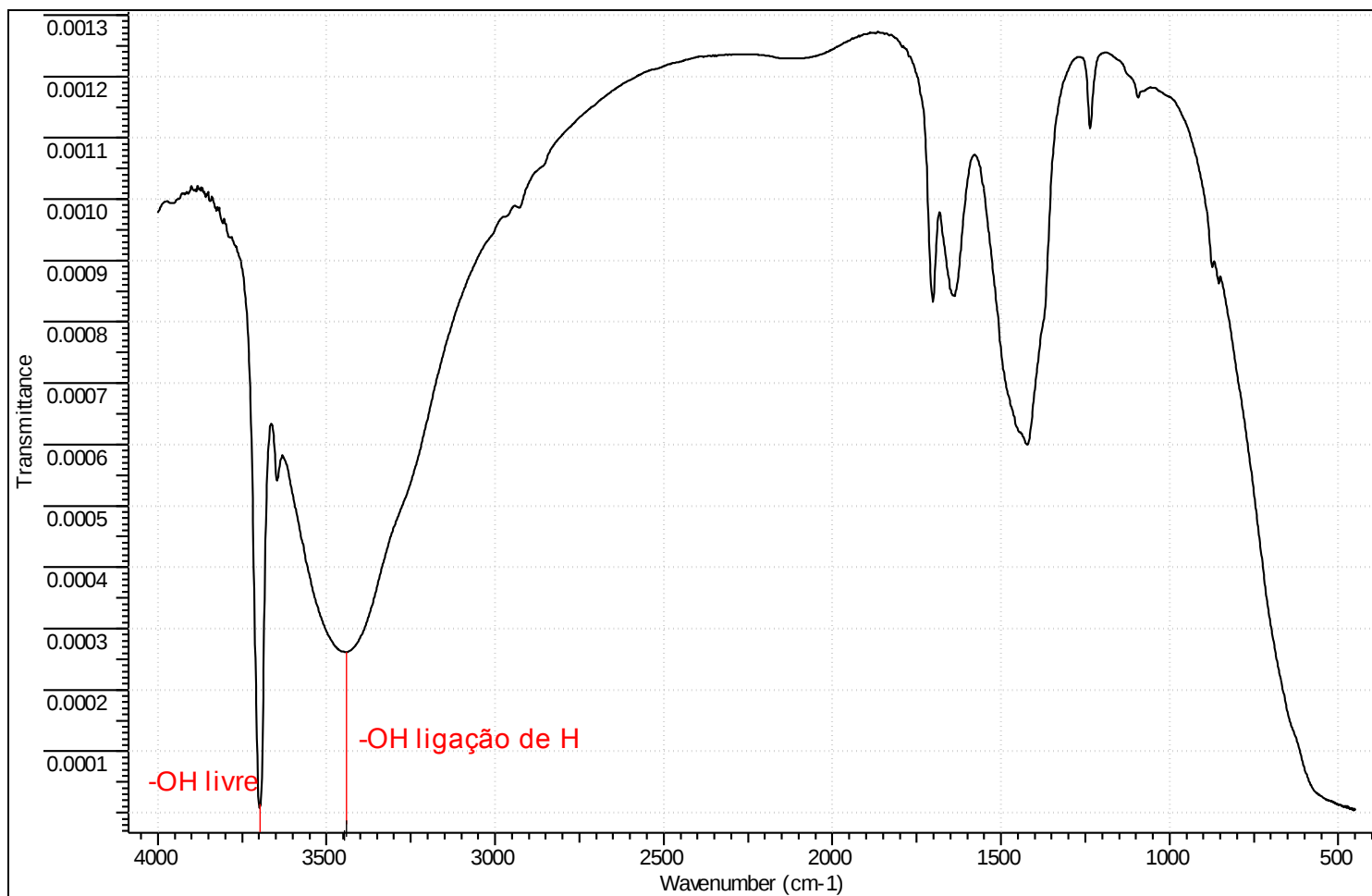


Figura 21. Espectro de infravermelho de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Após reidratação do MgO e impregnação de cério o perfil do espectro de infravermelho da amostra não calcinada é muito semelhante ao do Mg(OH)_2 , devido à presença dos grupos O-H, conforme se verifica na Figura 22.

Já nos espectros de infravermelho das amostras dos catalisadores de MgO calcinados, nota-se apenas a presença de grupos OH residuais, devido à desidratação ocorrida durante a calcinação. Os picos se encontram nas mesmas faixas de comprimento de onda das amostras não calcinadas, mas se apresentam com menor intensidade. Segundo CARDOSO *et. al* (2001), a maioria dos óxidos “secos”, aluminatos, fosfatos e outros sólidos contendo oxigênio, retém alguns grupos OH^- em sua superfície externa. Grupos OH^- que não estão envolvidos em ligações por ligação de hidrogênio dão lugar a bandas na região de $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ correspondentes a vibrações de estiramento de grupos de OH^- isoladas. No caso de OH^- que se ligam por ligação de H, a frequência de absorção é deslocada para valores mais baixos. A presença de cério não altera o perfil do espectro de infravermelho, conforme ilustram as Figuras 23 e 24.

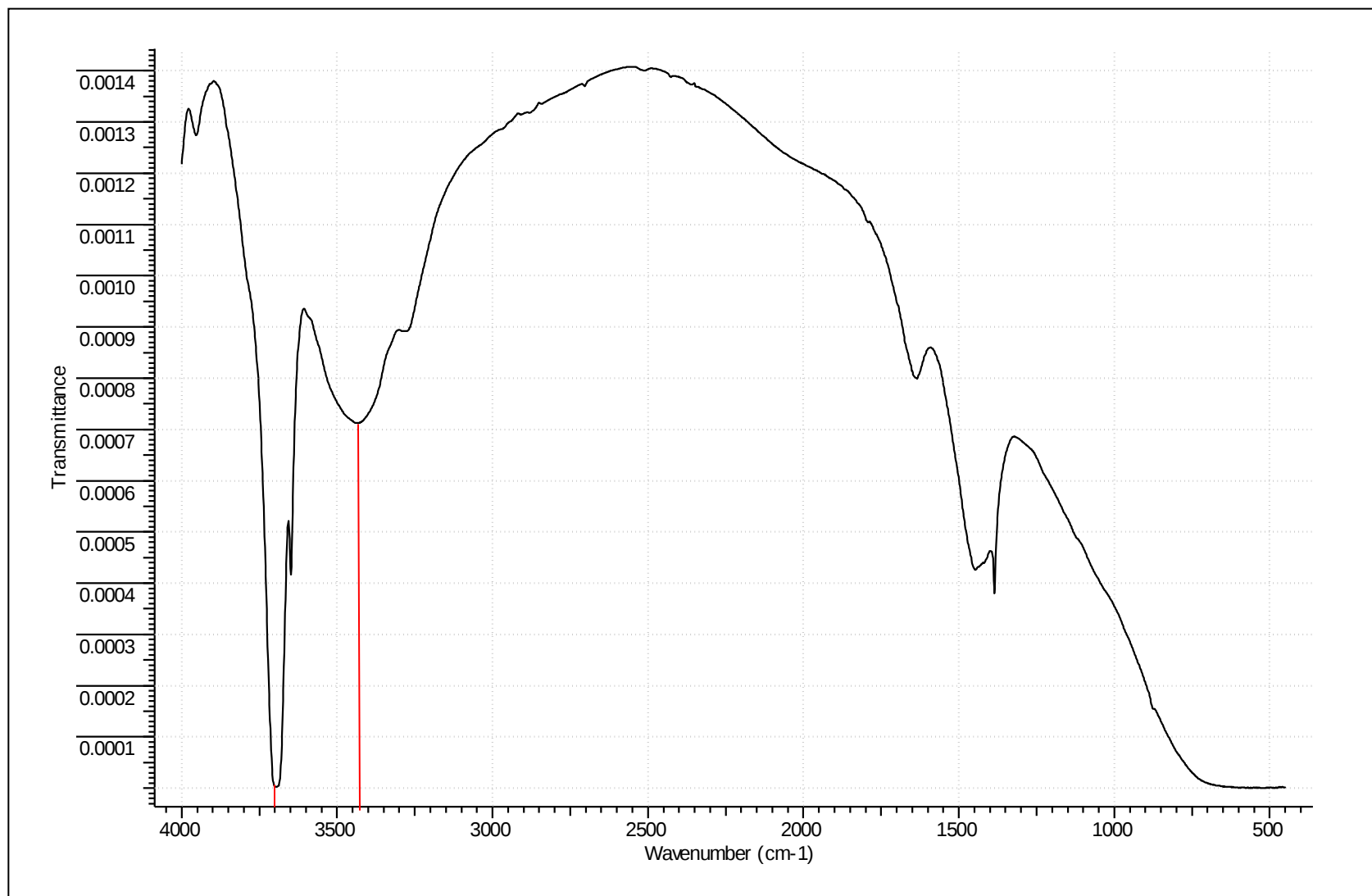


Figura 22. Espectro de infravermelho de MgO-Cs não calcinado.

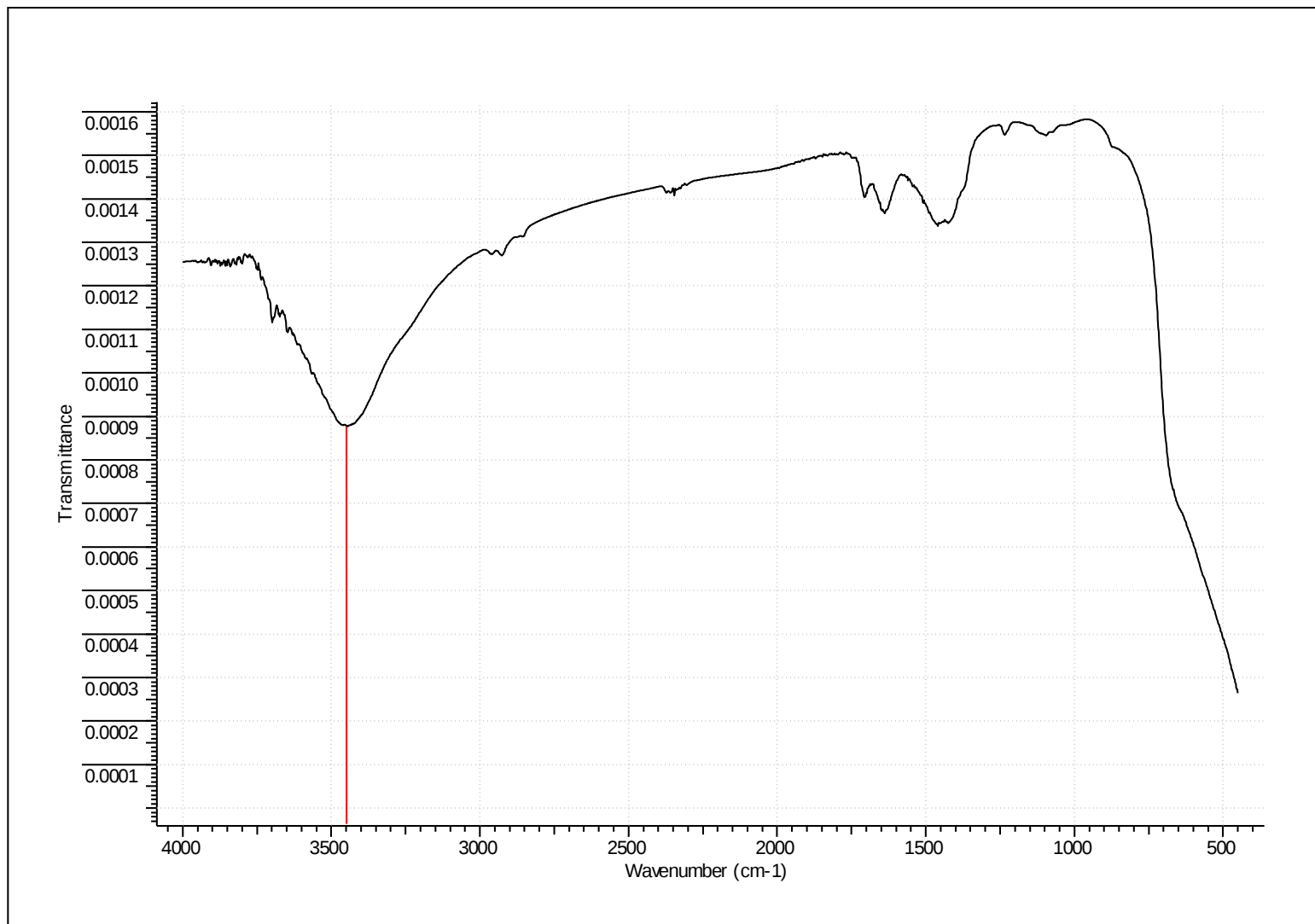


Figura 23. Espectro de infravermelho de MgO.

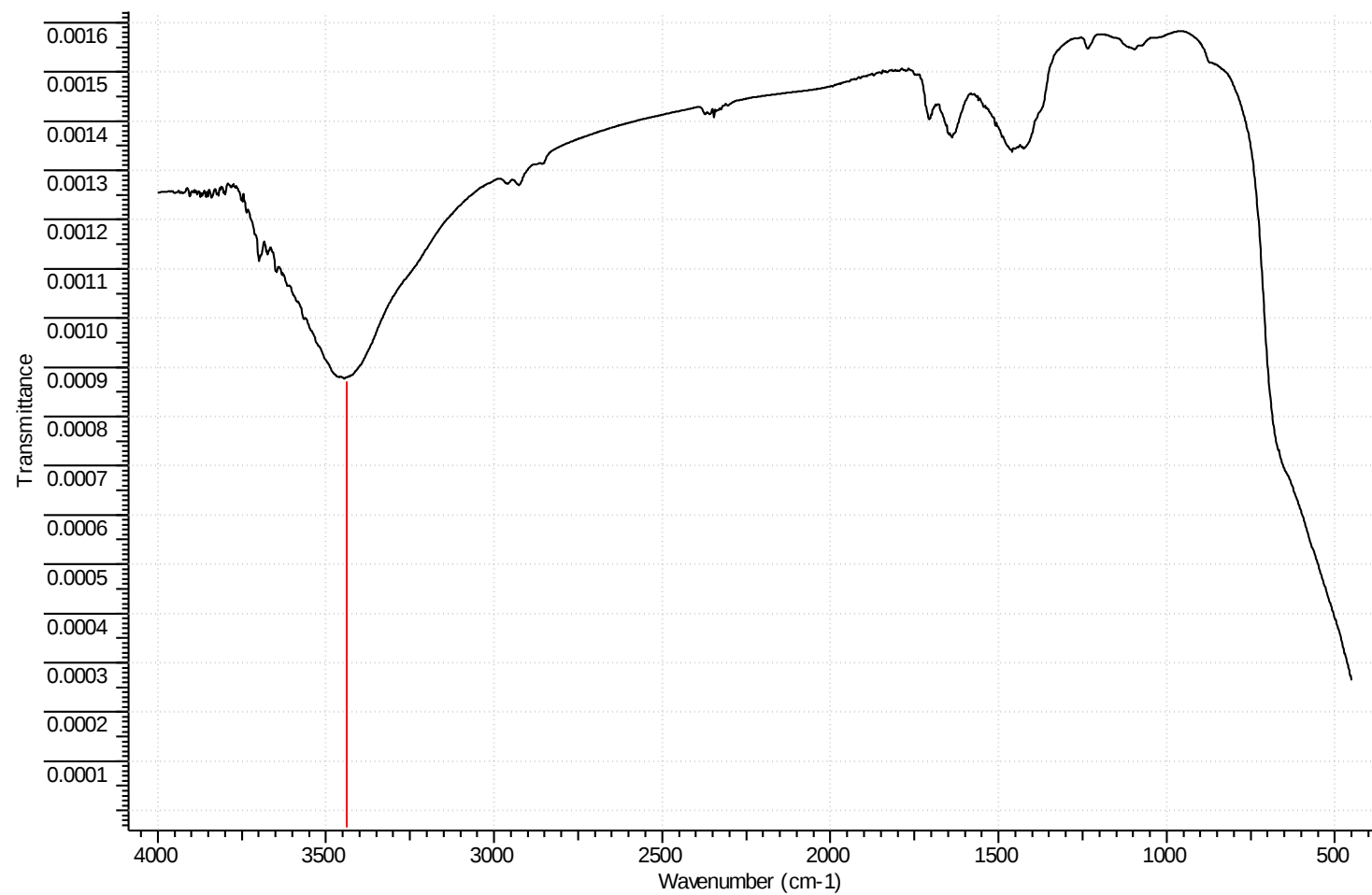


Figura 24. Espectro de infravermelho de MgO-Cs.

Para o catalisador sintetizado via tratamento hidrotérmico o espectro de IV obtido para a amostra antes da calcinação está representado na Figura 25. Durante a síntese, o carbonato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, foi adicionado a uma solução aquosa de nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, levando à formação de um sólido insolúvel: o carbonato de magnésio, MgCO_3 , na forma estrutural de uma hidromagnesita $[(\text{MgCO}_3)_4.\text{Mg}(\text{OH})_2.4\text{H}_2\text{O}]$.

O espectro de infravermelho da magnesita (MgCO_3), conforme OH e colaboradores (1973), apresenta bandas de absorção em 870 e 1440 cm^{-1} . Uma banda de absorção que aparece em 870 cm^{-1} pode ser atribuída à formação de estruturas complexas entre os carbonatos. Uma segunda banda de absorção, em 1440 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento CO_3^{2-} característico de compostos contendo carbonatos. Segundo White (1971), o espectro de infravermelho da hidromagnesita $[(\text{MgCO}_3)_4.\text{Mg}(\text{OH})_2.4\text{H}_2\text{O}]$ apresenta bandas características em 1425, 870 e 740 cm^{-1} . Estas bandas são as mesmas verificadas para os precursores dos catalisadores de MgO sintetizados via tratamento hidrotérmico, evidenciando que os materiais não calcinados encontram-se na forma de hidromagnesita.

Na decomposição térmica dos flocos de hidromagnesita, impregnados com 0,5% (massa) de cério, uma grande quantidade de CO_2 e H_2O desprende-se, o que gera vários sítios básicos na superfície. As bandas na região de $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ correspondem a vibração de alongamento da ligação C-O dos íons carbonato, evidenciando a quimissorção de CO_2 na superfície do MgO (TERAMURA *et al.*, 2004). A natureza das bandas (posições dos picos) é altamente dependente da concentração de cério. As bandas em 1409 e 1531 cm^{-1} de MgO puro podem ser atribuídas a vibração de alongamento simétrica (γ_s) e assimétrica (γ_{as}) da ligação C-O ($\Delta\gamma = \gamma_s - \gamma_{as} = 122\text{ cm}^{-1}$) e associadas aos íons O^{2-} de baixa coordenação. Observou-se que $\Delta\gamma$ decresce com a impregnação do cério. $\Delta\gamma$ foi de 71 cm^{-1} para o catalisador de MgO-Cs. O deslocamento das bandas entre o alongamento simétrico e assimétrico ($\Delta\gamma$) está associado com a carga parcial do oxigênio da superfície (confinado com CO_2) do MgO, provavelmente devido à diferença na carga nos íons Mg^{2+} e Cs^+ . A redução do $\Delta\gamma$ está associado com a melhora na habilidade de doação de elétrons do oxigênio de superfície (PHILIPP *et al.*, 1992).

Observa-se para a frequência de 3650 cm^{-1} a presença de um grupo O-H livre, conforme descrito por PAVIA *et al.* (2012). Para a faixa $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ observam-se picos referentes à presença de grupo O-H com ligação de hidrogênio. A ampla banda a 3421 cm^{-1} indica a presença de quatro grupos hidroxila coordenados, CO_2 interagindo com íons O^{2-} de superfície de baixa coordenação. A fina banda a 3707 cm^{-1} foi atribuída aos grupos hidroxilas multi-coordenados (HU *et al.*, 2007). Novamente, uma banda a 3728 cm^{-1} é atribuída à presença de três íons O_2^- coordenados (HU *et al.*, 2007). Portanto, o estudo dos espectros de infravermelho confirma a presença de grupos hidroxila confinados e livres, e vários íons O^{2-} de baixa coordenação. Uma fraca banda a 3629 cm^{-1} e uma fina banda a 3704 cm^{-1} podem ser atribuídas à interação de grupos hidroxilas multi-coordenados com defeitos de superfície, a qual é mais pronunciada no MgO impregnado com césio (HU *et al.*, 2007).

Os espectros de infravermelho das amostras de óxidos de titânio, lantânio e nióbio hidratados, apresentam um pico a 3700 cm^{-1} que corresponde ao grupo O-H livre, e/ou um pico característico na faixa de $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ referente à presença de grupo O-H com ligação de hidrogênio, devido à água presente, conforme descrito por PAVIA *et al.* (2012). Para todas as amostras de óxidos de lantânio, nióbio e titânio, verificou-se uma banda entre $500\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$, característica dos óxidos. Este perfil é mostrado nas Figuras 26 e 27 para os óxidos de lantânio hidratado e anidro. Os demais espectros de infravermelho encontram-se no Apêndice D.

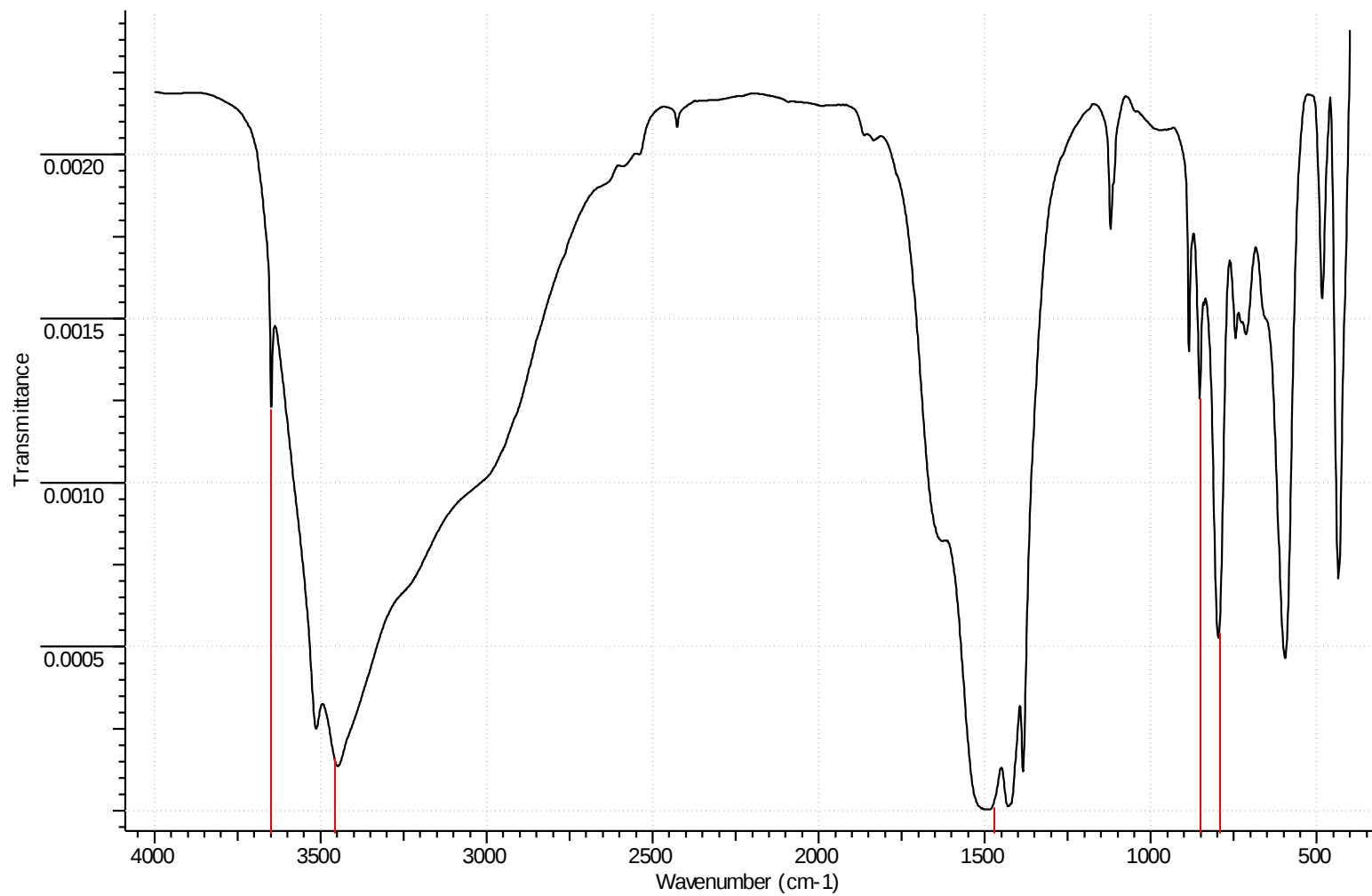


Figura 25. Espectro de infravermelho de amostra de hidromagnesita.

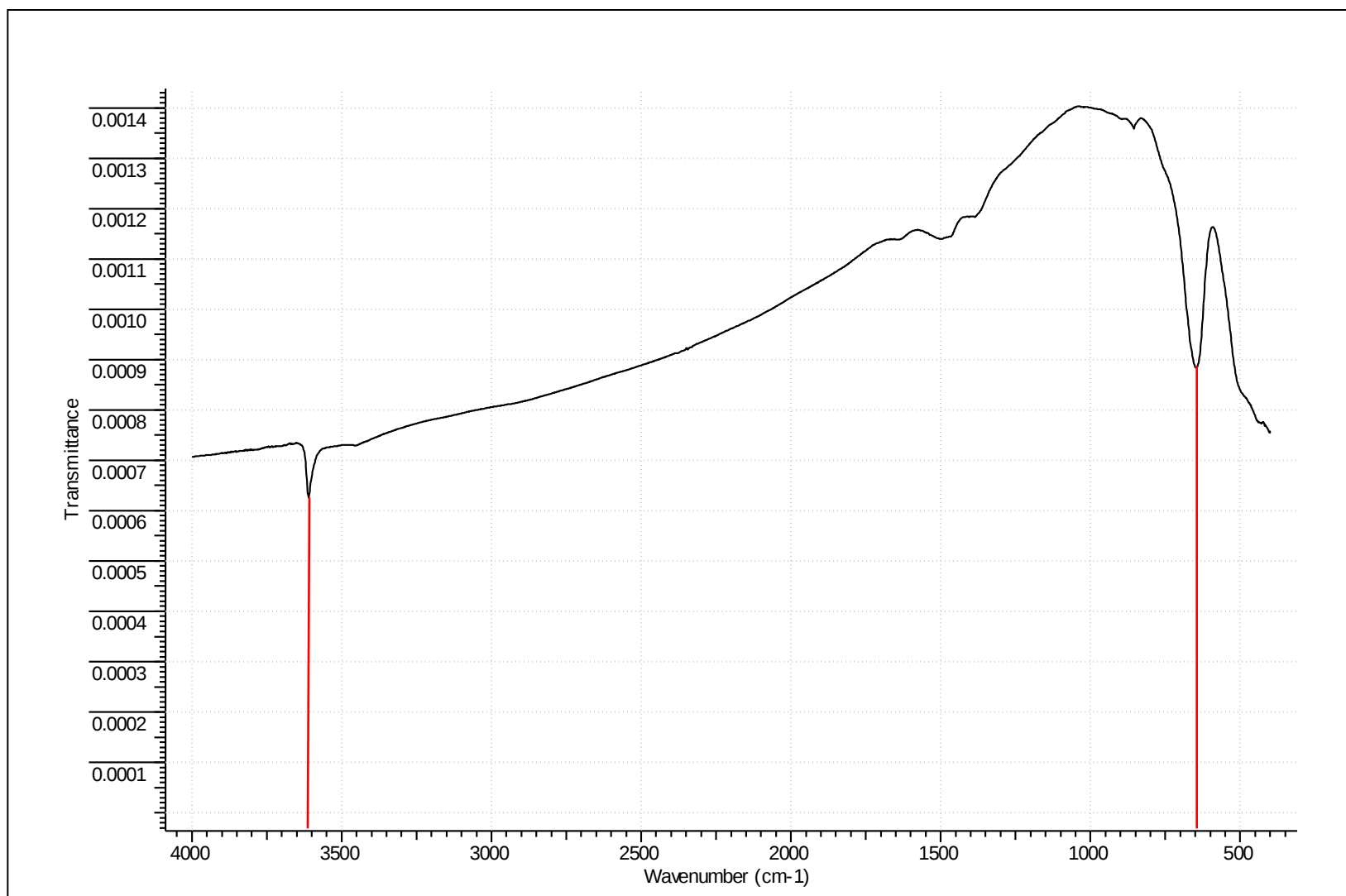


Figura 26. Espectro de IV de La_2O_3 .

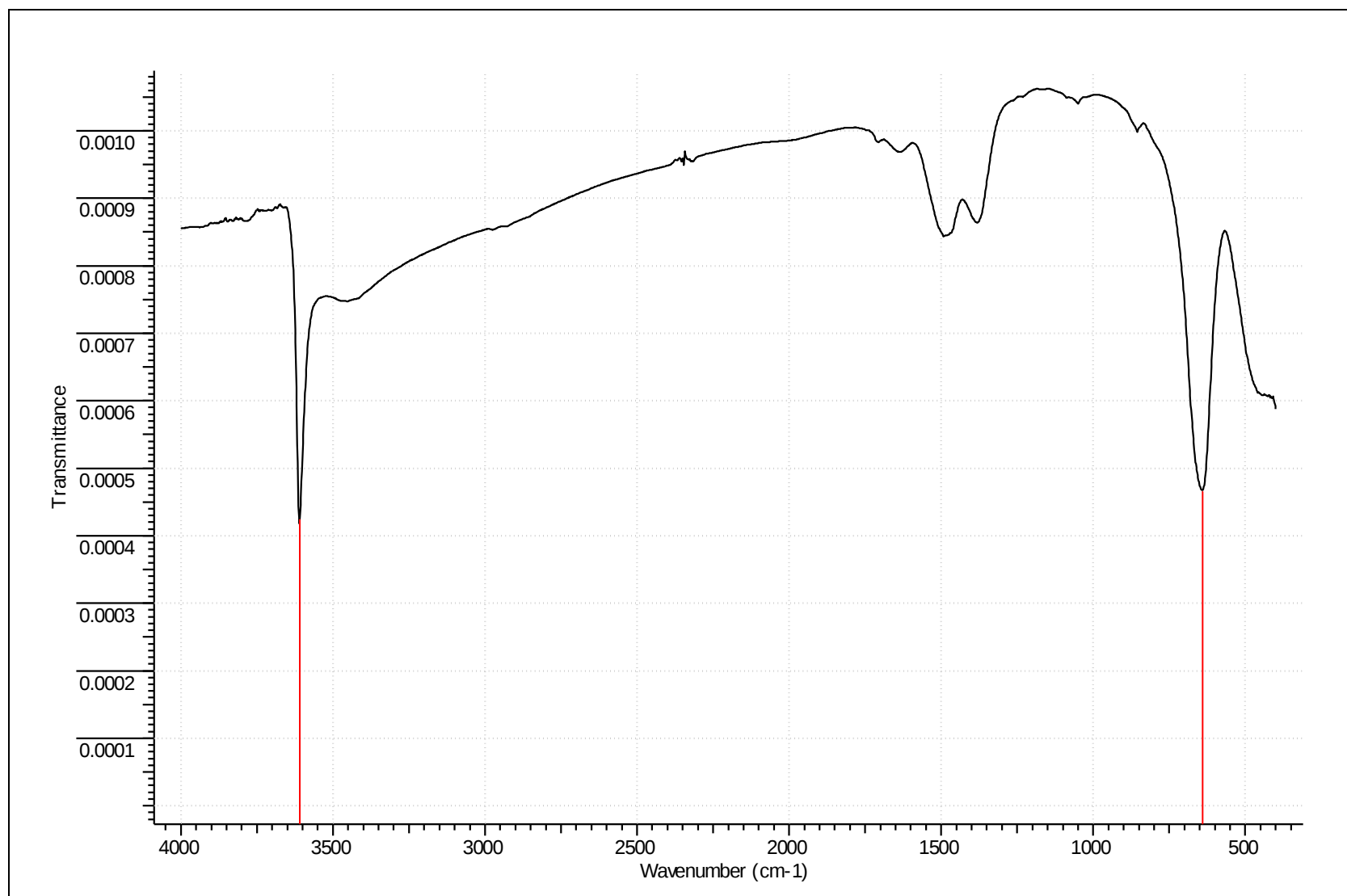


Figura 27. Espectro IV de La_2O_3 hidratado.

Os espectros de Infravermelho dos carvões sem tratamento alcalino estão representados na Figura 28. Os espectros dos carvões de babaçu, coco da Bahia e dendê apresentam picos muito semelhantes. As bandas para esses carvões ativados indicam a existência de grupos hidroxilas –OH e também hidroxilas sob a forma de grupos carboxílicos, entre 3200 e 3500 cm^{-1} . Essa banda não se apresenta definida porque, provavelmente, a amostra contém água adsorvida. Outras bandas importantes são aquelas atribuídas aos grupos aldeídos e cetona, C=O, entre 1000-1200 cm^{-1} e 1500-1700 cm^{-1} , respectivamente.

O carvão ativado de osso de boi apresenta picos diferentes dos demais carvões pelo fato de possuir uma composição distinta. O carvão ativado de osso é um catalisador misto, no qual o carbono é distribuído ao longo de uma estrutura porosa de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), possuindo cerca de 10% de carbono e 90% de fosfato de cálcio (CHOY e MCKAY; 2005).

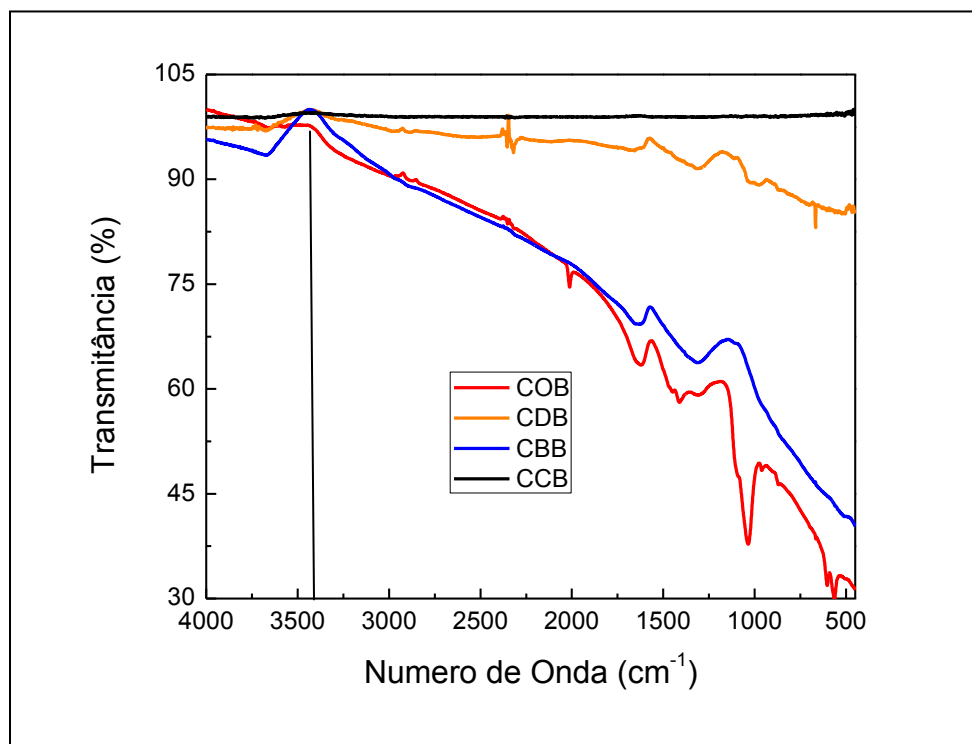


Figura 28. Espectros de Infravermelho para carvões não submetidos a tratamento alcalino.

Na Figura 29 estão representados os espectros de Infravermelho dos carvões submetidos ao tratamento em solução de NaOH. Nestes espectros é possível observar uma melhor resolução das bandas referentes aos mesmos grupos funcionais presentes na estrutura dos carvões não tratados. Além disso, nota-se que a banda referente ao grupo hidroxila –OH, na região entre 3200 e 3500 cm^{-1} , se encontra mais intensa para todas as amostras de carvões analisados, devido à adsorção destes grupos provenientes do tratamento alcalino.

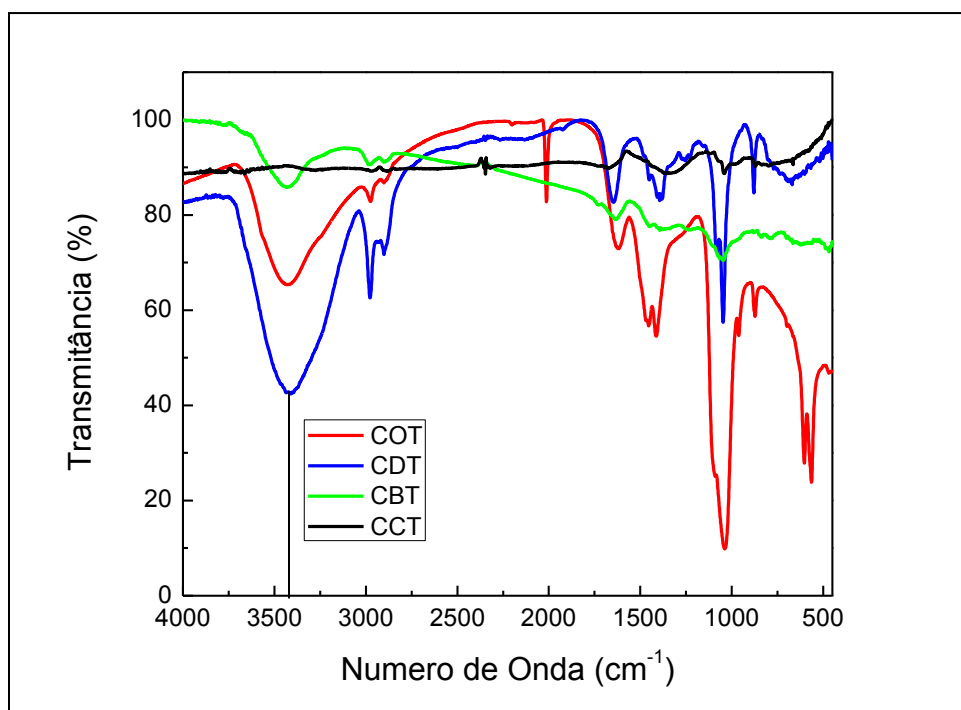


Figura 29. Espectros de Infravermelho dos carvões submetidos a tratamento alcalino.

4.1.4. Difração de Raios-X (DRX)

A partir dos difratogramas obtidos e apresentados no Apêndice E, comparando-se com as cartas cristalográficas correspondentes, constatou-se que o precursor catalítico $\text{Mg}(\text{OH})_2$ encontra-se na forma mineral Brucita com fase hexagonal primitiva (JCPDS card #07-0239). Já os picos de difração do carbonato de magnésio não-calcinado (sintetizado via tratamento hidrotérmico), antes e após impregnação de cério, apresentam a fase de hidromagnesita (JCPDS card 25-0513).

As análises de difração de raios-X (DRX) para as amostras calcinadas de óxido de magnésio apresentaram cinco picos característicos e bem definidos. A presença de picos de difração característicos em 2θ próximos aos ângulos de $36,9^\circ$; $42,9^\circ$; $62,2^\circ$; $74,6^\circ$ e $78,5^\circ$ em todas as amostras calcinadas confirma a formação de uma fase periclase cúbica de face-centrada do MgO (JCPDS card #87-0651). A Figura 30 apresenta o DRX da amostra de MgO (R) com os picos característicos citados e os planos cristalográficos correspondentes, os demais encontram-se no Apêndice. Calculou-se o tamanho médio do cristalito de cada amostra calcinada utilizando-se a equação de Debye-Scherrer, e os resultados estão apresentados na forma de tabelas no Apêndice. O pico de difração para Cs_2O não foi observado nas amostras impregnadas com 0,5% de césio, o que sugere que o césio estava homogeneamente disperso nestas amostras. Segundo CORTES-CONCEPCION *et. al* (2010), geralmente, o pico de carbonatos de metais alcalinos aparecem para amostras de MgO impregnadas com uma elevada quantidade (5% em massa ou mais) devido a uma dispersão não homogênea.

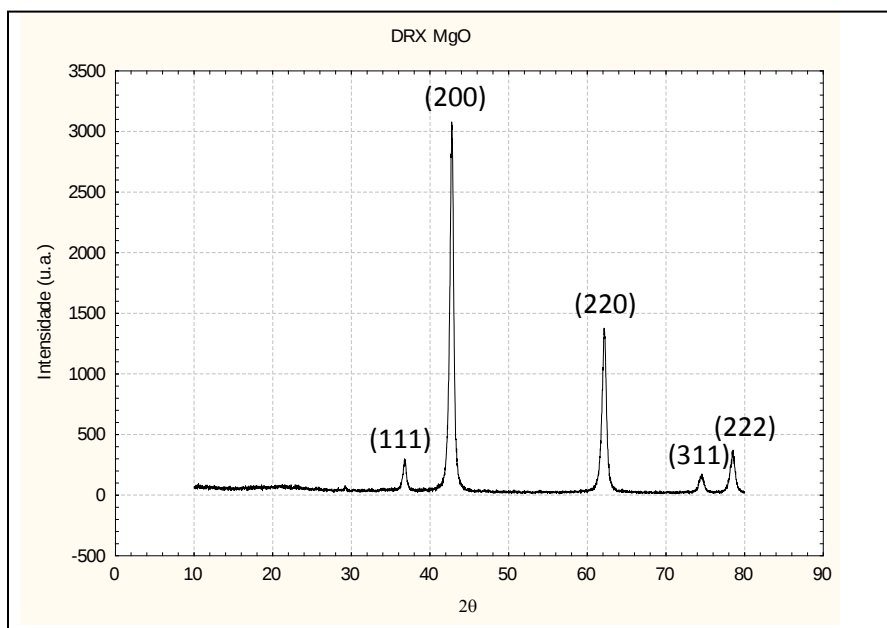


Figura 30. DRX da amostra de MgO (R) com seus picos característicos e planos cristalográficos correspondentes.

O difratograma do ácido nióbico, precursor do óxido de nióbio (V) Nb_2O_5 , se encontra na Figura 31 e demonstra seu perfil amorfo. Após o tratamento realizado por reidratação, é possível verificar na Figura 32, que a amostra adquire um perfil cristalino, com fase hexagonal. Para o titânio e lantânio, no entanto, os óxidos comerciais utilizados já apresentam cristalinidade característica, como demonstram as figuras correspondentes localizadas do Apêndice E.

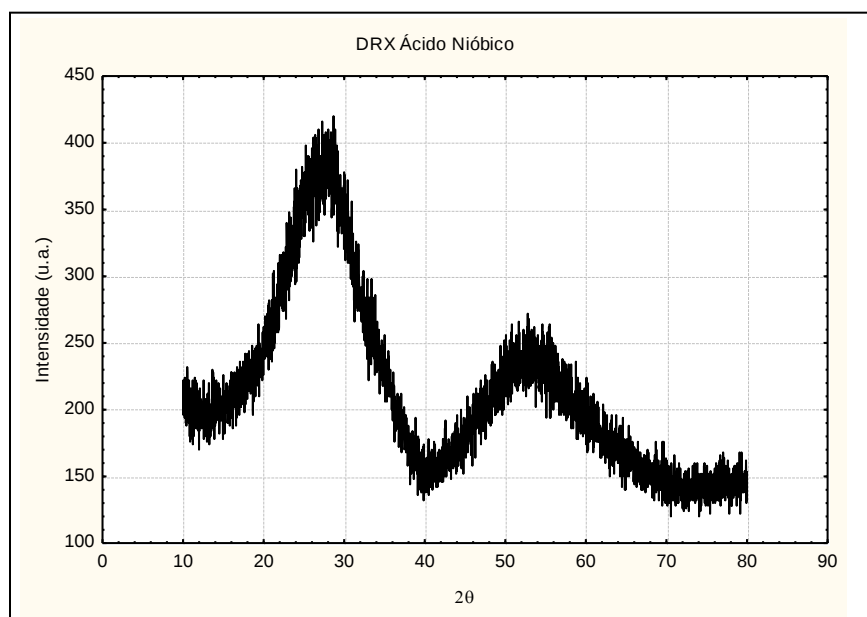


Figura 31. DRX da amostra de ácido nióbico precursor.

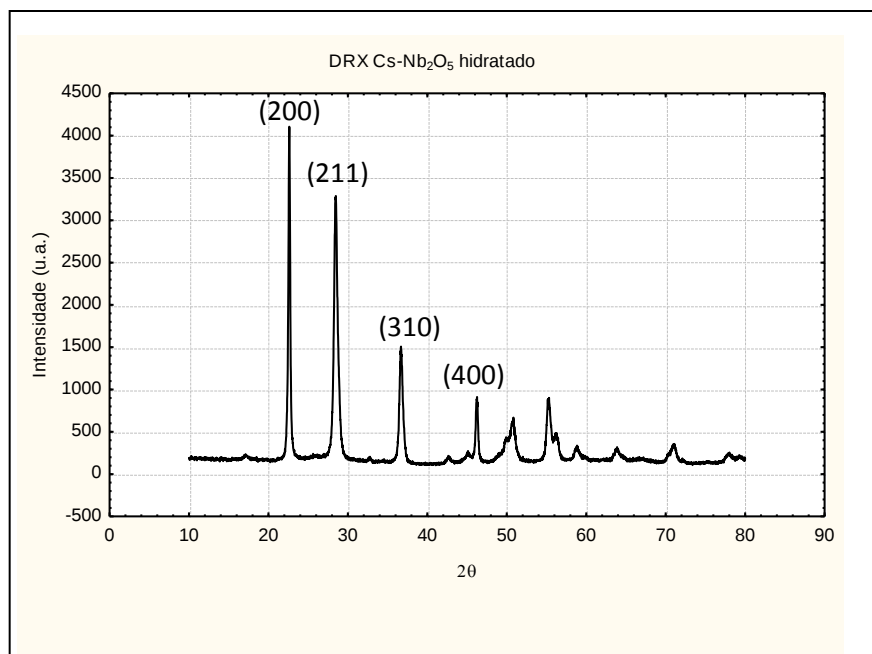


Figura 32. DRX da amostra de Cs-Nb₂O₅ hidratado (JCPDS card #84-0694).

Os difratogramas dos catalisadores de TiO₂ e Cs-TiO₂, localizados no Apêndice E, apresentaram o mesmo perfil cristalográfico, correspondente a um sistema tetragonal de corpo centrado do mineral Anatase (JCPDS card #89-4921), com o pico característico de maior intensidade em 25,36°. Já os difratogramas dos catalisadores de La₂O₃ e Cs-La₂O₃, localizados no Apêndice, apresentam correspondência com um sistema hexagonal de malha primitiva, cujo pico característico de maior intensidade ocorre em 28,94° (JCPDS card #83-1349).

As análises de DRX dos carvões ativados forneceram um perfil de material 51% cristalino para o osso de boi, como é esperado para os carvões de origem mineral, e para os demais, um espectro característico de material amorfo, como é esperado para os carvões de origem vegetal. Os espectros de DRX para os carvões encontram-se no Apêndice E.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)

A Figura 33 apresenta as imagens de MEV para as amostras de MgO (R), Cs-MgO (R), MgO (T.H.) e Cs-MgO (T.H.). Nestas figuras é possível verificar que a morfologia dos catalisadores de Cs-MgO (R), MgO (T.H.) e Cs-MgO (T.H.) é muito

semelhante, com partículas aglomeradas, enquanto que o catalisador de MgO (R) apresenta uma dispersão diferenciada, com mais espaços entre os aglomerados de partículas. Este fato está de acordo com a análise textural por adsorção/dessorção de N_2 , visto que o maior volume de poros e diâmetro médio de poros foi obtido para o MgO (R).

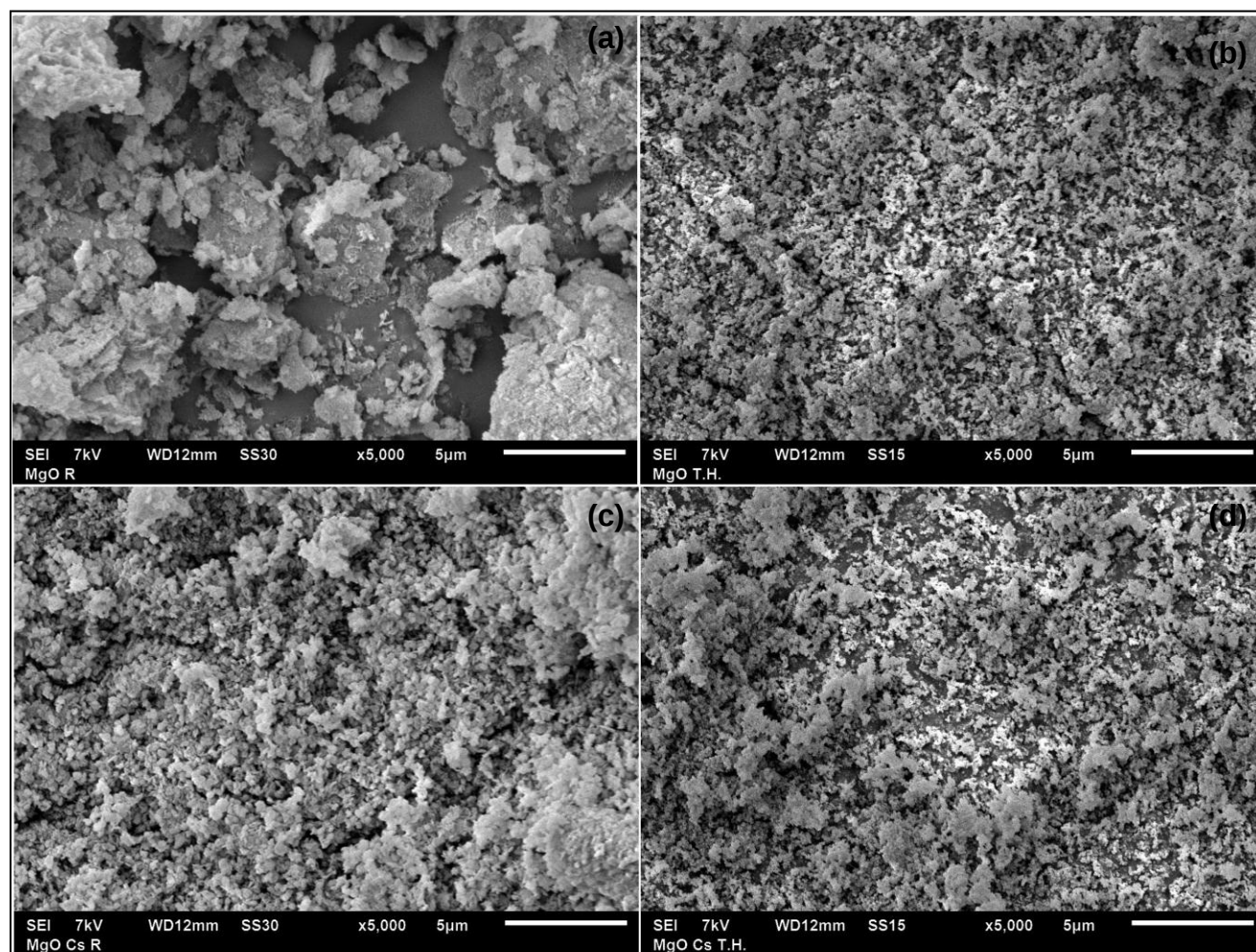


Figura 33. MEV dos catalisadores de (a) MgO (R), (b) Cs-MgO (R), (c) MgO (T.H.) e (d) Cs-MgO (T.H.).

A figura 34 apresenta as imagens de MET dos catalisadores de MgO (R), Cs-MgO (R), MgO (T.H.) e Cs-MgO (T.H.). Devido ao maior poder de resolução desta técnica de microscopia, foi possível melhor identificar a morfologia das amostras, já que

seus diâmetros de partículas são muito pequenos. Também foi possível verificar que os diâmetros de partícula dos catalisadores de MgO (R) e Cs-MgO (R), sintetizados por simples reidratação de um óxido comercial, foram menores do que os dos catalisadores de MgO (T.H.) e Cs-MgO (T.H.), sintetizados via tratamento hidrotérmico, o que está em concordância com as análises de DRX, cujos valores de diâmetro médio da partícula são muito semelhantes aos determinados por MET: 9 nm para MgO (R) e Cs-MgO (R) e 16 nm para MgO (T.H.) e Cs-MgO (T.H.).

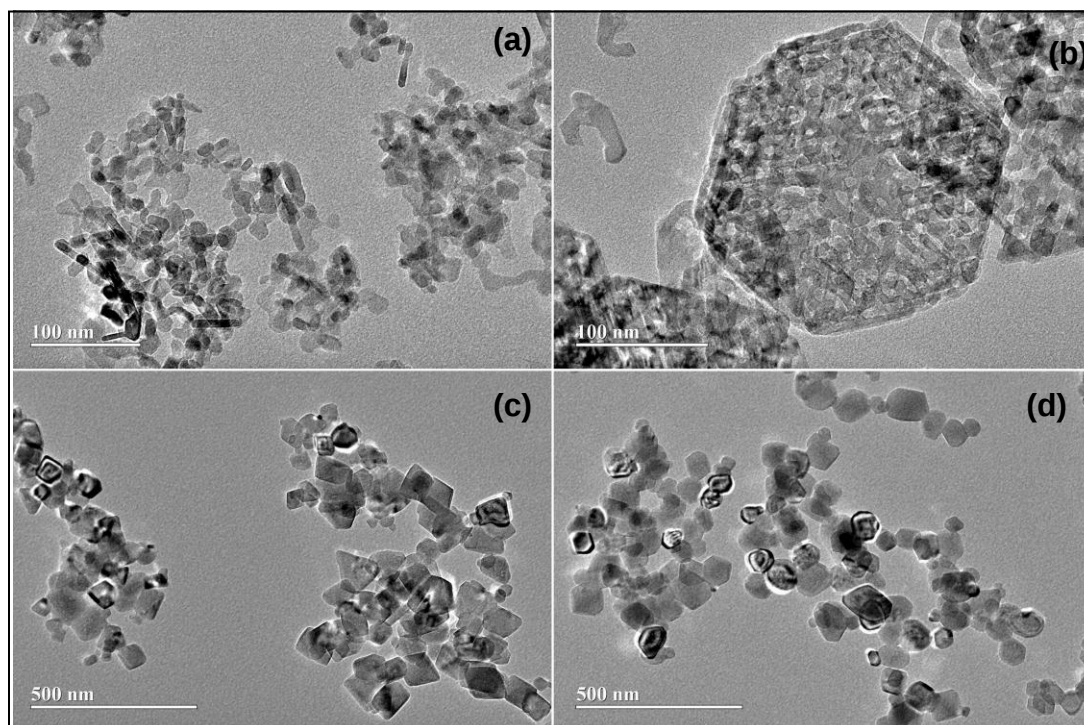


Figura 34. MET (a) MgO (R), (b) Cs-MgO (R), (c) MgO (T.H.), (d) Cs-MgO (T.H.).

A Figura 35 apresenta as imagens de MEV com ampliação de 5000 vezes, e a Figura 36, as imagens de MET para as amostras de La_2O_3 , $\text{Cs-La}_2\text{O}_3$, Nb_2O_5 , $\text{Cs-Nb}_2\text{O}_5$, TiO_2 e Cs-TiO_2 .

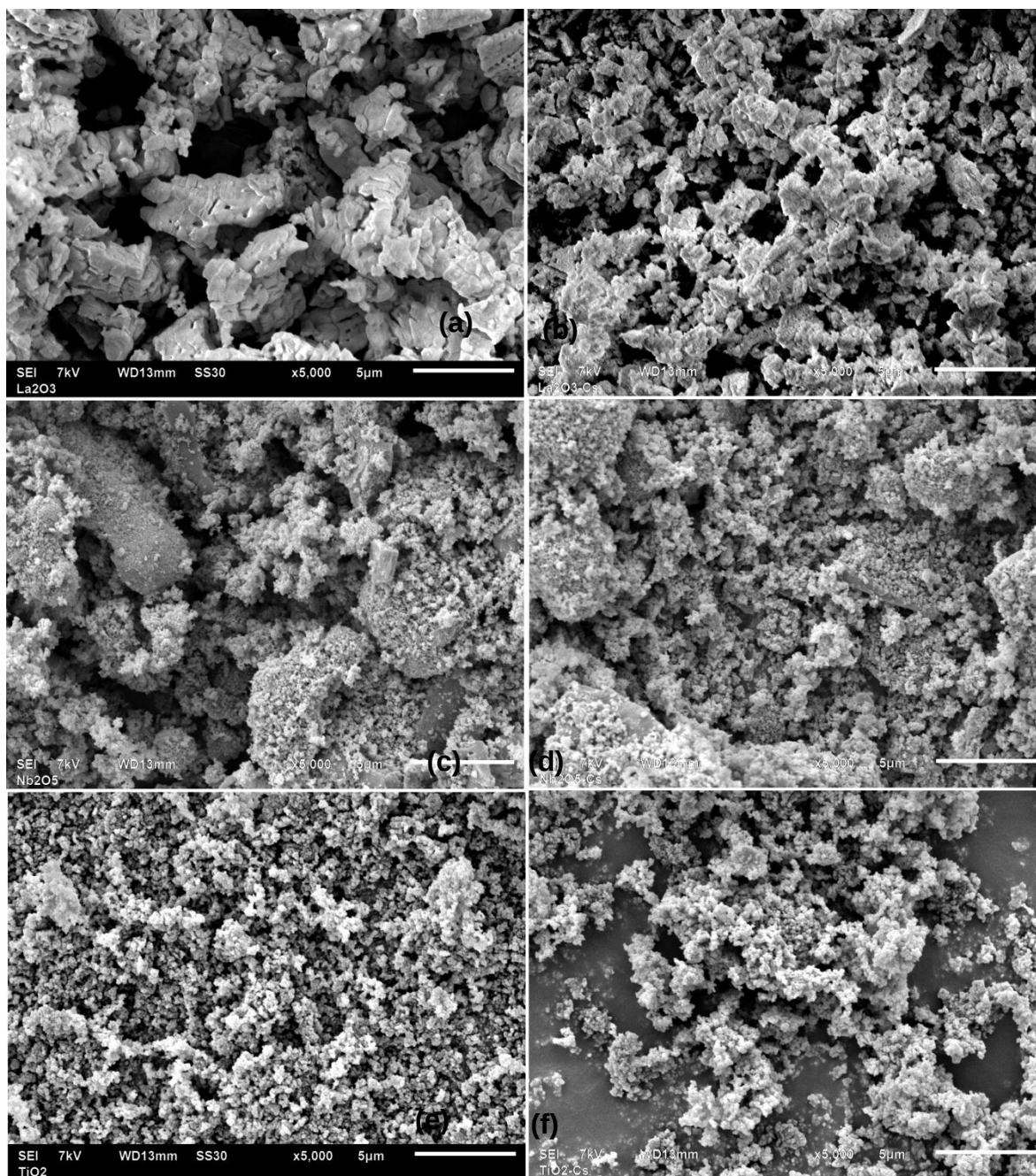


Figura 35. MEV ampliado 5000 vezes (a) La_2O_3 , (b) $\text{Cs-La}_2\text{O}_3$, (c) Nb_2O_5 , (d) $\text{Cs-Nb}_2\text{O}_5$, (e) TiO_2 , (f) Cs-TiO_2 .

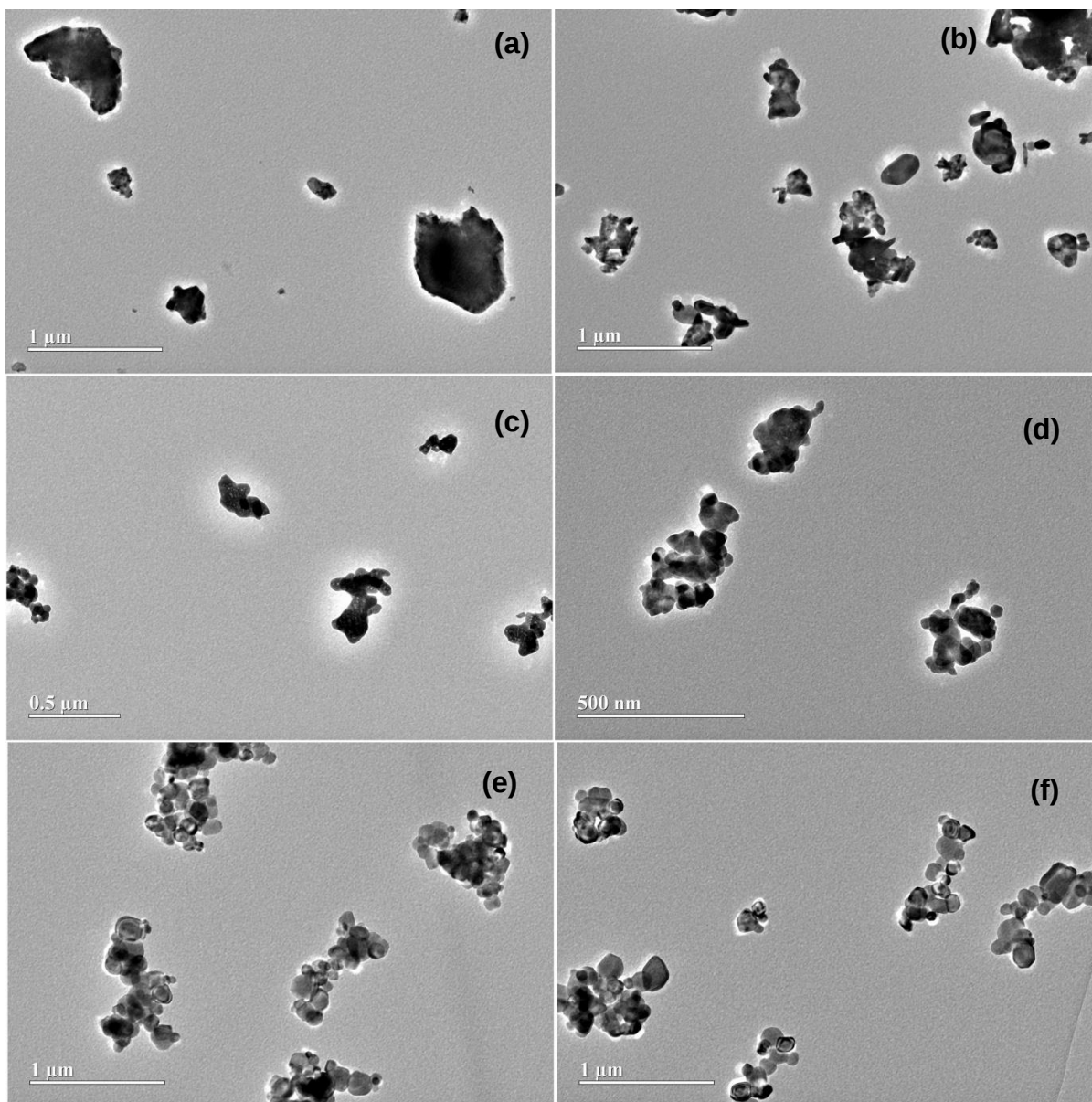


Figura 36. MET (a) La_2O_3 , (b) $\text{Cs-La}_2\text{O}_3$, (c) Nb_2O_5 , (d) $\text{Cs-Nb}_2\text{O}_5$, (e) TiO_2 , (f) Cs-TiO_2 .

As imagens de MEV obtidas para os carvões ativados de osso de boi, coco, dendê e babaçu, são apresentadas na Figura 37. Os carvões de coco da Bahia, dendê e babaçu apresentam estruturas bem organizadas e com poros aparentemente cilíndricos. Já o carvão de osso de boi possui uma estrutura mesoporosa desorganizada e sem poros muito bem definidos.

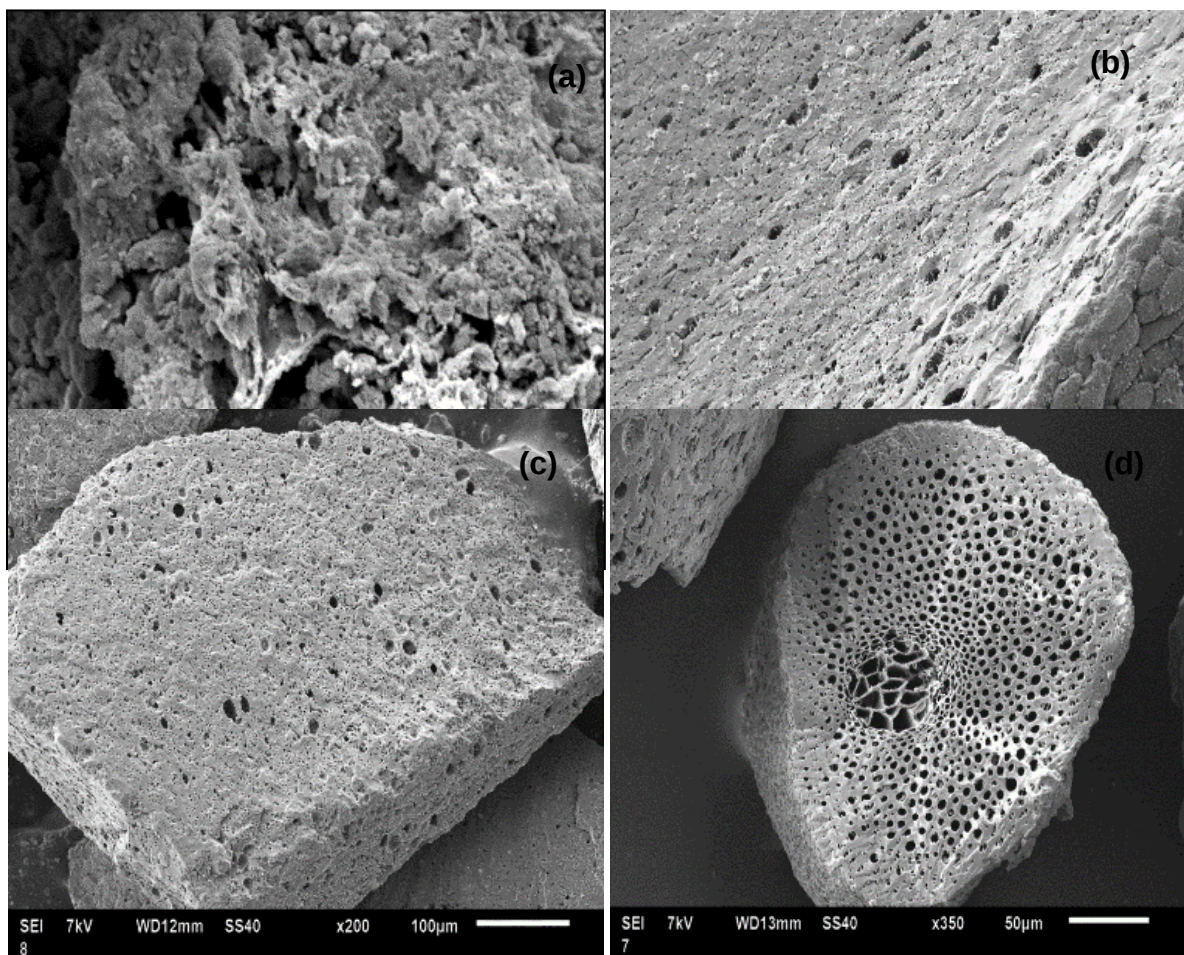


Figura 37. Micrografias das amostras de carvões ativados: (a) osso de boi, aumentado 5000 vezes; (b) coco da Bahia, aumentado 270 vezes; (c) dendê, aumentado 200 vezes; (d) babaçu, aumentado 350 vezes.

4.1.6. Quantificação de Sítios Básicos e Ácidos

Para todos os carvões submetidos ao tratamento alcalino, houve um aumento significativo da quantidade de grupos básicos, quantificados pelo Método de Boehm. Isto evidencia que houve a adsorção destes grupos na superfície dos carvões durante o tratamento com solução de NaOH. A quantidade de sítios básicos para os carvões ativados encontra-se na Tabela 7.

A basicidade e acidez dos catalisadores de óxido de magnésio foram quantificadas pelos métodos de TPD-CO₂ e TPD-NH₃, respectivamente, e os resultados encontram-se na Tabela 6.

4.2. Testes Catalíticos

4.2.1. Síntese em 24 horas para diferentes catalisadores

A conversão da reação foi determinada através da análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) da mistura reacional por meio da Equação 2. A conversão média foi calculada pela média aritmética das conversões de Acetofenona e Benzaldeído, considerando a margem de erro determinada a partir do desvio padrão obtido. Os resultados de conversão para todos os catalisadores testados encontram-se nas Tabelas 6 e 7.

$$X = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (2)$$

Onde N_{A0} é o número de mols inicial de Acetofenona ou Benzaldeído, N_A o número de mols final de Acetofenona ou Benzaldeído na mistura reacional e X a conversão obtida em relação à Acetofenona ou Benzaldeído.

Tabela 6. Sítios básicos e ácidos, área superficial específica e conversão para os catalisadores de óxido de magnésio, lantânio, nióbio e titânio.

Catalisador	TPD CO ₂ (mmol CO ₂ /g)	TPD NH ₃ (mmol NH ₃ /g)	Área (m ² /g)	Conversão Acetofenona (%)	Conversão Benzaldeído (%)	Conversão Média (%)
MgO (R)	3,75	0,776	65,46	71,37	70,51	70,94±0,49
Cs-MgO (R)	10,41	8,28	93,40	50,50	40,01	45,26±5,94
MgO (T.H)	2,51	*	37,67	48,76	38,27	43,52±5,94
Cs-MgO (T.H)	*	1,68	21,26	51,94	41,27	46,61±6,04
La ₂ O ₃	**	**	**	44,60	37,85	41,23±3,82
Cs-La ₂ O ₃	**	**	**	44,15	34,65	39,40±5,38
Nb ₂ O ₅	**	**	**	46,41	43,11	44,76±1,87
Cs-Nb ₂ O ₅	**	**	**	44,66	36,68	40,67±4,52
TiO ₂	**	**	**	41,45	38,75	40,10±1,53
Cs-TiO ₂	**	**	**	43,90	35,21	39,56±4,92

*Não foi possível quantificar pelo método de quimissorção.

**Não disponível.

Tabela 7. Sítios Básicos, área superficial específica e conversão para os catalisadores de carvão ativado.

Catalisador	Sítios Básicos (meq/g)	Área (m²/g)	Conversão Acetofenona (%)	Conversão Benzaldeído (%)	Conversão Média (%)
C.B.B.	0,3	314,6	42,85	38,82	40,84±2,28
C.B.T.	1,8	704,7	90,39	92,38	91,39±1,13
C.D.B.	0,4	677,6	45,93	35,61	40,77±5,84
C.D.T.	1,7	484,5	73,10	70,11	71,61±1,69
C.C.B.	0,2	405,1	39,90	39,11	39,51±0,45
C.C.T.	0,9	104,4	51,01	46,80	48,91±2,38
C.O.B.	1,4	123,3	38,97	36,13	37,55±1,61
C.O.T.	2,0	83,6	54,80	53,82	54,31±0,55

Por meio dos testes catalíticos, corroborou-se o efeito promotor do cério impregnado aos catalisadores de óxido de magnésio, por proporcionar um aumento da basicidade, confirmada pela análise de TPD-CO₂. A conversão mais alta entre os catalisadores de óxido de magnésio reidratados foi, no entanto, obtida para aquele não impregnado com cério, possivelmente porque a impregnação de cério diminuiu o diâmetro de poro, afetando a reação catalítica, como mostram os resultados de análise textural por isothermas de adsorção/dessorção de N₂ e imagens de MEV. A presença de cério não causou um aumento significativo da conversão para os catalisadores de óxido de magnésio sintetizados via tratamento hidrotérmico, que foi o método menos eficiente de síntese, pois resultou em áreas superficiais específicas muito baixas, e consequentemente, conversões baixas.

A partir dos dados de conversão expostos na Tabela 6, conclui-se que não é possível verificar uma variação significativa após a impregnação com cério para os catalisadores de óxidos de lantânio, titânio e nióbio.

Os catalisadores de carvão ativado apresentaram uma relação direta entre a conversão, área superficial específica e basicidade, apresentados na Tabela 7. A conversão foi maior para os catalisadores mais básicos com maiores áreas. O diâmetro médio de poros foi muito semelhante para todos os catalisadores, exceto para o de osso de boi, para o qual foi muito maior. O carvão de babaçu tratado com NaOH, cuja área e quantidade de sítios básicos foram os mais altos, foi o melhor catalisador. O carvão de dende tratado com NaOH apresentou praticamente a mesma quantidade de sítios básicos, mas a área superficial específica foi consideravelmente menor, o que explica a conversão inferior. Embora a área do carvão de Dende bruto tenha sido elevada, ele apresenta poucos sítios básicos quando comparado com os tratados, assim, apresentou conversão baixa. Isso ocorreu também com o carvão de babaçu bruto, que alcançou uma conversão muito semelhante, embora a sua área tenha sido menor do que a do dende bruto. Os catalisadores de coco da Bahia e osso de boi apresentaram conversões mais baixas do que os demais, o que pode ser explicado pela menor área superficial, porém, para os mesmos submetidos ao tratamento alcalino, os resultados foram melhores, o que confirma a importância da basicidade. A conversão para todos os catalisadores de carvão ativado foi tão maior quanto mais elevada sua basicidade, comparando-se os carvões brutos com os respectivos tratados do mesmo material de origem.

4.2.2. Teste de Velocidade de Agitação

O teste de velocidade foi realizado sob agitação de 120 rpm para o catalisador de Cs-MgO (R). O valor obtido de conversão para a velocidade de 120 rpm foi de 46,85%, valor pouco inferior ao obtido sob agitação de 620 rpm, de 50,50%. Em decorrência da limitação técnica (falta de agitador mais potente), foram testadas apenas duas velocidades observando-se uma pequena diferença na conversão (~3,5%). Podemos considerar que esta diferença não foi significativa, e que, portanto, nos testes realizados, não se constatou limitações à transferência de massa às condições de reação.

4.2.3. Teste de Reuso do Catalisador CBT

O reuso do catalisador com o melhor desempenho catalítico (CBT) foi testado após secagem a 120 °C em estufa. A conversão obtida foi 45,52%. A inativação parcial ocorreu provavelmente devido à presença do reagente 4-nitro-benzaldeído e de chalcona dentro dos poros do catalisador, uma vez que não puderam ser removidos por secagem a 120°C, já que seus pontos de ebulição são de 300 e 399,2 °C, respectivamente, como é possível identificar pelo perfil de TG/DTA exposto na Figura 38, que apresenta dois picos endotérmicos adicionais nestas temperaturas, comparando-se com o TG/DTA do CBT não usado. Mesmo em pequenas quantidades, estes resíduos são capazes de bloquear microporos, comprometendo o processo catalítico. A perda de chalcona retida nos poros do catalisador foi 1,38% do total quantificado por HPLC.

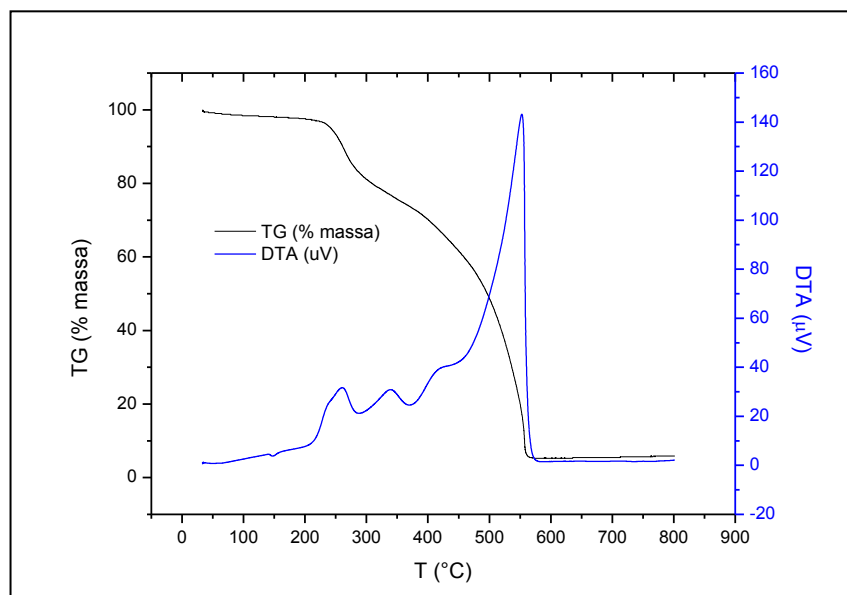


Figura 38. TG/DTA de CBT usado.

4.2.4. Estudo da Cinética da Reação

A Figura 39 abaixo exibe a curva cinética obtida para o melhor catalisador: o carvão de babaçu tratado. Segundo os dados apresentados na curva cinética, foi possível constatar o aumento da conversão com o tempo, alcançando 49,78% em 7 horas de reação. Observa-se que a velocidade de reação foi maior no início da reação, o que é esperado, pois a concentração de reagentes é maior neste período.

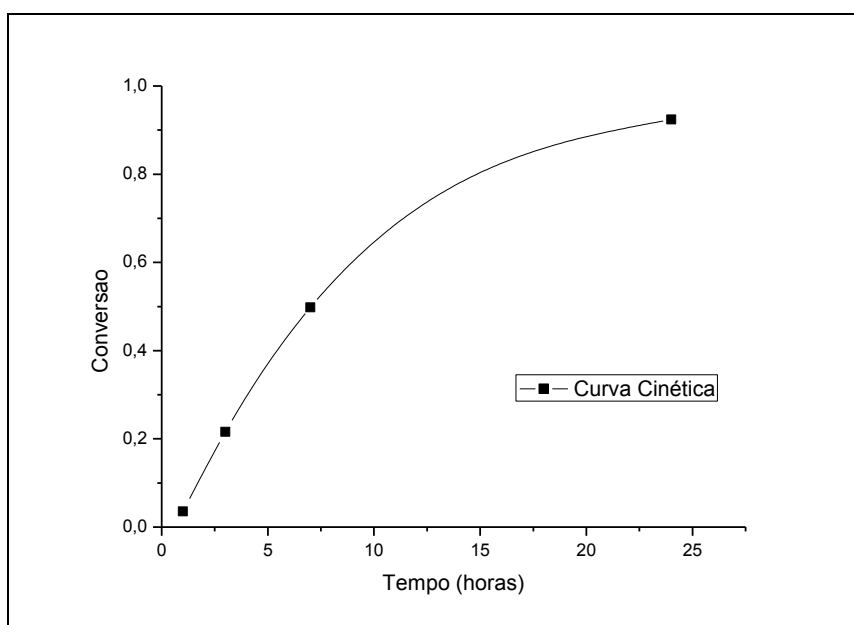


Figura 39. Curva cinética para o catalisador de babaçu tratado.

4.3. Caracterização Físico-Química da Chalcona

O ponto de fusão obtido experimentalmente ficou entre 158-162 °C e está de acordo com o reportado na literatura para este composto, entre 158-160 °C, pela base de dados de produtos da empresa Sigma-Aldrich e por Silva *et al.* (2010) de 160-163°C.

No espectro de IV, Figura 40, observou-se a presença de grupos funcionais característicos, como absorções de estiramento C=C de anel aromático ocorrendo aproximadamente em 1600 cm^{-1} . Nota-se que a conjugação de uma ligação C=C a um grupo carbonila diminui as frequências de absorção, apresentando um estiramento C=O abaixo de 1710 cm^{-1} . O grupo nitro possui estiramento forte em 1550 cm^{-1} e também em 1350 cm^{-1} . O espectro de infravermelho da chalcona sintetizada coincide com o encontrado na literatura (Fonte: The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST, Structural Materials Research Institute). O pico em 3500 cm^{-1} corresponde à presença dos grupos –OH com ligação de hidrogênio dos resíduos de solvente metanol e/ou água, presentes na amostra.

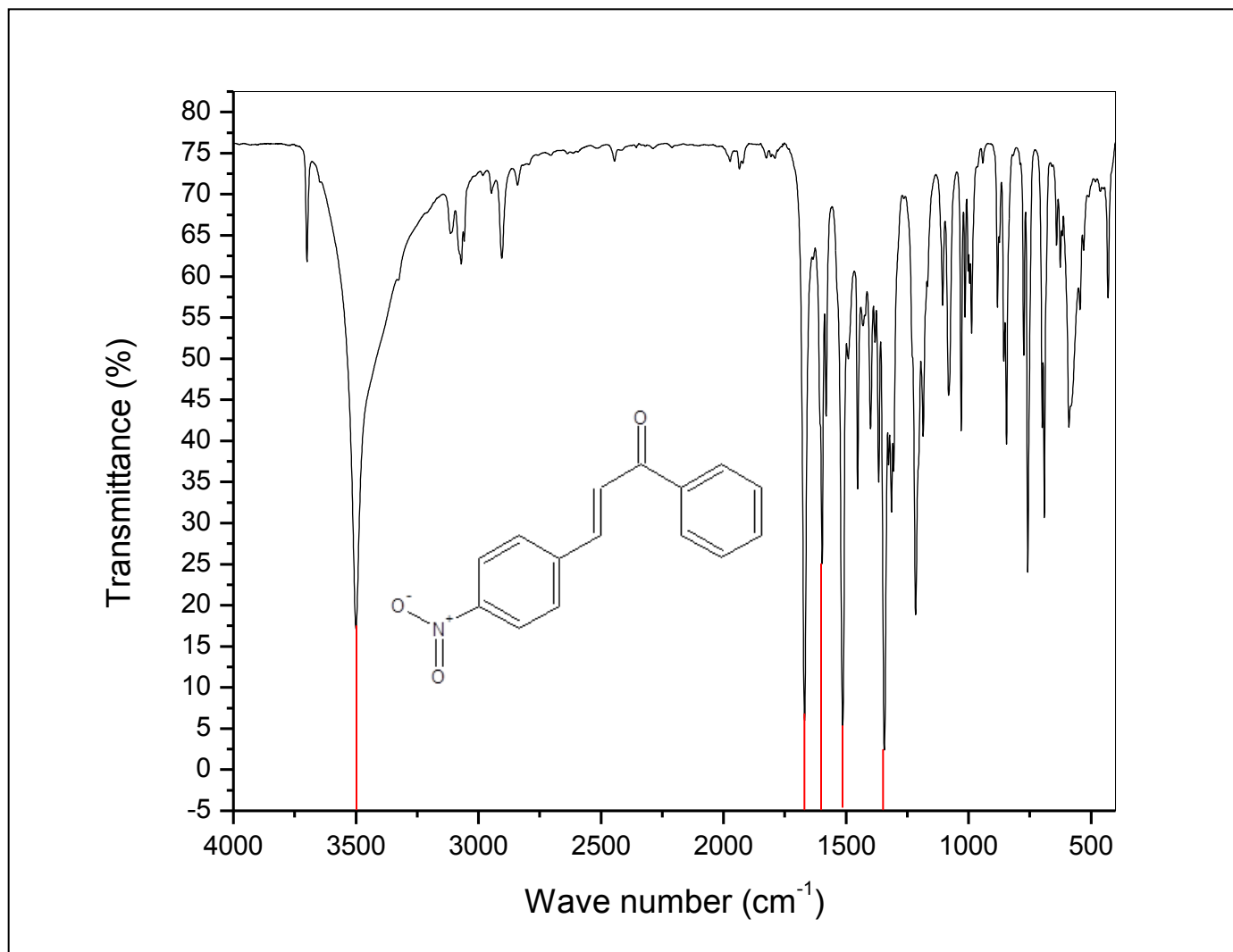


Figura 40. Espectro de IV da 4-nitro-chalcona.

A cromatografia de camada delgada permitiu que se obtivesse, de forma qualitativa, a confirmação da pureza da chalcona sintetizada, após lavagem com água destilada para eliminar resíduos dos reagentes. A Figura 41 mostra a retenção de acetofenona e 4-nitrobenzaldeído nas duas primeiras corridas da cromatoplaça; e na terceira, a de amostra contendo chalcona e os precursores que não reagiram, os quais, por sua vez, podem ser comparados com os padrões para se comprovar o mesmo tempo de retenção. Na Figura 42 foi possível verificar que a chalcona foi satisfatoriamente purificada, já que não aparecem mais na corrida da amostra as manchas referentes aos reagentes de partida, apenas um pico inferior correspondente à chalcona.

As figuras 43 e 44 apresentam a análise de RMN ^1H , cujos picos característicos são dados por: 7,78 (1H, $J=8,8$, H2); 8,30 (1H, d, $J=8,9$, H3); 8,30 (1H, d, $J=8,0$, H5); 7,78 (1H, $J=8,8$, H6); 7,85 (1H, d, $J=15,6$, H β); 7,67 (1H, d, $J=15,6$, H α); 8,03-8,06 (2H, m, H2' e H6'); 7,52-7,56 (2H, m, H3' e H5'); 7,61-7,65 (2H, m, H4'). ($J= \text{Hz}$). Sinais estes correspondentes com a chalcona esperada. Verificou-se também que a chalcona obtida tem configuração trans, devido ao fato de que a constante de acoplamento entre os H da dupla ligação (H α -H β) foi igual a 15,6.

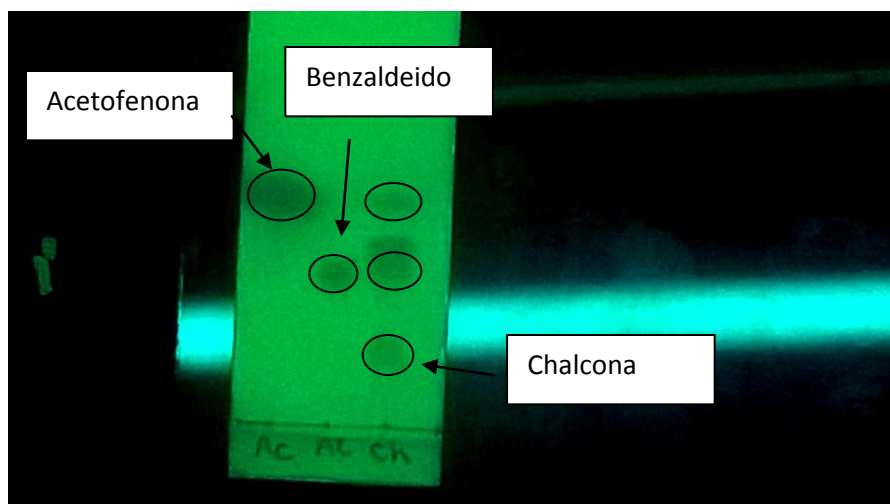


Figura 41. Cromatoplaça revelada em câmara de UV constatando a presença dos reagentes de partida, além da chalcona, na mistura reacional.

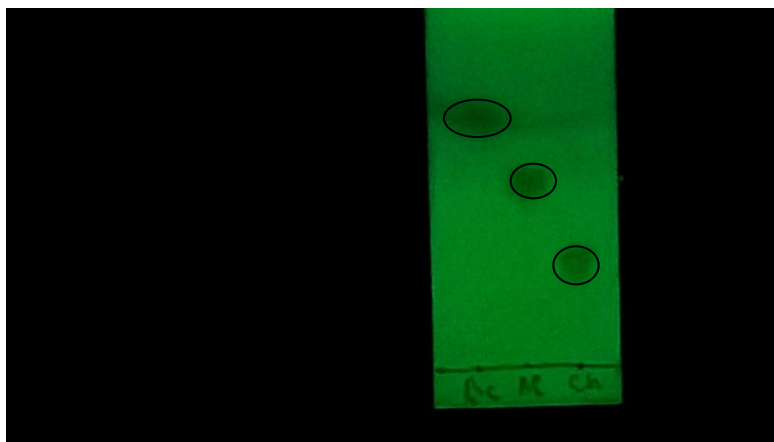


Figura 42. Cromatoplaca constatando a ausência de reagentes de partida na amostra após sua purificação, já que só é visualizada a mancha correspondente a chalcona.

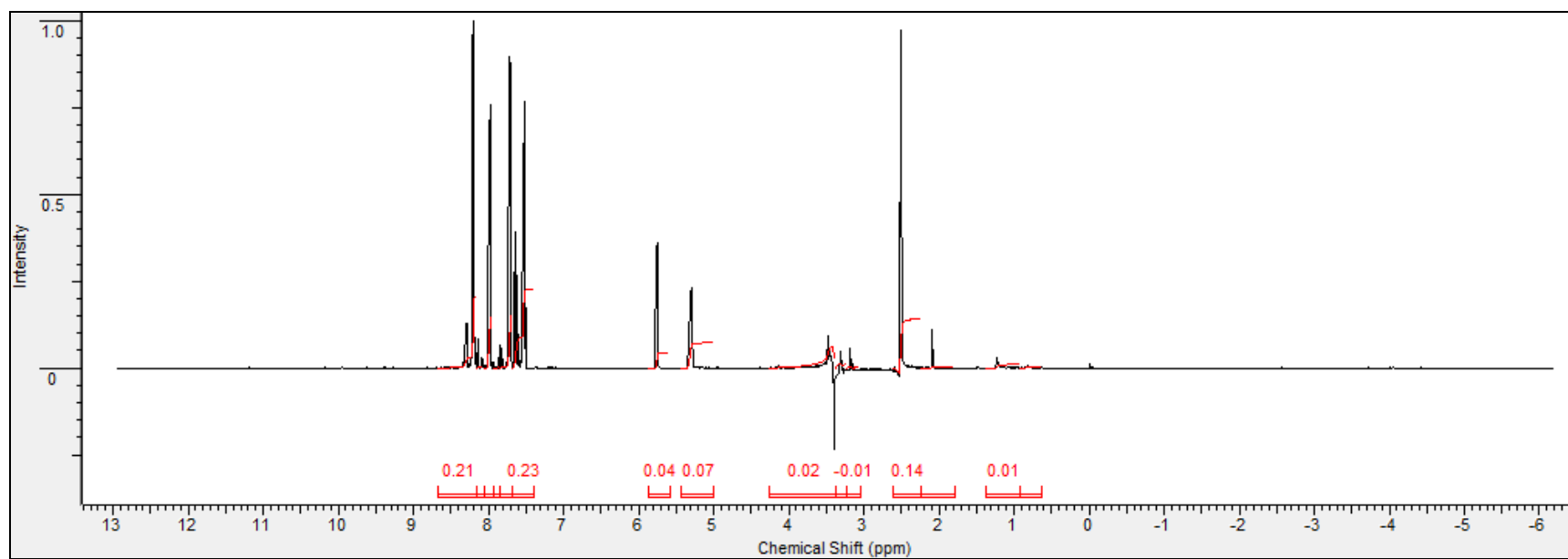


Figura 43. Espectro de RMN ^1H para a 4-nitro-chalcona.

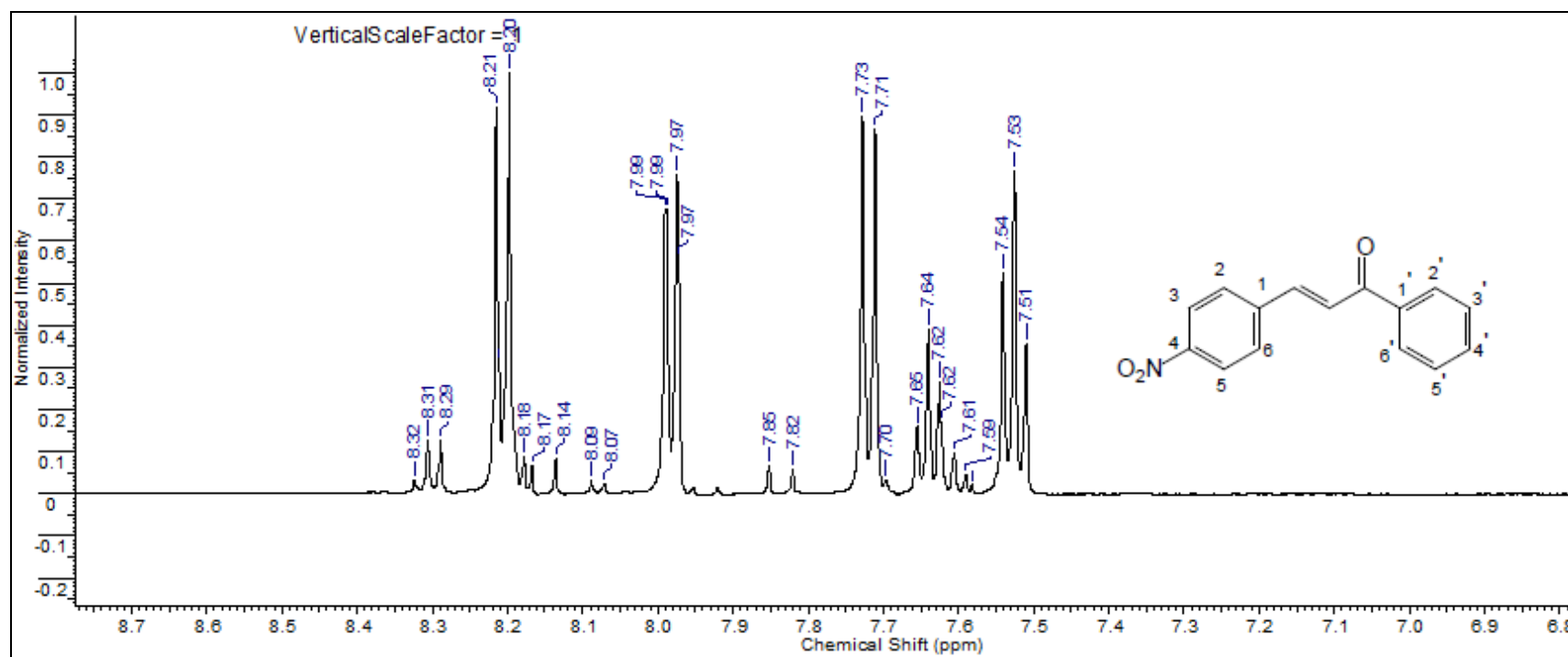


Figura 44. Picos característicos no espectro de RMN ^1H para a 4-nitro-chalcona.

O espectro de massas comprovou a existência de apenas um produto da reação, com alto grau de pureza: a 4-nitro-chalcona, como mostra a Figura 45 abaixo. Foram identificados picos de m/z para os adutos da chalcona com H^+ , chalcona com Na^+ e chalcona com K^+ , os quais são íons comumente presentes na análise por eletrospray no modo positivo. A Figura 46 identifica no cromatograma os picos correspondentes aos reagentes e produto da reação, e ainda comprova, por espectrometria de massas, que o pico 1, inicialmente não identificado, se trata do aduto da 4-nitrochalcona com o íon K^+ .

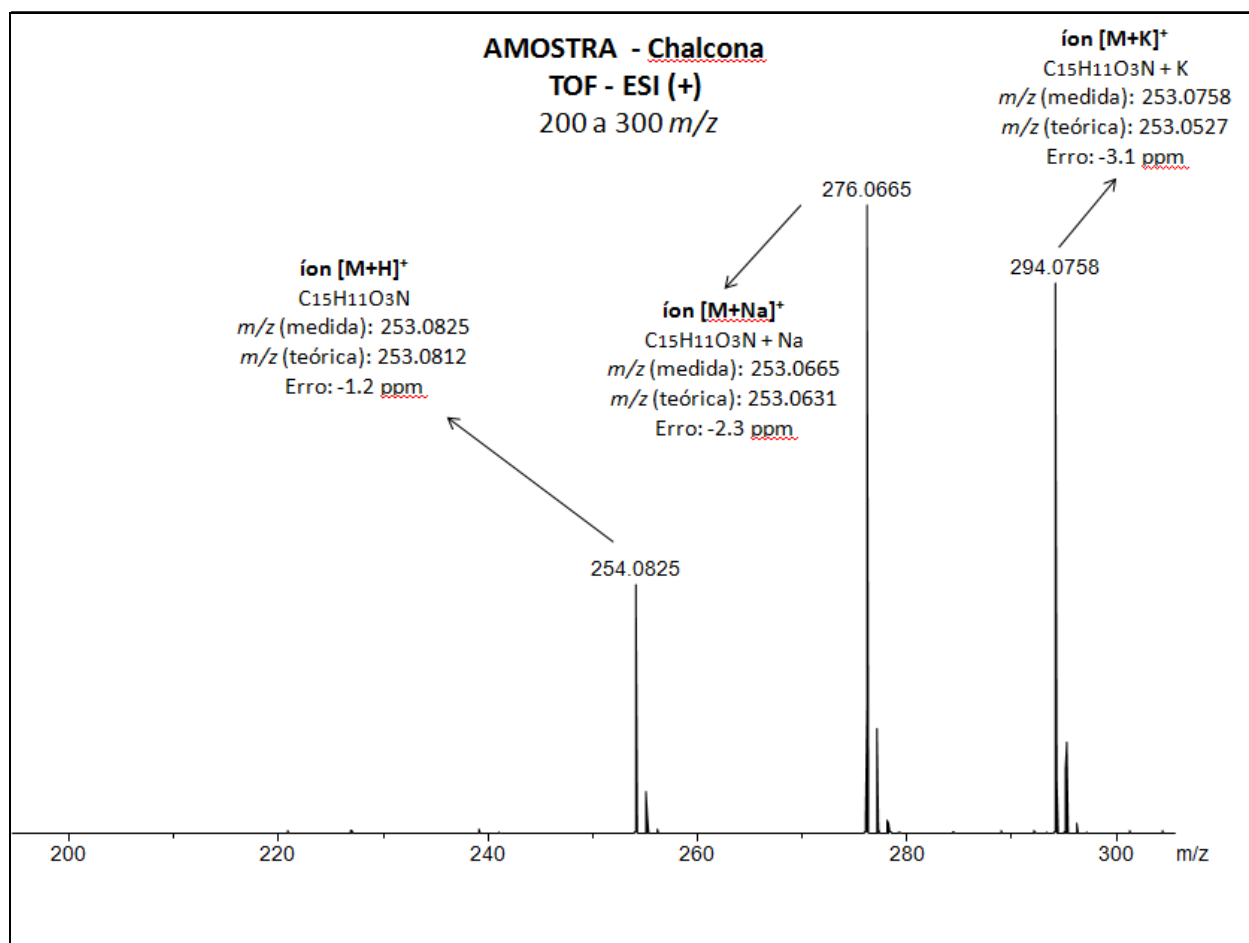


Figura 45. Espectro de massas da 4-nitro-chalcona.

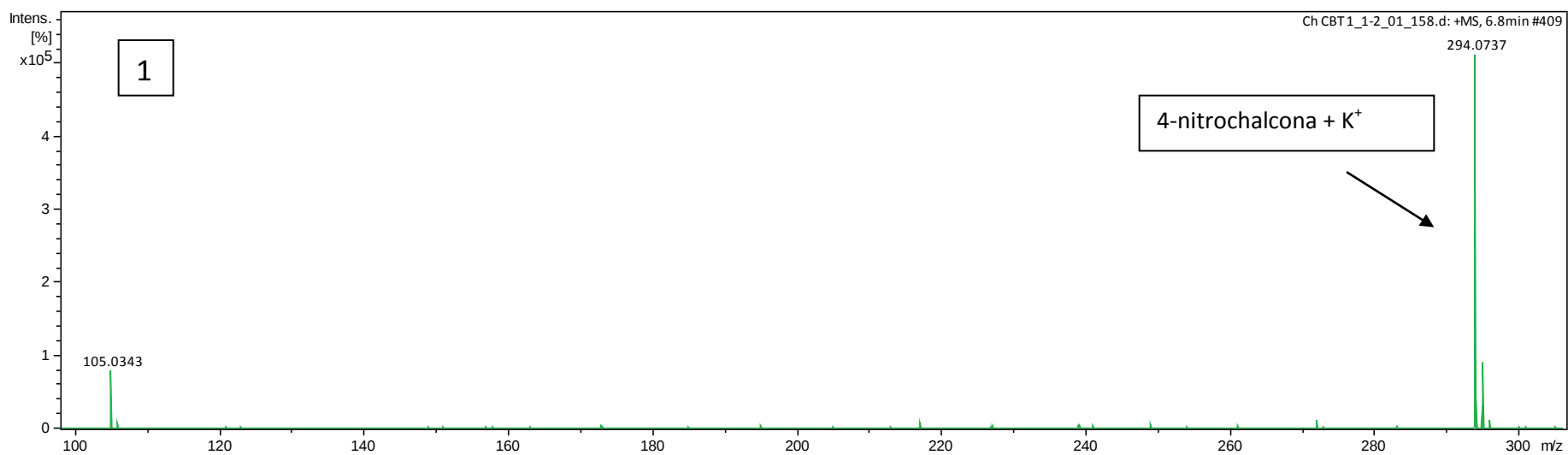
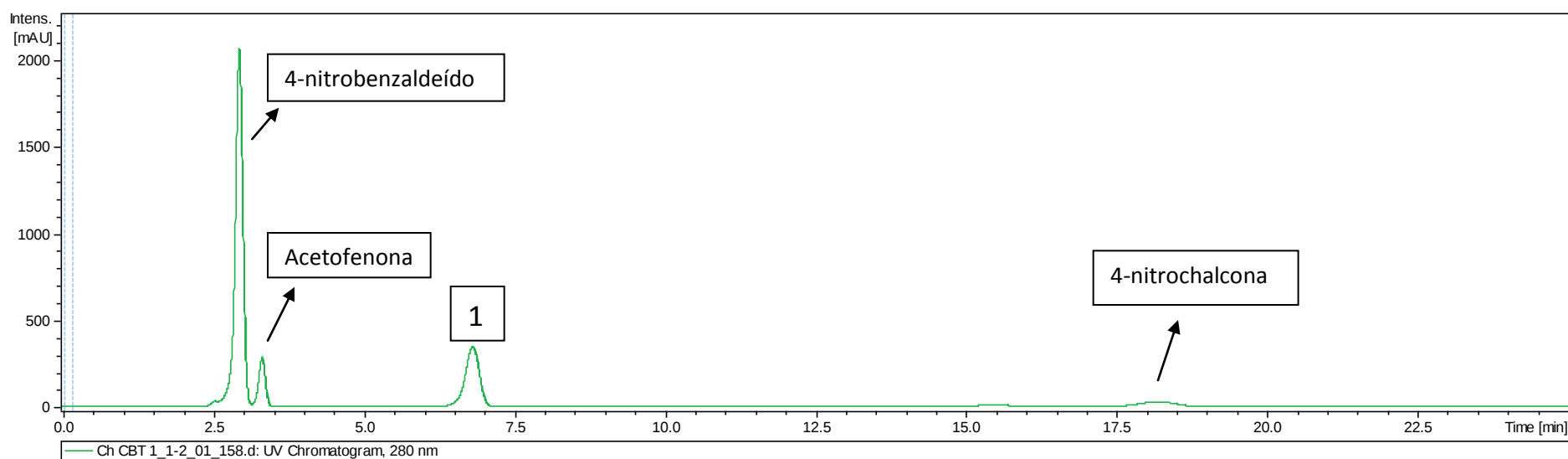


Figura 46. Elucidação do pico cromatográfico desconhecido (1) por espectrometria de massas.

5. CONCLUSÕES

Por meio dos testes catalíticos, corroborou-se o efeito promotor do cério impregnado ao catalisador, por proporcionar um aumento da basicidade, confirmada pela análise de TPD-CO₂. A conversão mais alta entre os catalisadores de óxido de magnésio reidratados, no entanto, foi obtida para aquele não impregnado com cério, possivelmente porque a impregnação de cério diminuiu o diâmetro de poro, afetando a reação catalítica, como mostram os resultados de análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e imagens de MEV. A presença de cério não aumentou a conversão de forma significativa para os catalisadores de óxido de magnésio sintetizados via tratamento hidrotérmico, que foi o método menos eficiente de síntese, pois resultou em áreas superficiais específicas muito baixas e consequentemente, conversões baixas. Não é possível verificar uma variação significativa de conversão após a impregnação com cério para os óxidos de lantânio, titânio e nióbio.

O teste de velocidade de agitação realizado para o catalisador de Cs-MgO (R) demonstrou que a influência desta variável na faixa de valores testados não foi significativa, permanecendo em torno de 3,5%, e, portanto, no que diz respeito a limitações de transferência de massa, a agitação de 620 rpm utilizada foi satisfatória.

Entre os carvões, o melhor catalisador foi o de babaçu tratado com NaOH, devido à alta área superficial específica e elevada basicidade. A conversão para este catalisador foi a maior entre todos os materiais, 92,38% em 24 horas. A curva cinética obtida para o CBT demonstrou que a conversão aumenta com o tempo de reação, e que em 7 horas de reação já atinge 49,78%. No teste de reuso do babaçu tratado houve uma inativação parcial do catalisador, já que a secagem em estufa a 120 °C por 24 horas não remove o 4-nitro-benzaldeído e a chalcona, que permaneceram no interior dos poros do catalisador, o qual alcançou conversão de 45,52% na segunda aplicação. Isto ocorre já que os pontos de ebulição do 4-nitro-benzaldeído e da chalcona são 300 e 399,2 °C, respectivamente, e mesmo em pequenas quantidades são capazes de bloquear microporos, comprometendo o processo catalítico. Apesar disso, carvões ativados são materiais promissores para a síntese de chalconas e seu reuso pode ser aperfeiçoado em estudos futuros.

6. BIBLIOGRAFIA

Abelló S., Medina, F., Tichit, D., Pérez-Ramírez, J., Cesteros, Y., Salagre, P., Sueiras, J. E. Nanoplatelet-based reconstructed hydrotalcites: towards more efficient solid base catalysts in aldol condensations. *Chem. Commun.* 2005; 1453–1455.

Alcantara, A. R., Marinas, J. M., Sinisterra, J.V. Synthesis of 2'-hydroxychalcones and related compounds in interfacial solid-liquid conditions. *Tetrahedron Lett.* 1987; 28(14): 1515–1518.

Alves da Silva, V. Estudo da síntese da chalcona 1(4'-N-fenil-sulfonilamidafenil)-3-(4-metilfenil)-2E-propen-1-ona. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Dissertação de Mestrado, 2008.

Bernardes, A. Avaliação da atividade mutagênica e antimutagênica da chalcona (*E*)-3-(4-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Dissertação de Mestrado, 2012.

Bhagat, S., Sharma, R., Sawant, D. M., Sharma, L., Chakraborti, A. K. LiOH·H₂O as a novel dual activation catalyst for highly efficient and easy synthesis of 1,3-diaryl-2-propenones by Claisen–Schmidt condensation under mild conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006; 244: 20–24.

Bitencourt, H. R., Santos, L. S., Souza Filho, A. P. S. Atividade alelopática de chalcona sintética, de seus precursores e de cetonas e aldeídos relacionados. *Planta Daninha* 2007; 25 (4): 747-753.

Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment. *Carbon* 2002; 40: 145-149.

Cabrera, M., Simoens, M., Falchi, G., Lavaggi, M. L., Piro, O. E., Castellano, E. E., Vidal, A., Azqueta, A., Monge, A., de Ceráin, A. L., Sagrera, G., Seoane, G., Cerecetto, H., González, M. Synthetic chalcones, flavanones, and flavones as antitumoral agents: Biological evaluation and structure–activity relationships. *Bioorg. Med. Chem.* 2007; 15: 3356–3367.

Campos Buzzi, F. de. Síntese de Novas Moléculas com Potencial Terapêutico: Imidas Cíclicas, Chalconas e Compostos Relacionados. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Tese de Doutorado, 2007.

Cardoso, D., Jordão, M. H., Machado, F. 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, Programa Iberoamericano de Ciencia

y Tecnologia para el Desarrollo. São Carlos: CYTED, Sub Programa V: Catálisis y Adsorbentes, Universidade Federal de São Carlos; 2001.

Chen, M., Zhai, L., Christensen, S. B., Theander, T. G., Kharazmi, A. Inhibition of Fumarate Reductase in *Leishmania major* and *L. donovani* by Chalcones. Antimicrob. Agents Chemotherapy 2001; 45: 2023–2029.

Chiang, H. L., Huang, C. P., Chiang, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. Chemosphere 2002; 47: 257-265.

Chintareddy, V. R. *et al.* New Nanocrystals Research from Indian Institute of Chemical Technology Outlined. Science Letter 2011; 7: 1373.

Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. 2^a Edição. Weinheim: WILEY-VCH; 2007.

Choudary, B. M., Mulukutla, R. S., Klabunde, K. J. Benzylolation of Aromatic Compounds with Different Crystallites of MgO. J. Am. Chem. Soc. 2003; 125: 2020-2021.

Choy, K. K. H.; McKay, G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. Chemosphere 2005; 60: 1141-1150.

Claudino, A. Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2003.

Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Primo, J. Base Catalysis for Fine Chemicals Production: Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest. J. Catal. 1995; 151: 60–66.

Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Velty A. Designing the adequate base solid catalyst with Lewis or Bronsted basic sites or with acid–base pairs. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2002; 182–183: 327–342.

Cortes-Concepcion, J. A., Patcas, F., Amiridis, M. D. Effect of Li on the catalytic activity of MgO for the synthesis of flavanone. Appl. Catal. A: General 2010; 386(1): 1-8.

De Vincenzo, R., Ferlini, C., Distefano, M., Gaggini, C., Riva, A., Bombardelli, E., Morazzoni, P., Valenti, P., Belluti, F., Ranelletti, F. O., Mancuso, S., Scambia, G. *In vitro* evaluation of newly developed chalcone analogues in human cancer cells. Cancer Chem. Pharmacol. 2000; 46: 305-312.

Devan, R. S., Patil, R. A., Lin, J-H., Ma, Y-R. One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Functional Material* 2012; 22, 3326-3370.

Dominguez, J. N., Charris, J. E., Lobo, G., Dominguez, N. G., Moreno, M. M., Riggione, F., Sanchez, E., Olson, J., Rosenthal, P. J. Synthesis of quinoliny chalcones and evaluation of their antimalarial activity. *Eur. J. Med. Chem.* 2001; 36: 555–560.

Dong, F., Jian, C., Zhenghao, F., Kai, G., Zuliang, L. Synthesis of chalcones via Claisen–Schmidt condensation reaction catalyzed by acyclic acidic ionic liquids. *Catalysis Communications* 2008; 9:1924–1927.

Figueiredo, J. L., Ramôa Ribeiro, F. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 1989.

French, D., Schifano, P., Cortés-Concepción, J., Hargrove-Leak, S. Li–Al layered double hydroxides as catalysts for the synthesis of flavanone. *Catalysis Communications* 2010; 12: 92–94.

Ganguly, A., Trinh, P., Ramanujachary, K. V., Ahmad, T., Mugweru, A., Ganguli, A. K. Reverse micellar based synthesis of ultrafine MgO nanoparticles (8–10 nm): Characterization and catalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 2011; 353: 137–142.

Gassul, E.I. *et al.* A theoretical and experimental study of the formation mechanism of 4-X-chalcones by the Claisen–Schmidt reaction. *Journal of Molecular Structure* 2000; 503 (3): 131-144.

Gradeff, P. S., US Patent, 1974, 3840601; AN 1975:43622.

Gregg, S. I., Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area And Porosity*. 2ª edição. Nova Iorque: Academy Press Inc.; 1982.

Guida, A., Lhouty, M. H., Tichit, D., Figueras, F., Geneste, P. Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone. *Appl. Catal. A: General* 1997; 164: 251–264.

Herencia, F., Ferrandiz, M. L., Ubeda, A., Guillén, I., Dominguez, J. N., Charris, J. E., Lobo, G. M., Alcaraz, M. J. Novel anti-inflammatory chalcone derivatives inhibit the induction of nitric oxide synthase and cyclooxygenase-2 in mouse peritoneal macrophages. *FEBS Lett.* 1999; 453(1-2): 129–134.

Hsieh, H. K., Tsao, L. T., Lin, C. N. Synthesis and anti-inflammatory effect of chalcones. J. Pharm. Pharmacol 2000; 52: 163-170.

Hu, J. C., Zhu, K. K., Chen, L. F., Kübel, C., Richards, R. MgO(111) Nanosheets with Unusual Surface Activity. J. Phys. Chem. C 2007; 111(32): 12038-12044.

Kania, N., Gokulakrishnan, N., Léger, B. Fourmentin, S., Monflier, E., Ponchel, A. Scope and limitation of activated carbons in aqueous organometallic catalysis. Journal of Catalysis 2011; 278(2): 208-218.

Kantam, M. L., Choudary, B. M., Reddy, C. V., Rao, K. K., Figueras, F. Aldol and Knoevenagel condensations catalysed by modified Mg-Al hydrotalcite: A solid base as catalyst useful in synthetic organic chemistry. Chem. Commun. 1998; 1033-1034.

Kim, Y-N., Lee, Y-C., Choi, M. Complete degradation of perchlorate using Pd/N-doped activated carbon with adsorption/catalysis bifunctional roles. Carbon 2013; 65: 315-323.

Kuś, S., Otremba, M., Taniewski, M. The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂ and Nb₂O₅. Fuel 2003; 82 (11): 1331–1338.

Lacombe, S., Geantet, C., Mirodatos, C. Oxidative Coupling of Methane over Lanthana Catalysts: I. Identification and Role of Specific Active-Sites. J Catal. 1995; 151(2): 439-452.

Lahtchev, K. L. *et al.* Antifungal activity of chalcones: A mechanistic study using various yeast strains. European Journal of Medicinal Chemistry 2008; 43 (10): 2220-2228.

Lawrence, N. J. *et al.* Effects of α -substitutions on structure and biological activity of anticancer chalcones. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 2006; 16: 5844-5848.

Li, Y., Shen, W. J. Morphology-dependent nanocatalysis on metal oxides. Science China: Chem. 2012; 55(12): 2485-2496.

Lichtenberger, J., H-L, S.C., Amiridis, M. D. In situ FTIR study of the adsorption and reaction of 2_-hydroxyacetophenone and benzaldehyde on MgO. Journal of Catalysis 2006; 238: 165–176.

Liu, M., Wilairat, P., Go, M-L. Antimalarial Alkoxyated and Hydroxylated Chalcones: Structure–Activity Relationship Analysis. J. Med. Chem. 2001; 44(25): 4443-4452.

Liu, Y-T., Sun, X-M., Yin, D-W., Yuan, F.. Syntheses and biological activity of chalcones-imidazole Derivatives. *Res Chem Intermed* 2013; 39:1037–1048.

Mallikarjun, K. G. Antiviral activity of substituted chalcones and their respective Cu (ii), Ni (ii) and Zn (ii) complexes. *Journal of Chemistry* 2004; 2 (1): 58-61.

Mattos, M. C.; Marzorati, L. Michael addition. Mechanistic aspects Aspectos mecanísticos da adição de Michael. *Quimica Nova* 1999; 22(5): 710-714.

Mokale, S. N., Dube, P. N., Bhavale, S. A., Sayed, I., Begum, A., Nevase, M. C., Shelke, V. R., Majaheed, A. Synthesis, in-vitro screening, and docking analysis of novel pyrrolidine and piperidine-substituted ethoxy chalcone as anticancer agentes. *Med. Chem. Res.* 2015; 24:1842–1856.

Modzelewska, A.; Pettit, C.; Achanta, G.; Davidson, N. E.; Huang,P.; Khan, S. R. Anticancer activities of novel chalcone and bis-clacone derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 2006; 14: 3491-3495.

Mu, Q. Y., Wang, Y. D. Synthesis, characterization, shape-preserved transformation, and optical properties of $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, and La_2O_3 nanorods. *J Alloys Compd* 2011; 509(2): 396-401.

Murphy, P.A., Song, T., Buseman, G., Barua, K. Isoflavones in soy-based infant formulas. *Journal of Agricultural and Food* 1997; 45: 4635–4638.

Narender, T., Shweta, Tanvir, K., Rao, M. S., Srivastava, K., Puri, S. K. Prenylated chalcones isolated from *Crotalaria* genus inhibits *in vitro* growth of the human malaria parasite *Plasmodium falciparum*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2005; 10: 2453-2455.

Nielsen, S. F., Christensen, S. B., Cruciani, G., Kharazmi, A., Liljefors, T. Antileishmanial chalcones: statistical design, synthesis, and three-dimensional quantitative structure-activity relationship analysis. *J. Med. Chem.* 1998; 41(24): 4819-4832.

Nowakowska, Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2007; 42: 125-137.

Oh, K. D., Morikawa, H., Iwai, S., Aoki, H. The cristal structure of magnesite. *American Mineralogist* 1973; 58: 1029-1033.

Ozdemir, Z.; Kandilci, H. B.; Gumusel, B.; Calis, U.; Bilgin, A. A. Synthesis and studies on antidepressant and anticonvulsant activities of some 3-(2-furyl)-pyrazoline derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2006; 42: 373-379.

Pal, P., Pahari, S. K., Sinhamahapatra, A., Giri, A. K., Bajaj H. C., Panda, A. B. Porous cesium impregnated MgO (Cs–MgO) nanoflakes with excellent catalytic activity for highly selective rapid synthesis of flavanone. *RSC Advances* 2013; 3: 2802-2811.

Patzke, G. R., Zhou, Y., Kontic, R., Conrad, F. Oxide Nanomaterials: Synthetic Developments, Mechanistic Studies, and Technological Innovations. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011; 50(4): 826-859.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*, 4ª Edição. São Paulo: Cengage Learning; 2012.

Pérez, C. N. Condensação aldólica de citral com acetona sobre catalisadores sólidos básicos, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

Pérez, C. N., Pérez, C. A., Henriques, C. A., Monteiro, J. L. F. Hydrotalcites as precursors for Mg,Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone. *Applied catalysis A: General* 2004; 272: 229-240.

Pérez, C. N., Henriques, C. A., Antunes, O. A. C., Monteiro, J. L. F. Effect of acetone/citral molar ratio and reaction conditions in the aldol condensation of citral with acetone catalyzed by a Mg,Al-mixed oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005; 223: 83-90.

Philipp, R., Fujimoto, K. FTIR spectroscopic study of carbon dioxide adsorption/desorption on magnesia/calcium oxide catalysts. *J. Phys. Chem.* 1992; 96(22): 9035-9038.

Pingaew, R., Saekee, A., Mandi, P., Nantasenamat, C., Prachayasittikul, S., Ruchirawat, S., Prachayasittikul, V.. Synthesis, biological evaluation and molecular docking of novel chalcone-coumarin hybrids as anticancer and antimalarial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2014; 85: 65-76.

Rafiee, E., Rahimi, F. A green approach to the synthesis of chalcones via Claisen-Schmidt condensation reaction using cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as a reusable nanocatalyst. *Monatsh Chem.* 2013; 144: 361–367.

Rao, K. K., Gravelle, M., Valente, J. S., Figueras F. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions. *J. Catal.* 1998; 173: 115-121.

Reddy, M.V. Bhaskar *et al.* Design, synthesis, and biological evaluation of Mannich bases of heterocyclic chalcone analogs as cytotoxic agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 2008; 16: 7358-7370.

Riadi, Y., Mamouni, R., Abrouki, Y., El Haddad, M., Saffaj, N., El Antri, S., Routier, S., Guillaumet, G., Lazar, S. Animal Bone Meal (ABM): A Novel Natural Catalyst for Thia-Michael Addition. *Lett Org Chem.* 2010a; 7(3): 269-271.

Riadi, Y., Mamouni, R., Azzalou, R., Boulahjar R., Abrouki, Y., El Haddad, M., Routier, S., Guillaumet, G., Lazar, S. Animal bone meal as an efficient catalyst for crossed-aldol condensation. *Tetrahedron Lett.* 2010b; 51(51): 6715-6717.

Riadi, Y., Mamouni, R., Azzalou, R., El Haddad, M., Routier, S., Guillaumet, G., Lazar, S. An efficient and reusable heterogeneous catalyst Animal Bone Meal for facile synthesis of benzimidazoles, benzoxazoles, and benzothiazoles. *Tetrahedron Letters* 2011; 52(27): 3492-3495.

Riadi, Y., Abrouki, Y., Mamouni, R., El Haddad, M., Routier, S., Guillaumet, G., Lazar, S. New eco-friendly animal bone meal catalysts for preparation of chalcones and aza-Michael adducts. *Chemistry Central Journal* 2012; 6: 60.

Rocha, W. D.; Luz, J. A. M., Lena, J. C., Bruña-Romero, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. *Rem: Rev. Esc. Minas* 2006; 59 (4).

Rojas, J., Dominguez, J. N., Charris, J. E., Lobo, G., Paya, M., Ferrandiz, M. L. Synthesis and inhibitory activity of dimethylamino-chalcone derivatives on the induction of nitric oxide synthase. *Eur. J. Med. Chem.* 2002; 37(8): 699-705.

Schijlen, E. G. W. M., Ric de Vos, C. H., Martens, S., Jonker, H. H., Rosin, F. M., Molthoff, J. W., Tikunov, Y. M., Angenent, G. C., Van Tunen, A. J., Bovy, A. G. RNA Interference Silencing of Chalcone Synthase, the First Step in the Flavonoid Biosynthesis Pathway, Leads to Parthenocarpic Tomato Fruits. *Plant Physiol.* 2007; 144(3): 1520–1530.

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

Sebti, S., Saber, A., Rhihil, A., Nazih, R., Tahir, R. Claisen–Schmidt condensation catalysis by natural phosphate. *Appl. Catal. A: General* 2001a; 206: 217–220.

Sebti, S., Solhy, A., Tahir, R., Smahi, A. Modified hydroxyapatite with sodium nitrate: an efficient new solid catalyst for the Claisen–Schmidt condensation. *Appl. Catal. A: General* 2002b; 235: 273–281.

Sebti, S., Solhy, A., Tahir, R., Smahi, A., Boulaajaj, S., Mayoral, J. A., Garcia, J. I., Fraile, J. M., Kossir, A., Oumimoun, H. Application of natural phosphate modified with sodium nitrate in the synthesis of chalcones: a soft and clean method. *J. Catalysis* 2003; 213: 1–6.

Sebti, S., Tahir, R., Nazih, R., Boulaajaj, S. Comparison of different Lewis acid supported on hydroxyapatite as new catalysts of Friedel–Crafts alkylation. *Appl. Catal. A: General* 2001b; 218: 25–30.

Sebti, S., Tahir, R., Nazih, R., Saber, A., Boulaajaj, S. Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent. *Appl. Catal. A: General* 2002a; 228: 155–159.

Selvamani T., Sinhamahapatra, A., Bhattacharjya, D., Mukhopadhyay, I. Rectangular MgO microsheets with strong catalytic activity. *Materials Chemistry and Physics* 2011; 129: 853–861.

Silva Fonseca, P. da. Síntese e Caracterização de Chalconas e Dichalconas contendo unidades 1,2,3-triazólicas, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, Julho de 2012.

Skoog, D. A., Holler, F. J. e Crouch, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª Edição. Porto Alegre: Bookman – Editora Oficial da Sociedade Brasileira de Química; 2009.

Skoog, D. A., Holler, F. J. e Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª Edição. Porto Alegre: Bookman – Editora Oficial da Sociedade Brasileira de Química; 2002.

Solhy, A., Tahir, R., Sebti, S., Skouta, R., Bousmina, M., Zahouily, M., Larzek, M. Efficient synthesis of chalcone derivatives catalyzed by re-usable hydroxyapatite. *Applied Catalysis A: General* 2010; 374: 189–193.

Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B. *Química Orgânica 1*, tradução Robson Mendes Matos, volume I, 8ª Edição. Rio de Janeiro-RJ: LTC Editora Ltda; 2001: 54-82, 294-295, 512-513.

Sultan, A., Raza, A. R., Abbas, M., Khan, K. M., Tahir, M. N., Saari, N. Evaluation of Silica-H₂SO₄ as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Chalcones. *Molecules* 2013; 18: 10081-10094.

Sutradhar, N., Sinhamahapatra, A., Pahari, S. K., Pal, P., Bajaj, H. C., Mukhopadhyay, I., Panda, A. B. Controlled Synthesis of Different Morphologies of MgO and Their Use as Solid Base Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* 2011; 115: 12308–12316.

Teramura, K., Tanaka, T., Ishikawa, H., Kohno, Y., Funabiki, T. Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO in the Presence of H₂ or CH₄ as a Reductant over MgO. *J. Phys. Chem. B* 2004; 108: 346-354.

Tichit D., Lhouty, M. A., Guida, A., Chiche, B. H., Figueras, F., Auroux, A., Bartalini, D., Garrone, E. Textural properties and catalytic activity of hydrotalcites. *J. Catal.* 1995; 151: 50-59.

Tomas-Barberan, F. A., Clifford, M. N. Flavonones, chalcones and dihydrochalcones – nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2000; 80: 1073-1080.

Tsukiyama, R-I. *et al.* Antibacterial Activity of Licochalcone A against Spore-Forming Bacteria. *American Society for Microbiology* 2002; 46 (5): 1226-1230.

Varma R. S., Kabalka G. W., Evans L. T., Pagni R. M. Aldol Condensations on Basic Alumina: The Facile Syntheses of Chalcones and Enones in a Solvent-Free Medium. *Synth. Commun* 1985; 15: 279-284.

Veloso, C. O., Pérez, C. N., Souza, B. M., Lima, E. C., Dias, A. G., Monteiro, J. L. F., Henriques, C. A. Condensation of glyceraldehyde acetonide with ethyl acetoacetate over Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008; 107: 23-30.

Vogel, A. I. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5^a Edição. Nova York: John Wiley & Sons; 1989: 1017.

Wang, F., Ta, N., Li, Y., Shen, W. La(OH)₃ and La₂O₂CO₃ nanorod catalysts for Claisen-Schmidt Condensation. *Chinese Journal of Catalysis* 2014; 35: 437–443.

Watanabe, M., Aizawa, Y., Iida T., Nishimura, R., Inomata, H. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid–base property determined by TPD measurement. *Applied Catalysis A: General* 2005; 295: 150–156.

White, W. B. Infrared Characterization of Water and Hydroxyl Ion in the Basic Magnesium Carbonate Minerals. *The American Mineralogist* 1971; 56: 46–53.

Won, S. J., Liu, C. T., Tsao, L. T. Synthetic chalcones as potential anti-inflammatory and cancer chemo preventive agents. *Eur. J. Med. Chem.* 2005; 40: 103-112.

Yamaguchi, K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., Kaneda, K., Creation of a Monomeric Ru Species on the Surface of Hydroxyapatite as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Aerobic Alcohol Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2000; 122: 7144–7145.

Zahouily, M., Abrouki, Y., Rayadh, A., sebti, S., Dhimane, H., David, M. Fluorapatite: efficient catalyst for the Michael addition. *Tetrahedron Lett.* 2003; 44: 2463–2465.

Zhao, W., Flerro, V., Zlotea, C., Aylon, E., Izquierdo, M., Latroche, M., Celzard, A., Zhao, W. (correspondence author). Activated carbons with appropriate micropore size distribution for hydrogen adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36(9): 5431-5434.

Zhu, K. K., Hu, J. C., Kübel, C., Richards, R. Efficient Preparation and Catalytic Activity of MgO(111) Nanosheets. *Angew Chem. Int. Ed.* 2006; 45: 7277-7281.

7. APÊNDICE

7.1. Apêndice A: UV-VIS

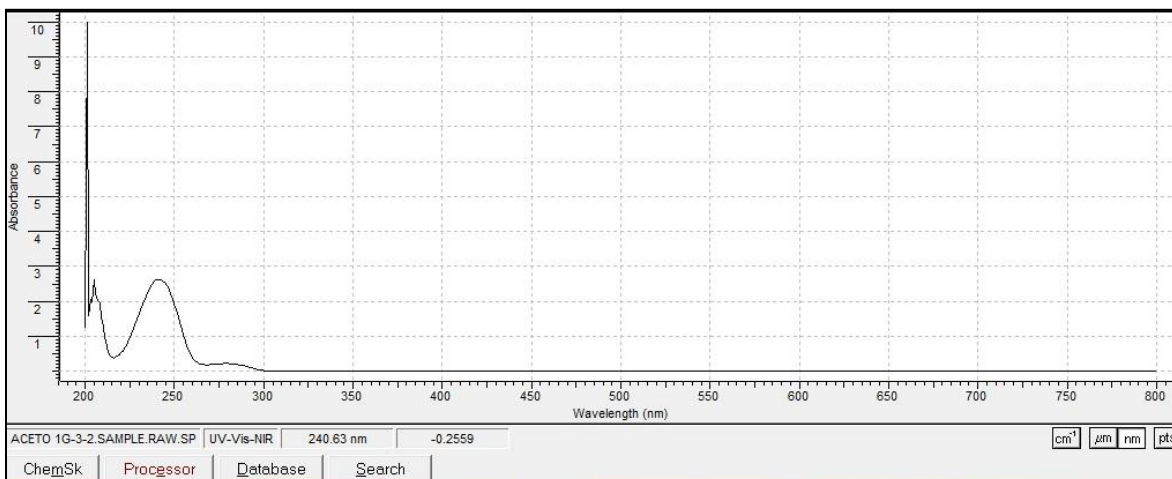


Figura 47. Espectro UV-VIS da Acetofenona.

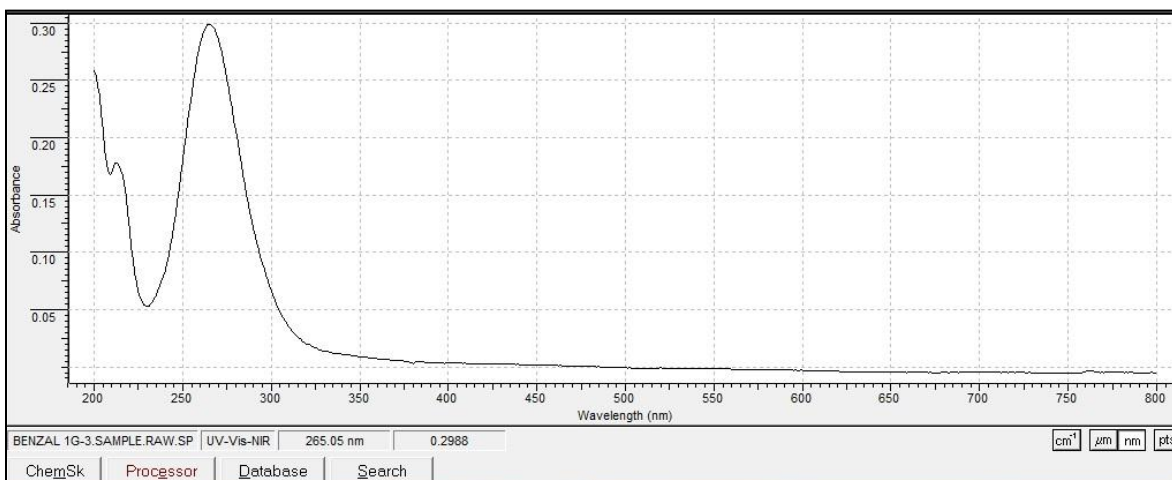


Figura 48. Espectro UV-VIS do 4-nitro-benzaldeído.

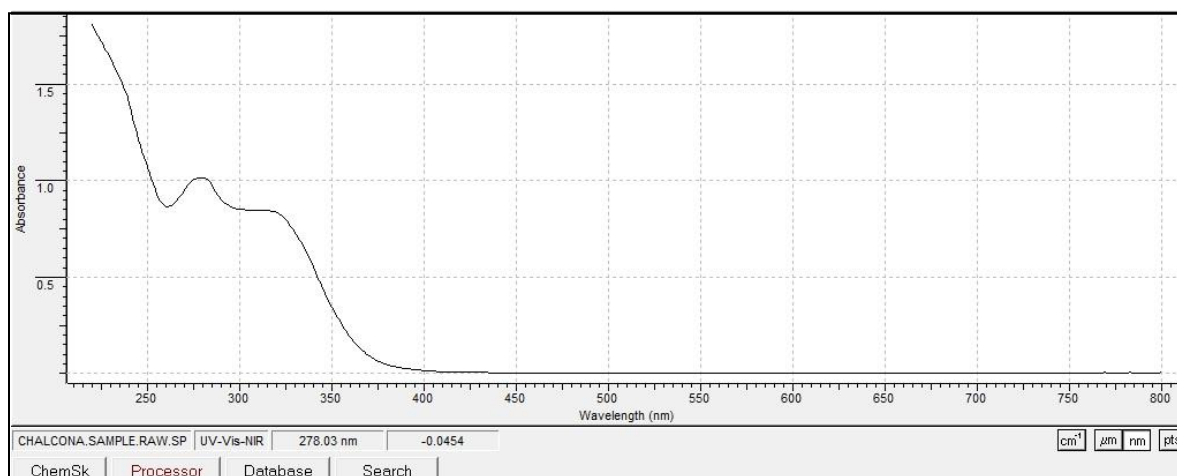


Figura 49. Espectro UV-VIS da 4-nitro-chalcona.

7.2. Apêndice B: Isotermas de Adsorção/dessorção de N₂

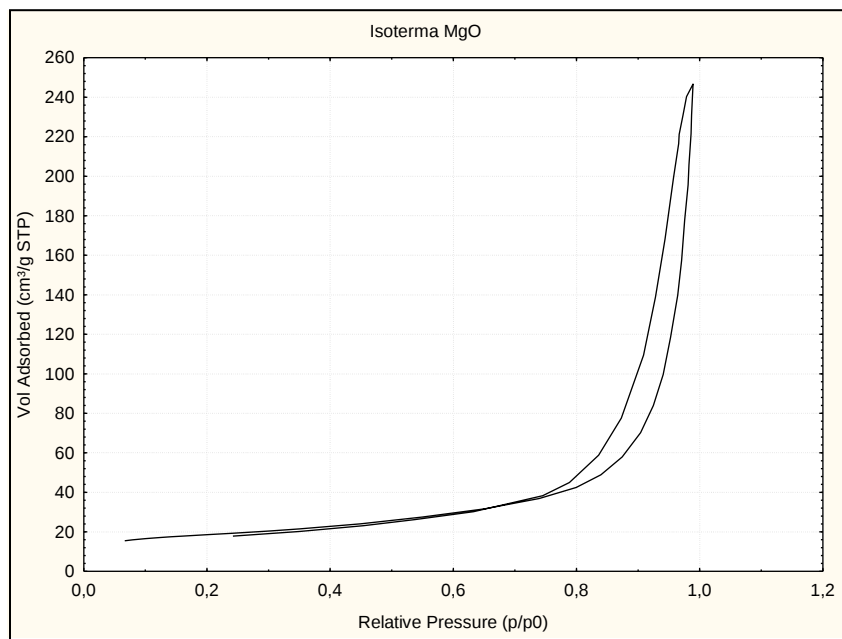


Figura 50. Isoterma de MgO (R).

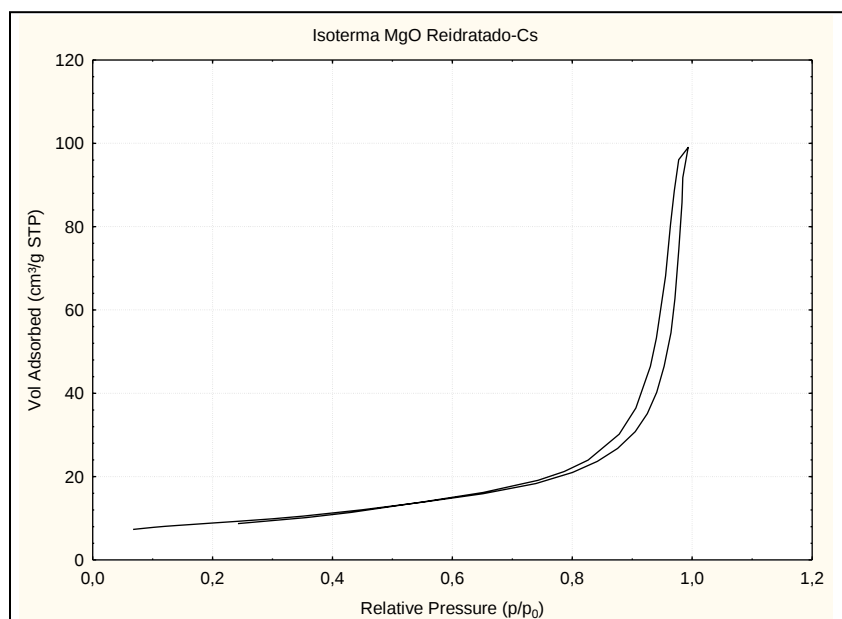


Figura 51. Isoterma de MgO-Cs não calcinado.

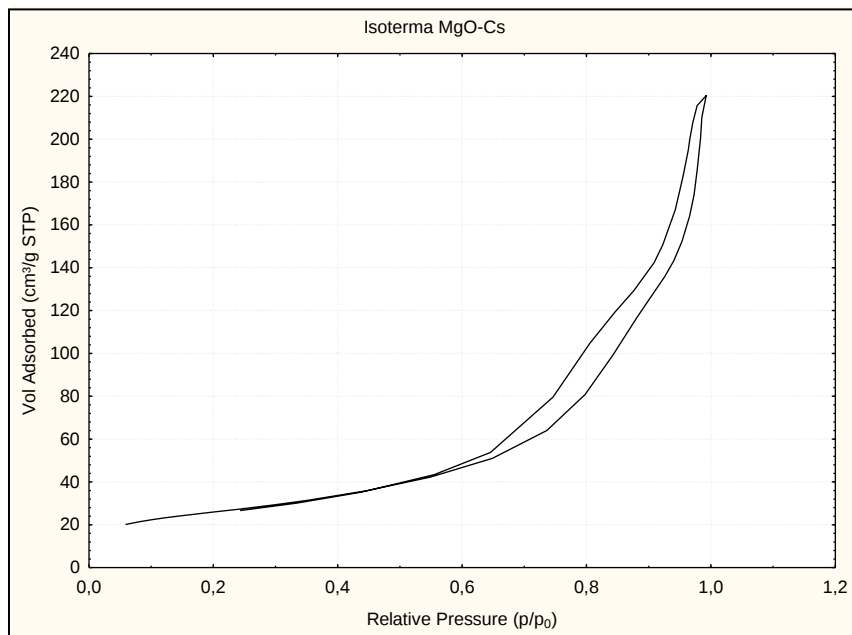


Figura 52. Isoterma de MgO-Cs (R).

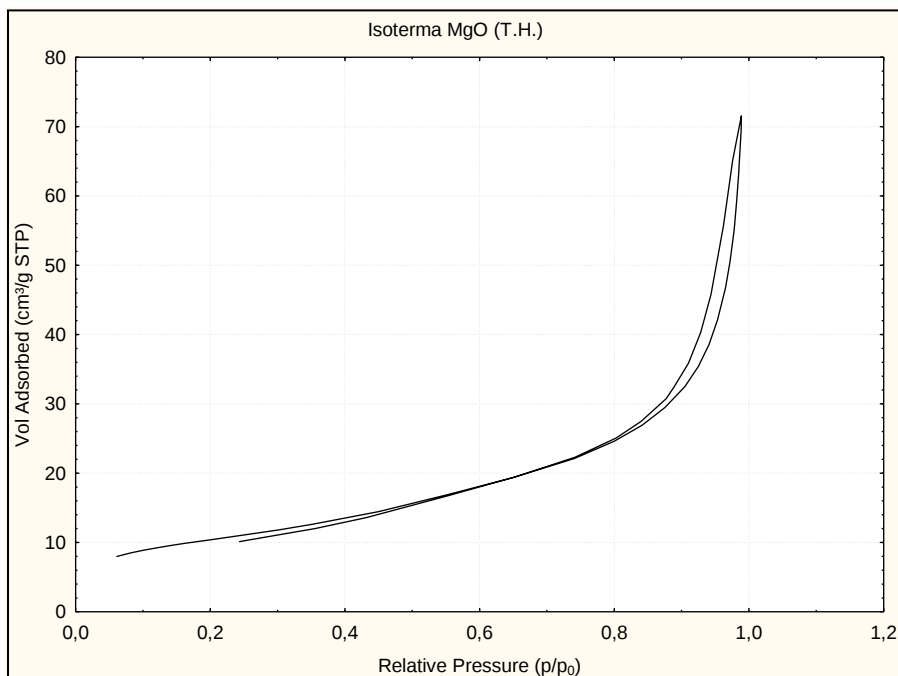


Figura 53. Isoterma de MgO (T.H.).

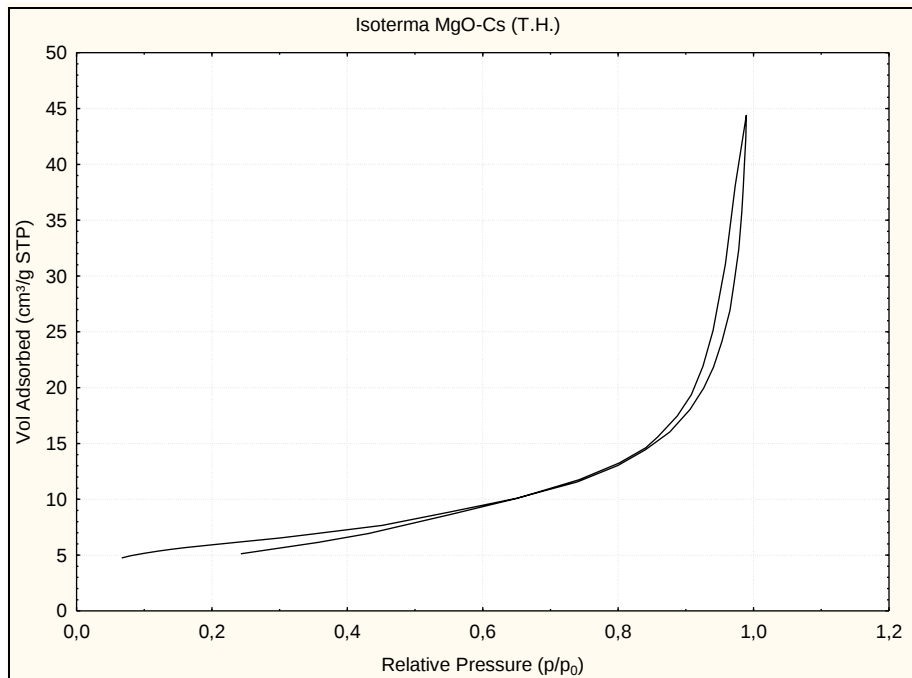


Figura 54. Isoterma MgO-Cs (T.H.)

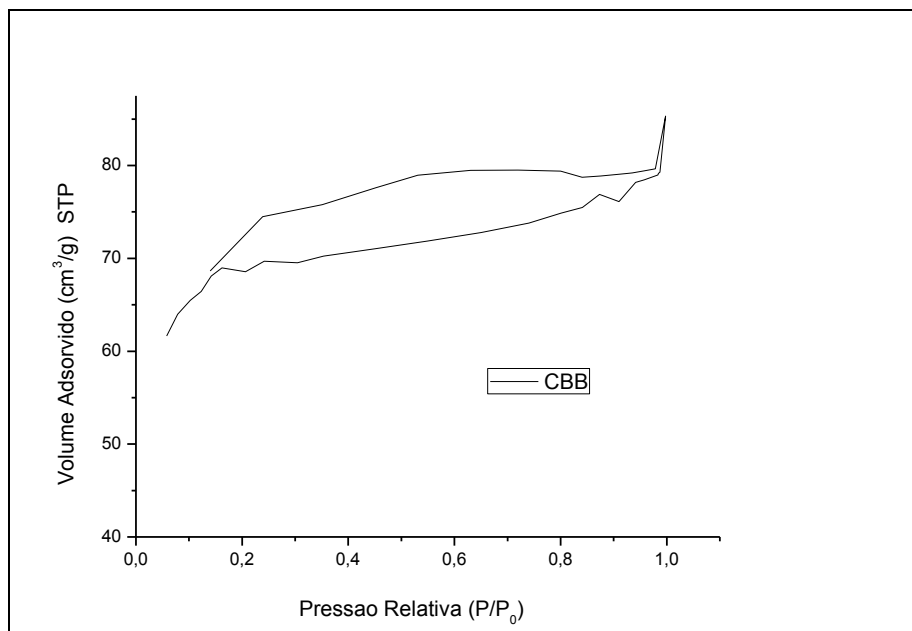


Figura 55. Isoterma CBB.

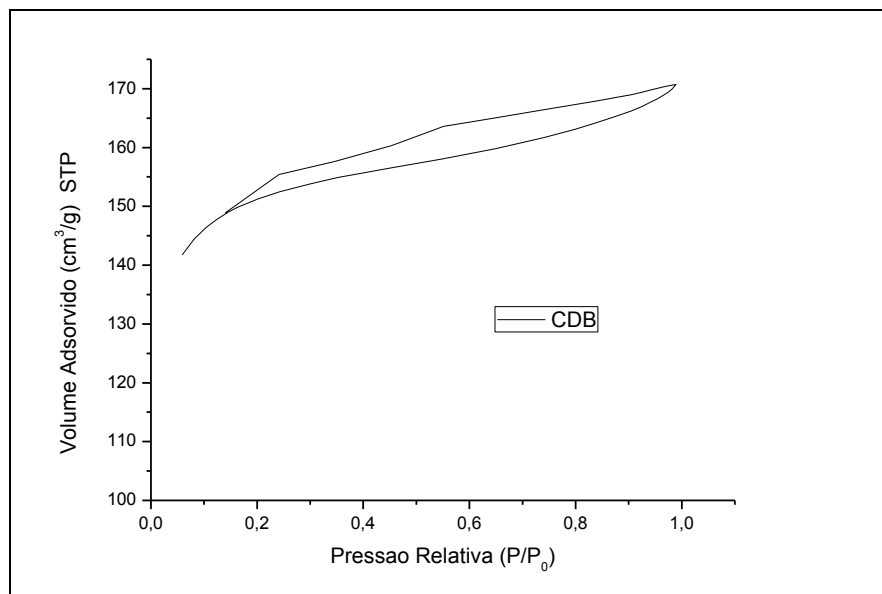


Figura 56. Isoterma CDB.

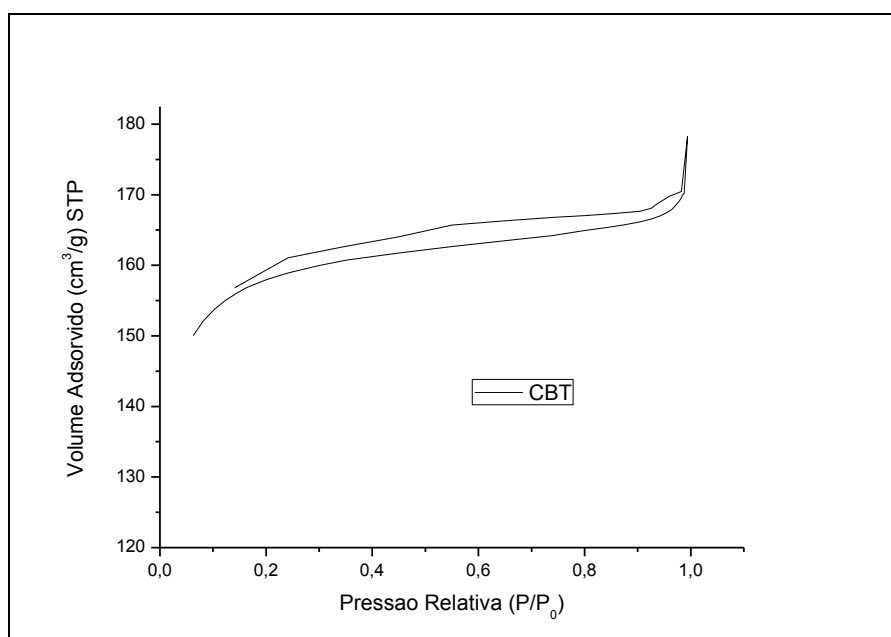


Figura 57. Isoterma CBT.

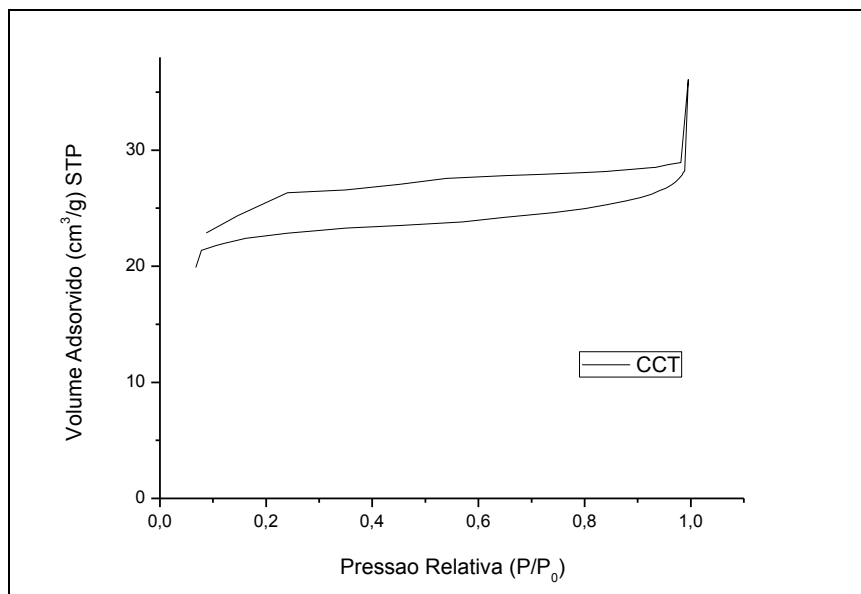


Figura 58. Isoterma CCT.

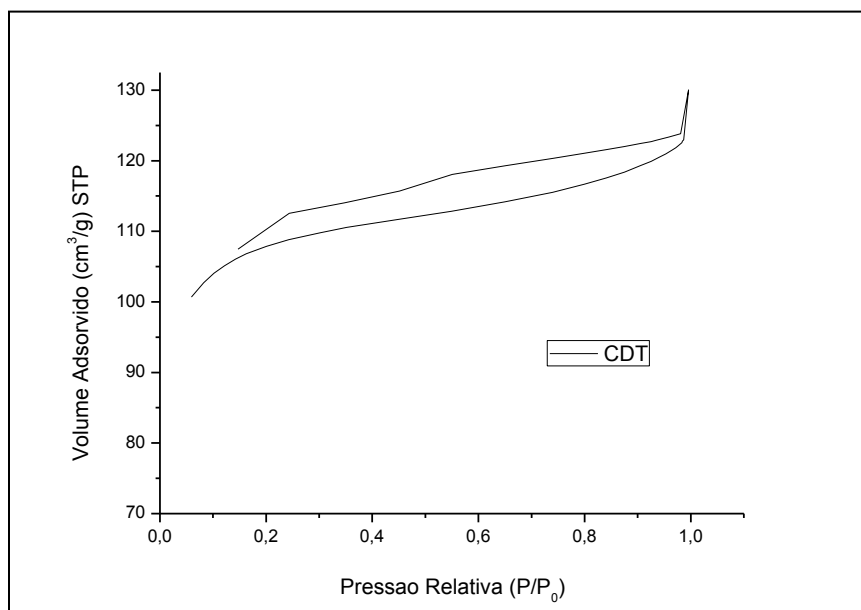


Figura 59. Isoterma CDT.

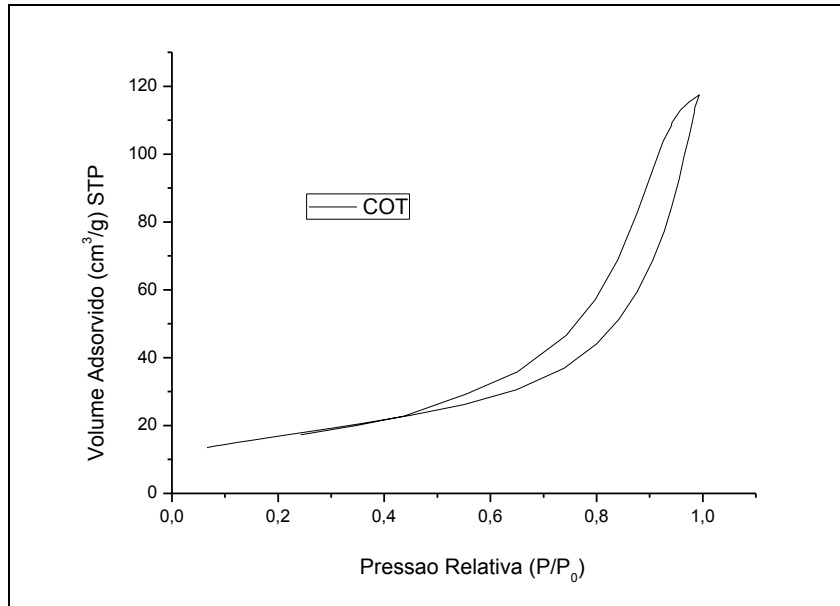


Figura 60. Isotherma COT.

7.3. Apêndice C: TG/DTA

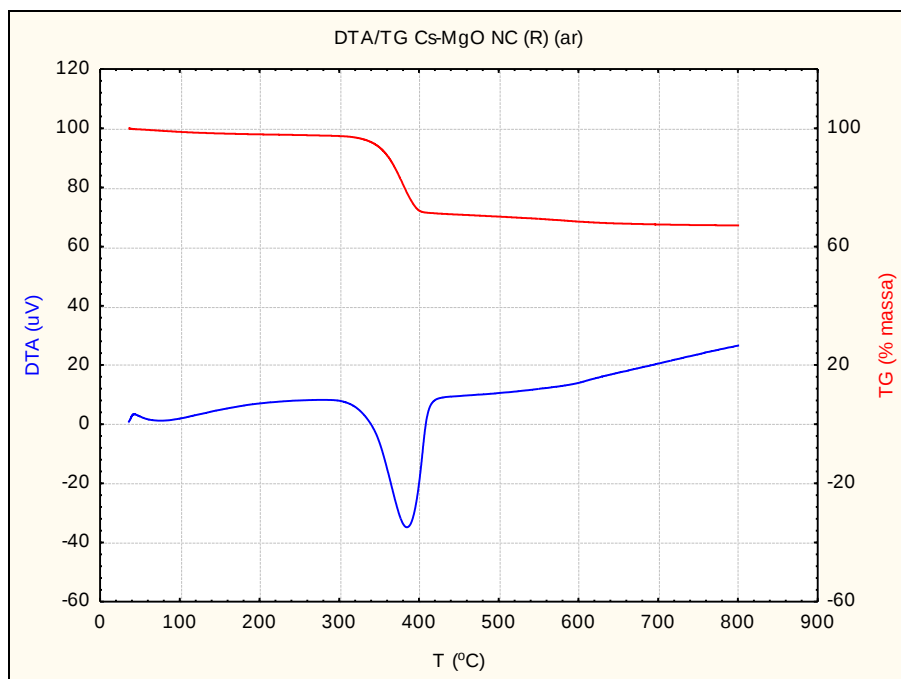


Figura 61. Perfis de TG e DTA de amostra de Cs-MgO NC (R) em atmosfera de ar.

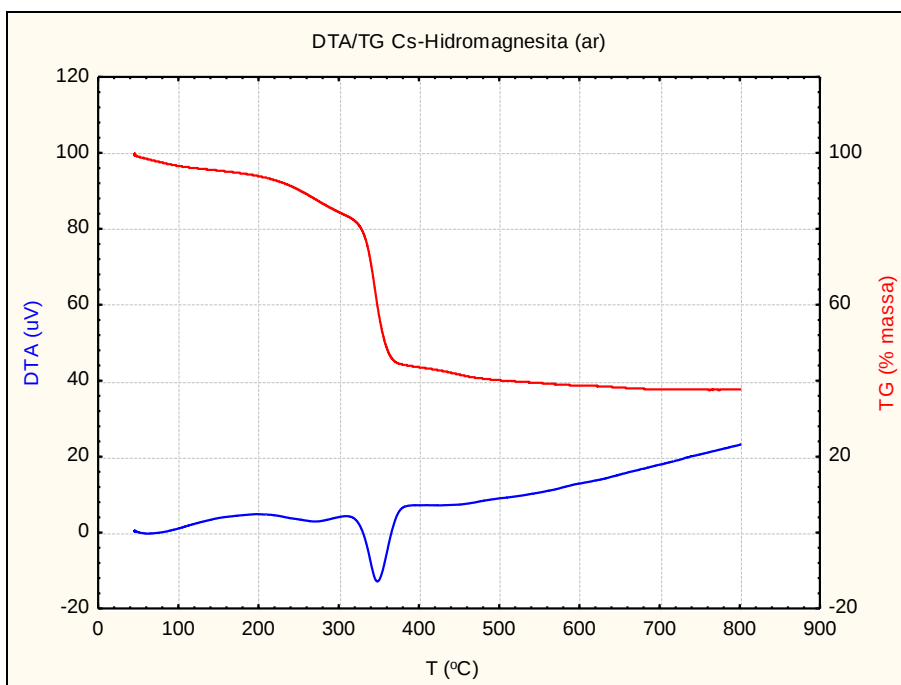


Figura 62. Perfis de TG e DTA de amostra de Cs-Hidromagnesita em atmosfera de ar.

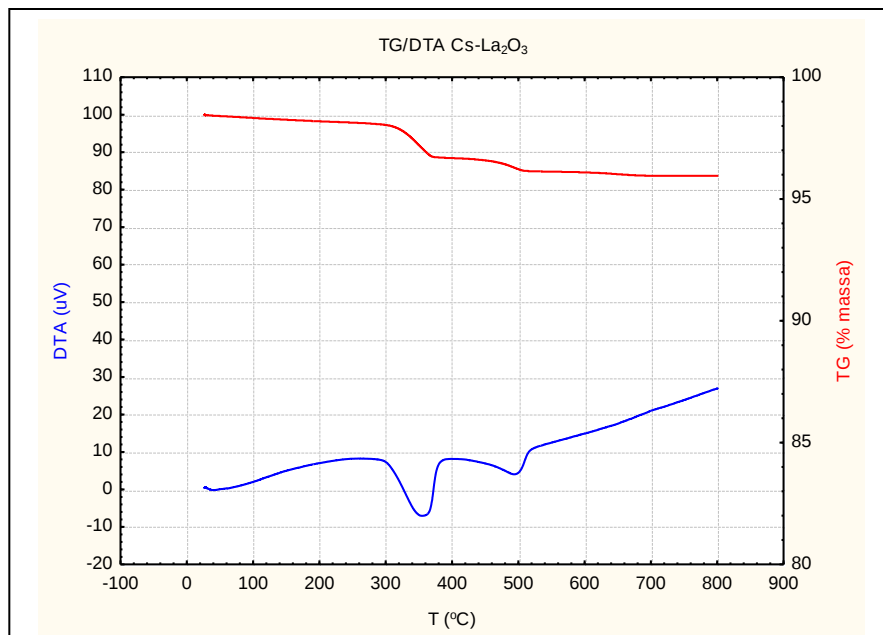


Figura 63. TG/DTA de amostra de Cs-La₂O₃ em ar.

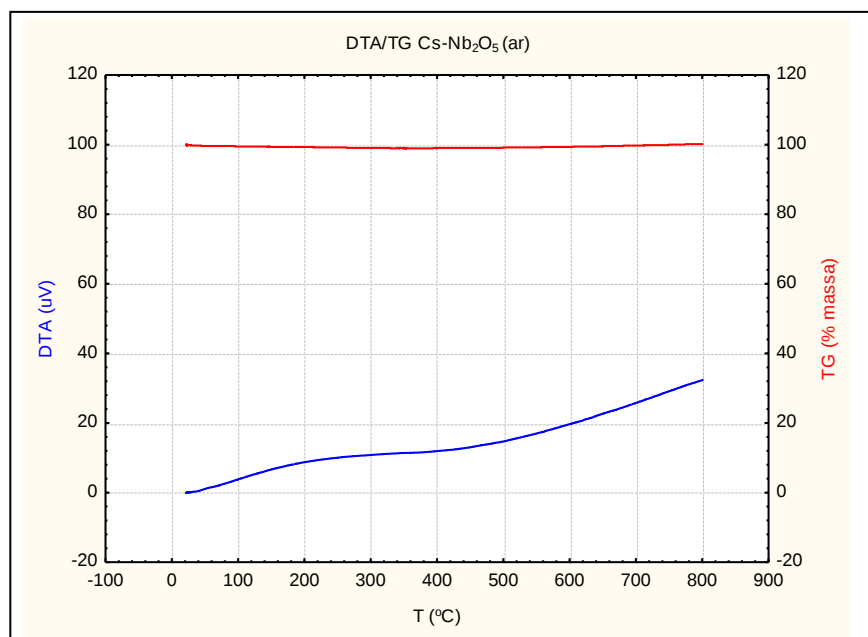


Figura 64. TG/DTA de amostra de Cs-Nb₂O₅ em ar.

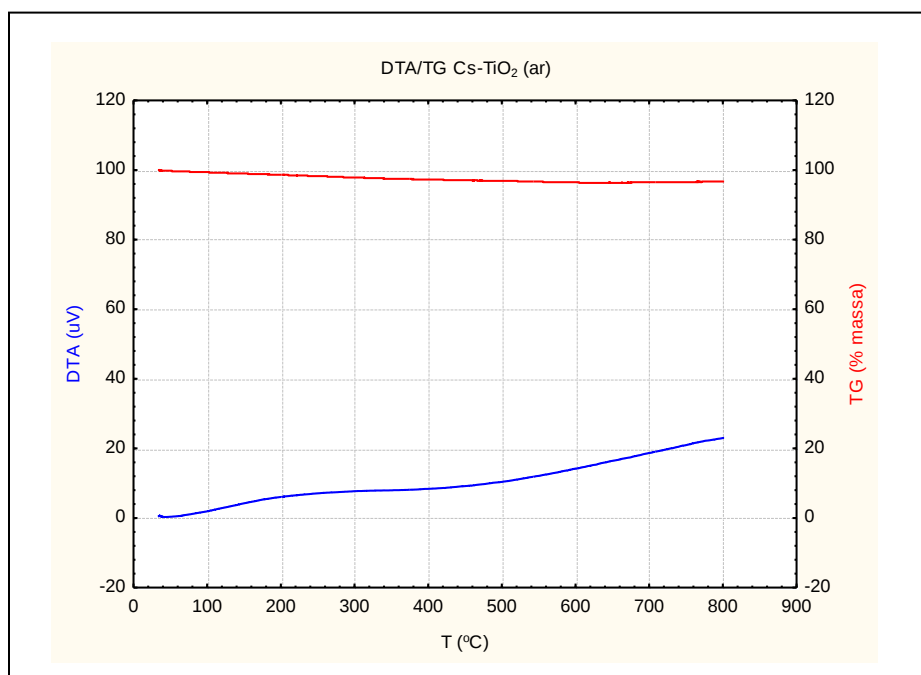


Figura 65. TG/DTA de amostra de Cs-TiO₂ em ar.

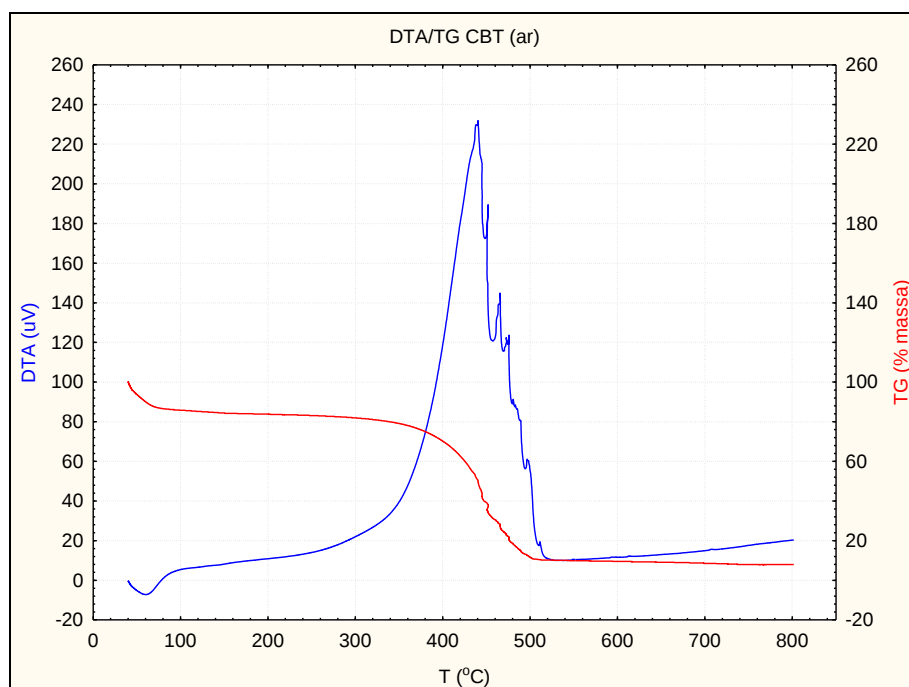


Figura 66. Perfis de TG e DTA de amostra de CBT em atmosfera de ar.

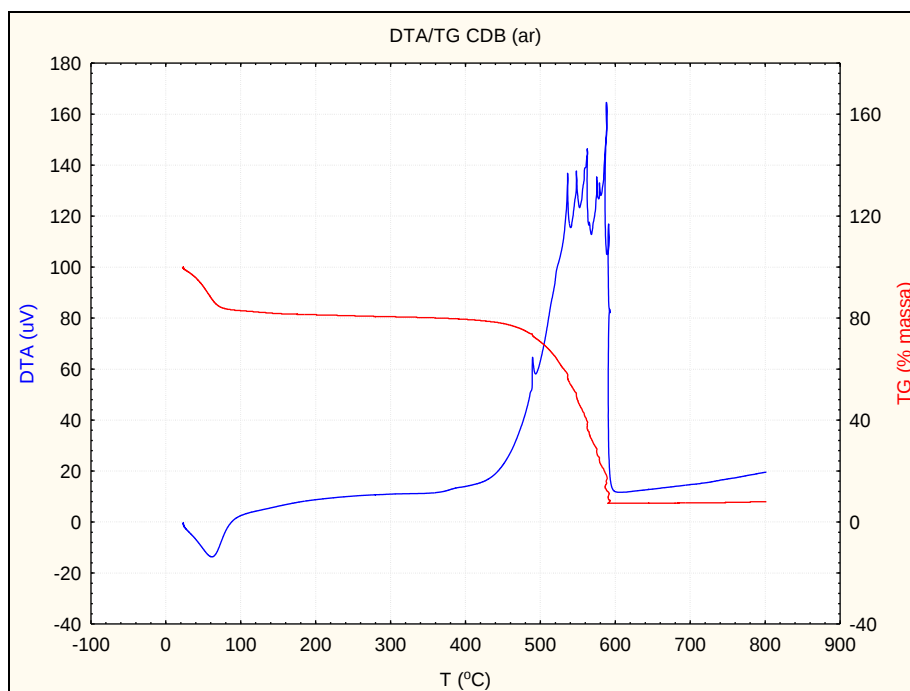


Figura 67. Perfis de TG e DTA de amostra de CDB em atmosfera de ar.

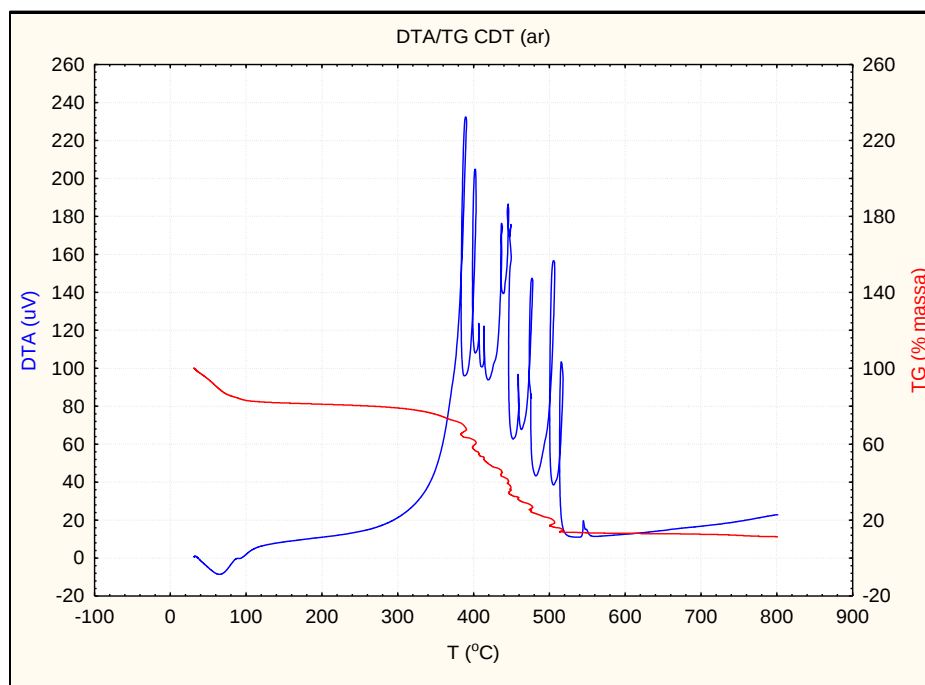


Figura 68. Perfis de TG e DTA de amostra de CDT em atmosfera de ar.

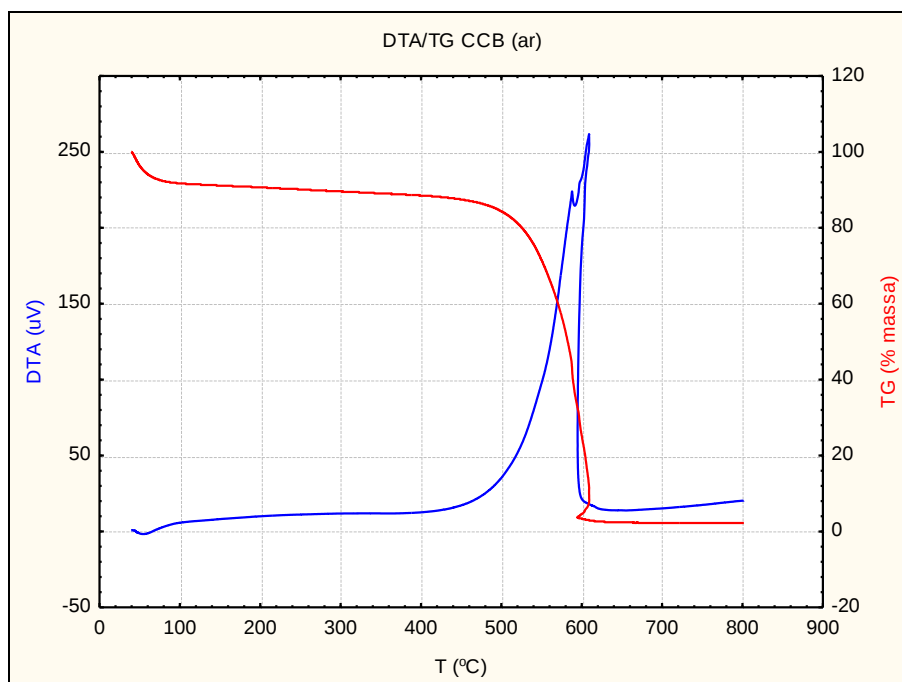


Figura 69. Perfis de TG e DTA de amostra de CCB em atmosfera de ar.

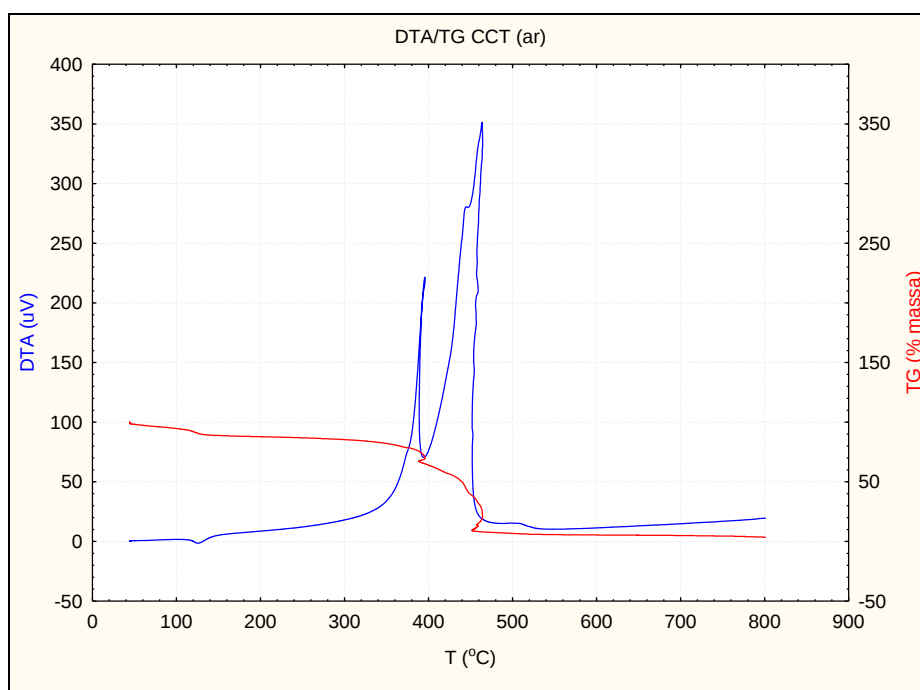


Figura 70. Perfis de TG e DTA de amostra de CCT em atmosfera de ar.

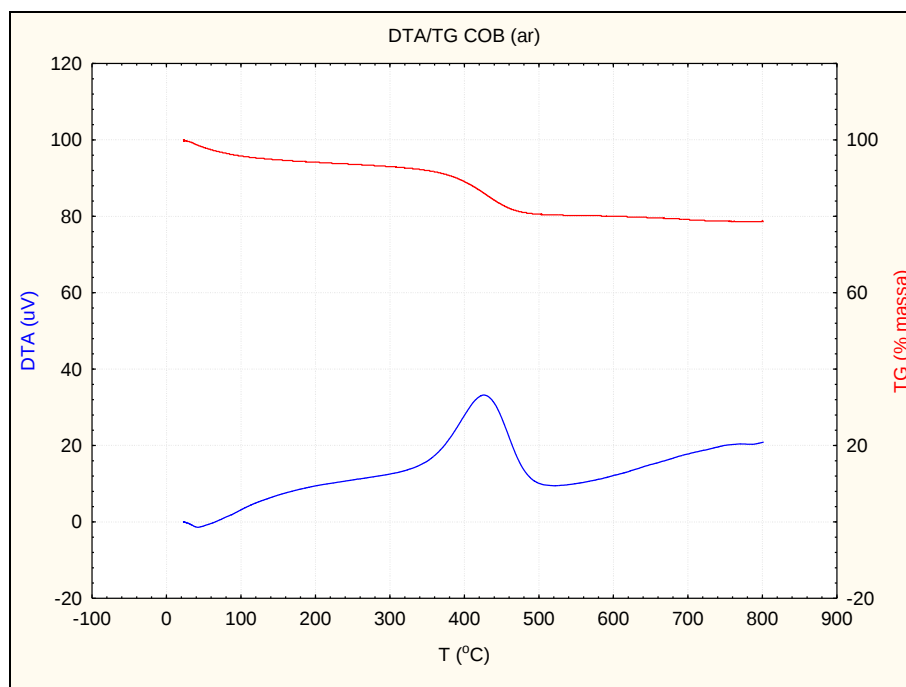


Figura 71. Perfis de TG e DTA de amostra de COB em atmosfera de ar.

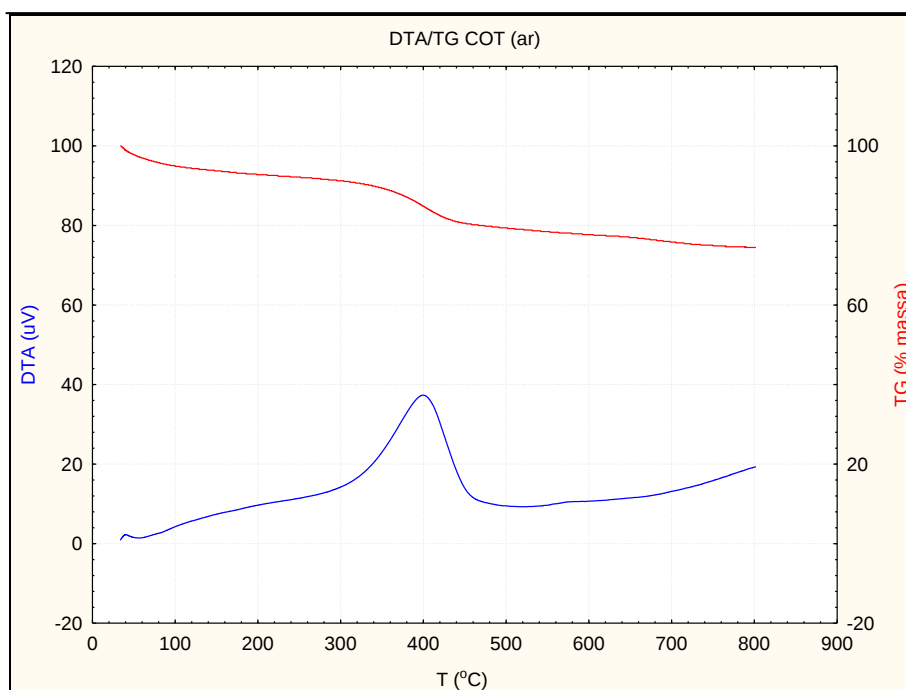


Figura 72. Perfis de TG e DTA de amostra de COT em atmosfera de ar.

7.4. Apêndice D: FT-IR

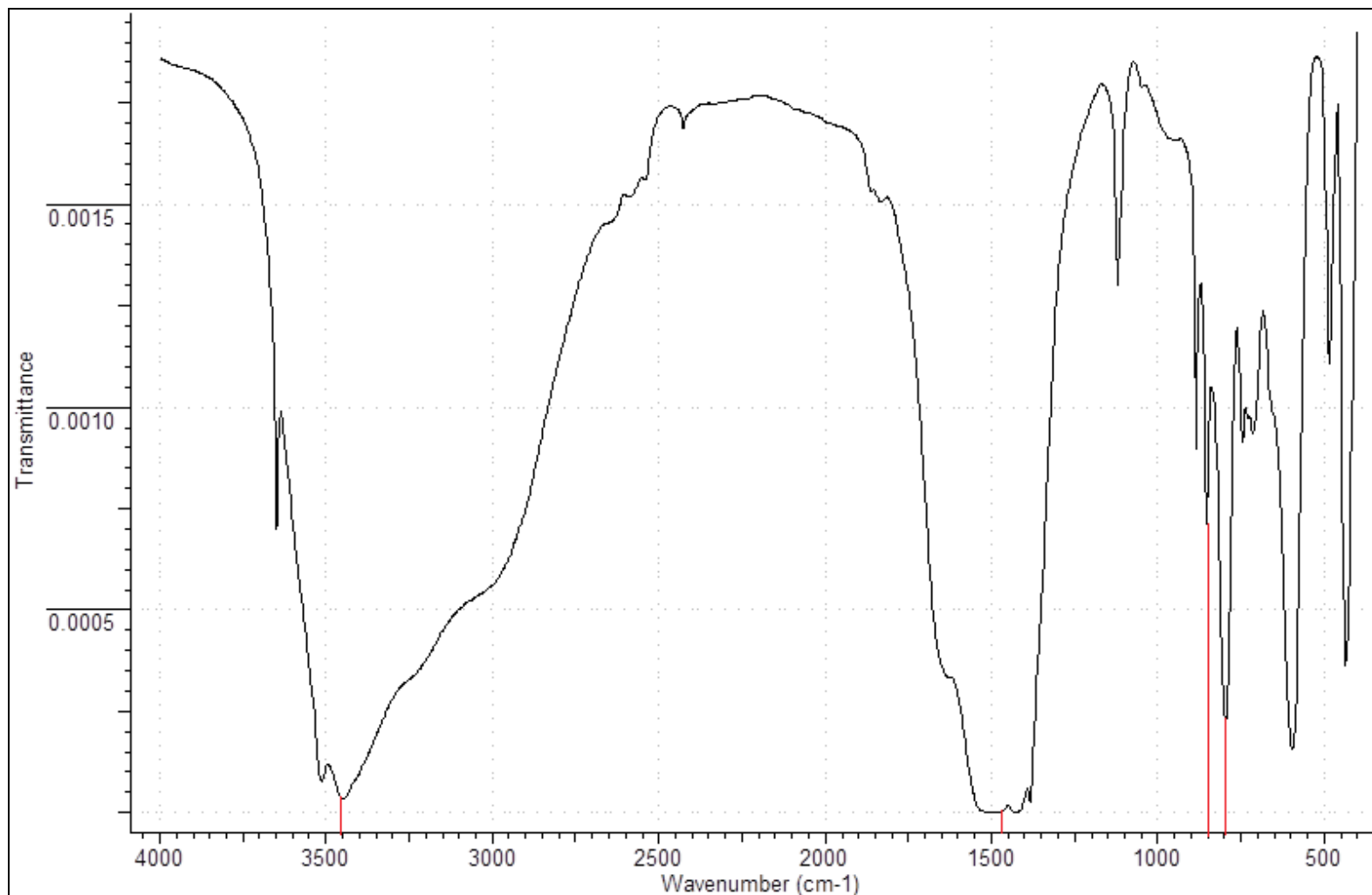


Figura 73. Espectro de infravermelho de amostra de Hidromagnesita-Cs.

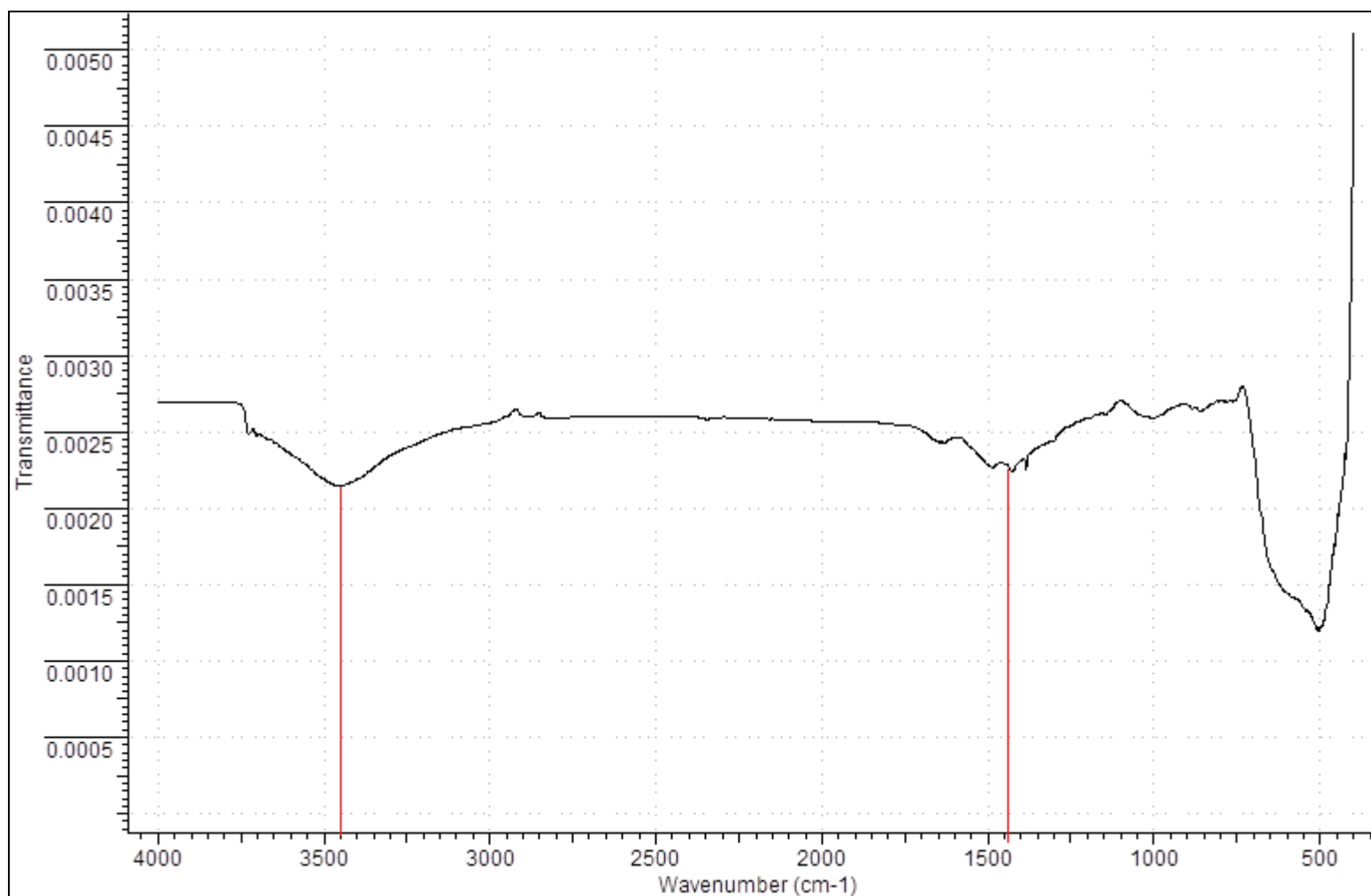


Figura 74. Espectro de infravermelho de amostra de MgO (T.H.).

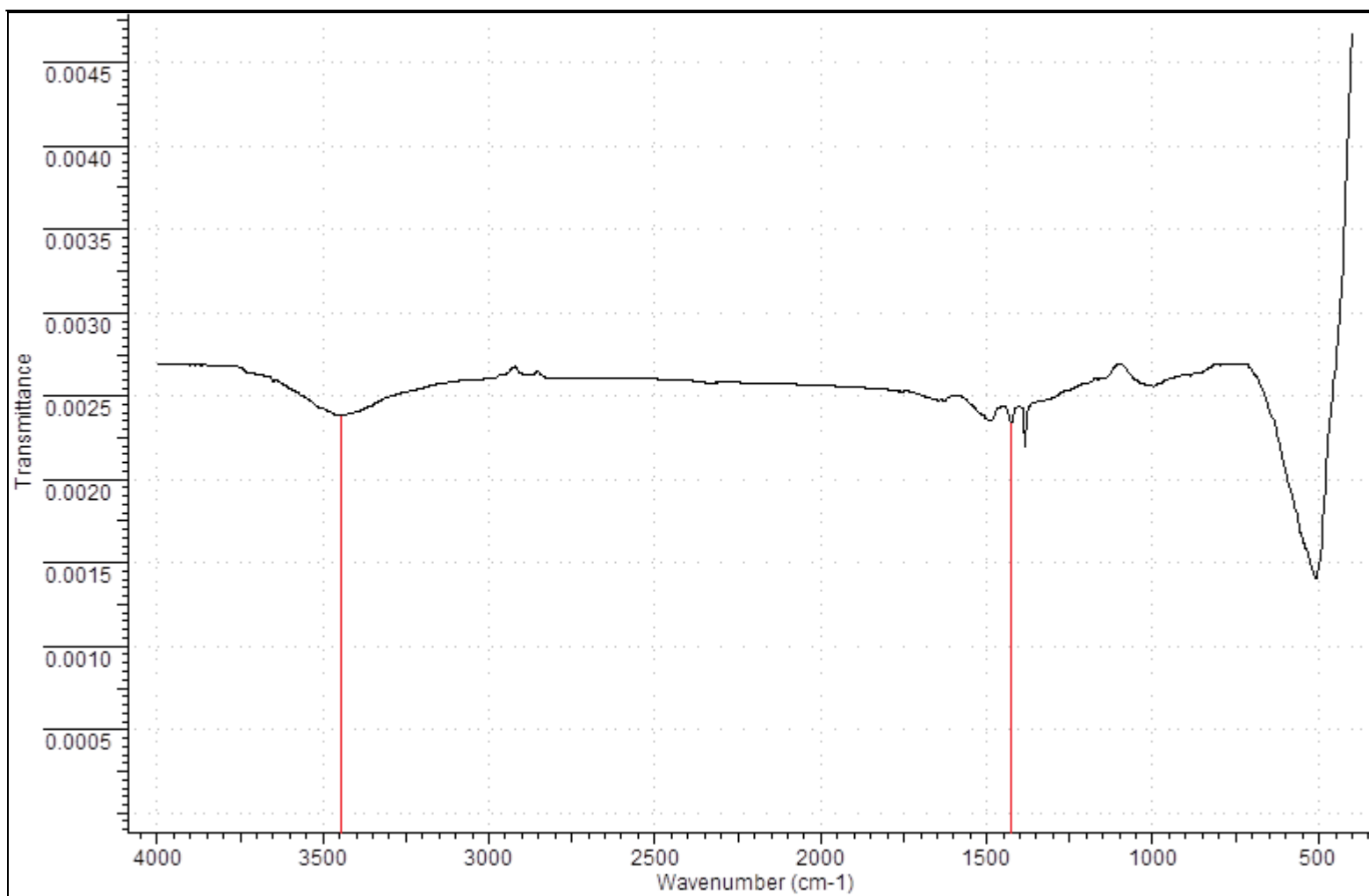


Figura 75. Espectro de infravermelho de amostra de MgO-Cs (T.H.).

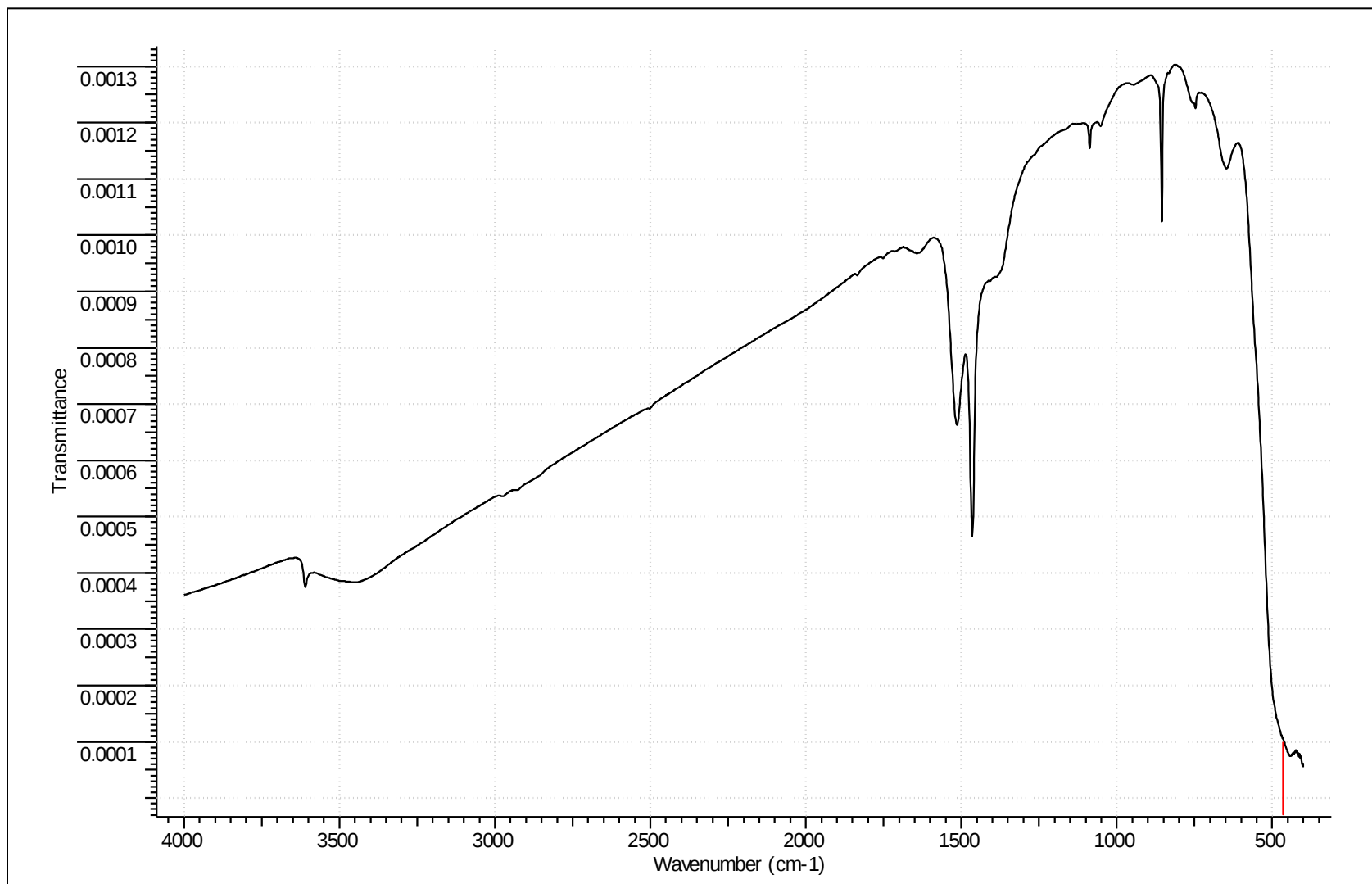


Figura 76. Espectro de IV de Cs-La₂O₃.

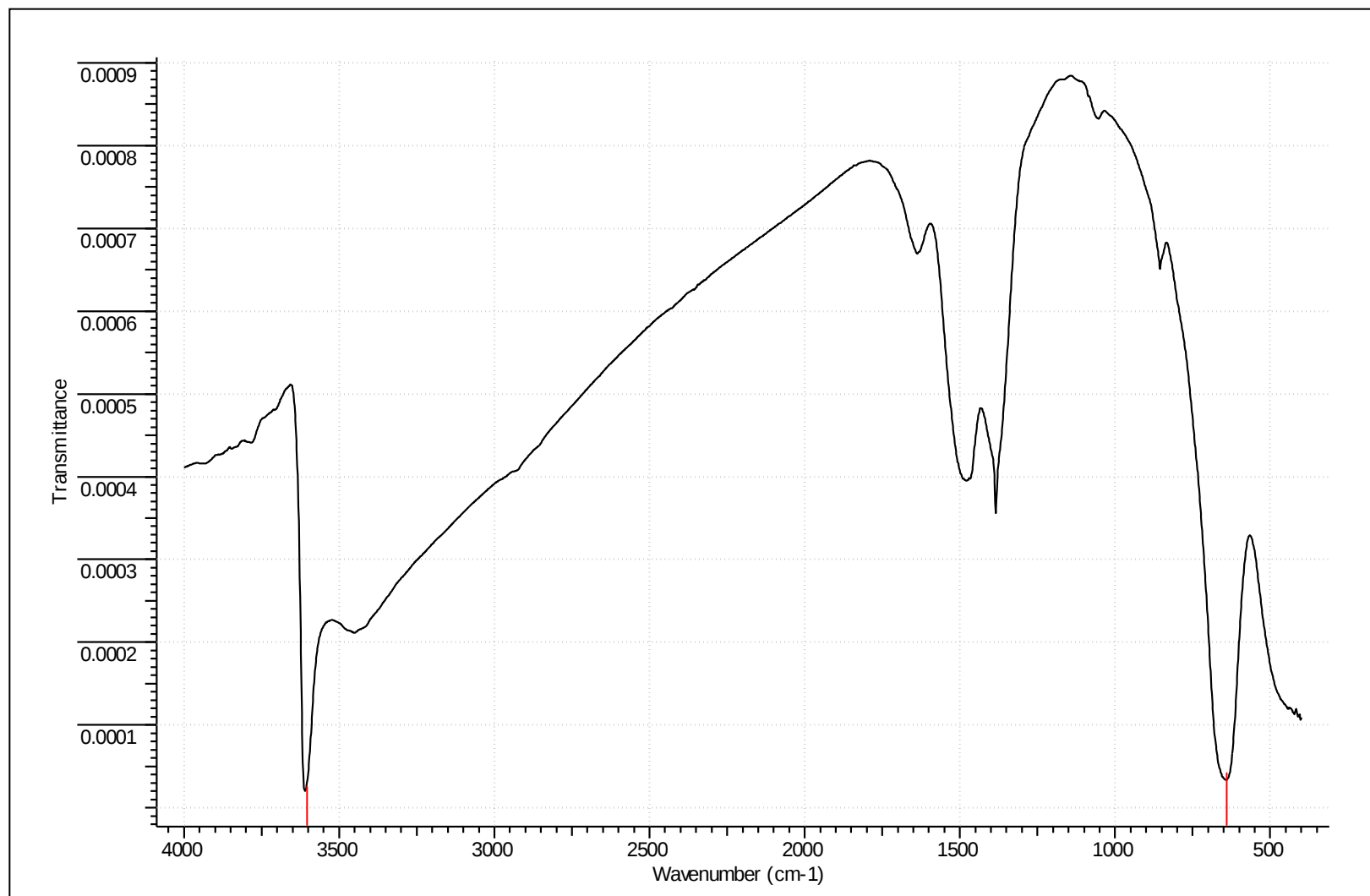


Figura 77. Espectro de IV de Cs-La₂O₃ hidratado.

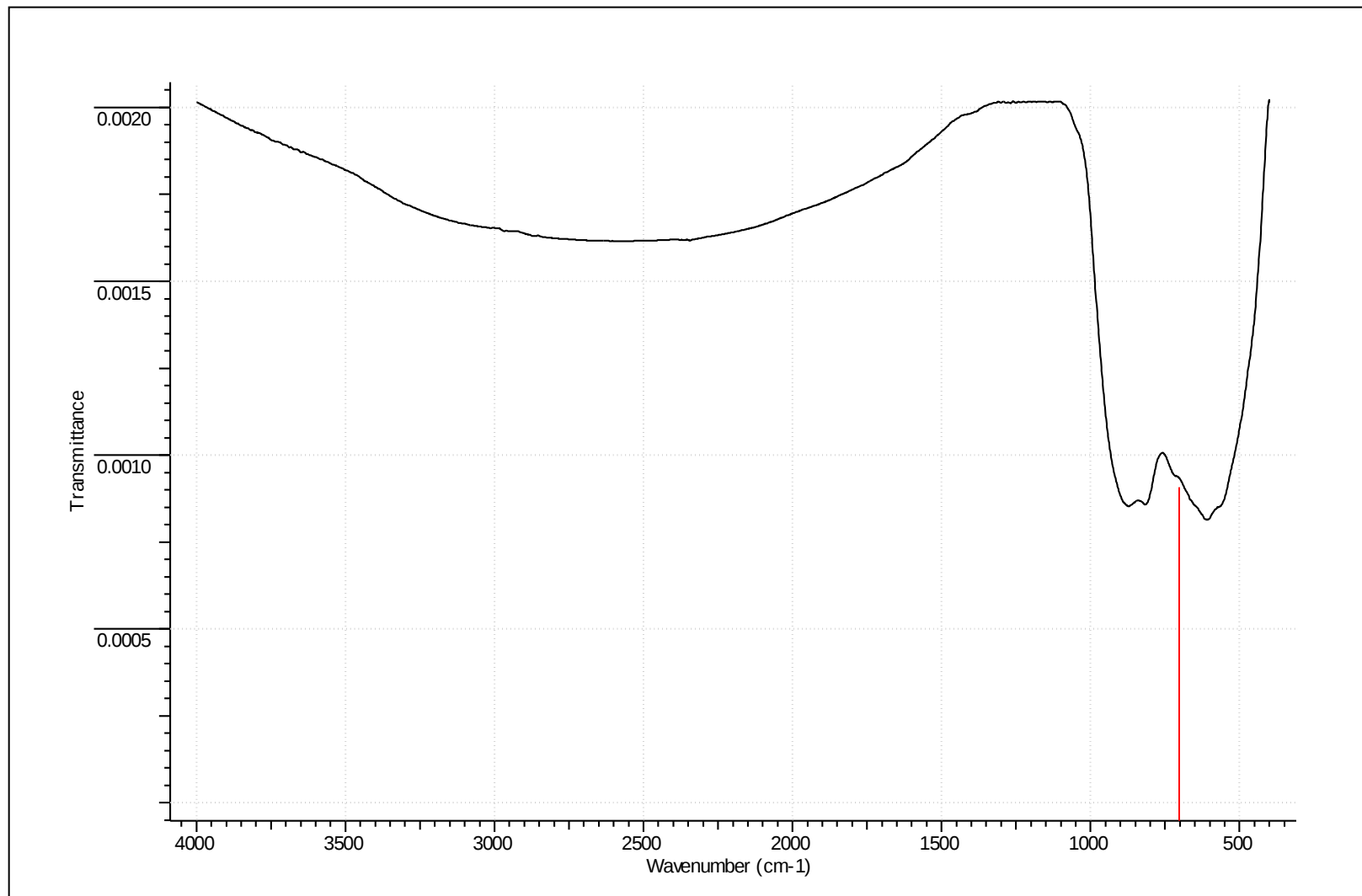


Figura 78. Espectro de IV de Nb_2O_5 .

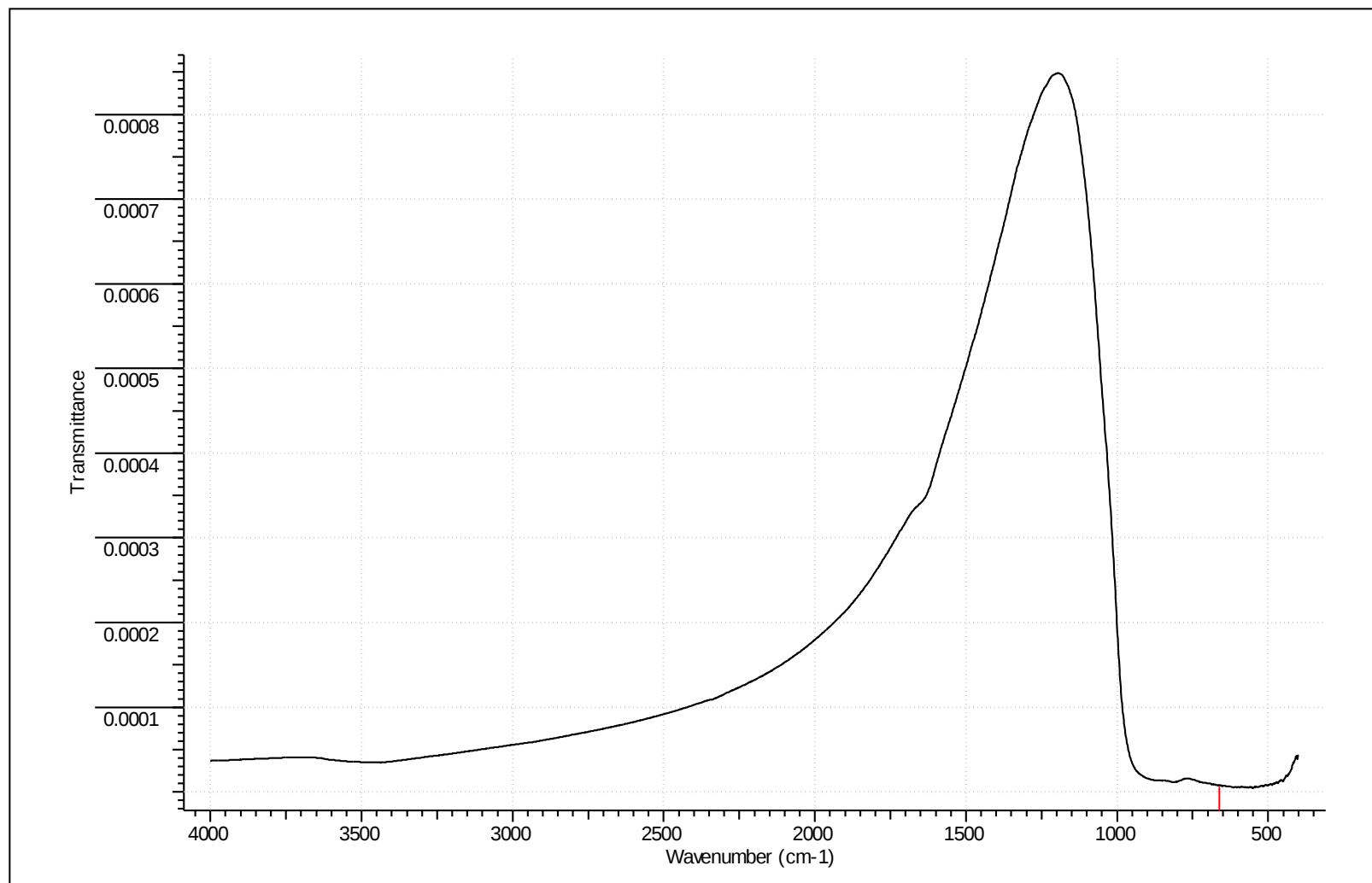


Figura 79. Espectro de IV de Cs-Nb₂O₅.

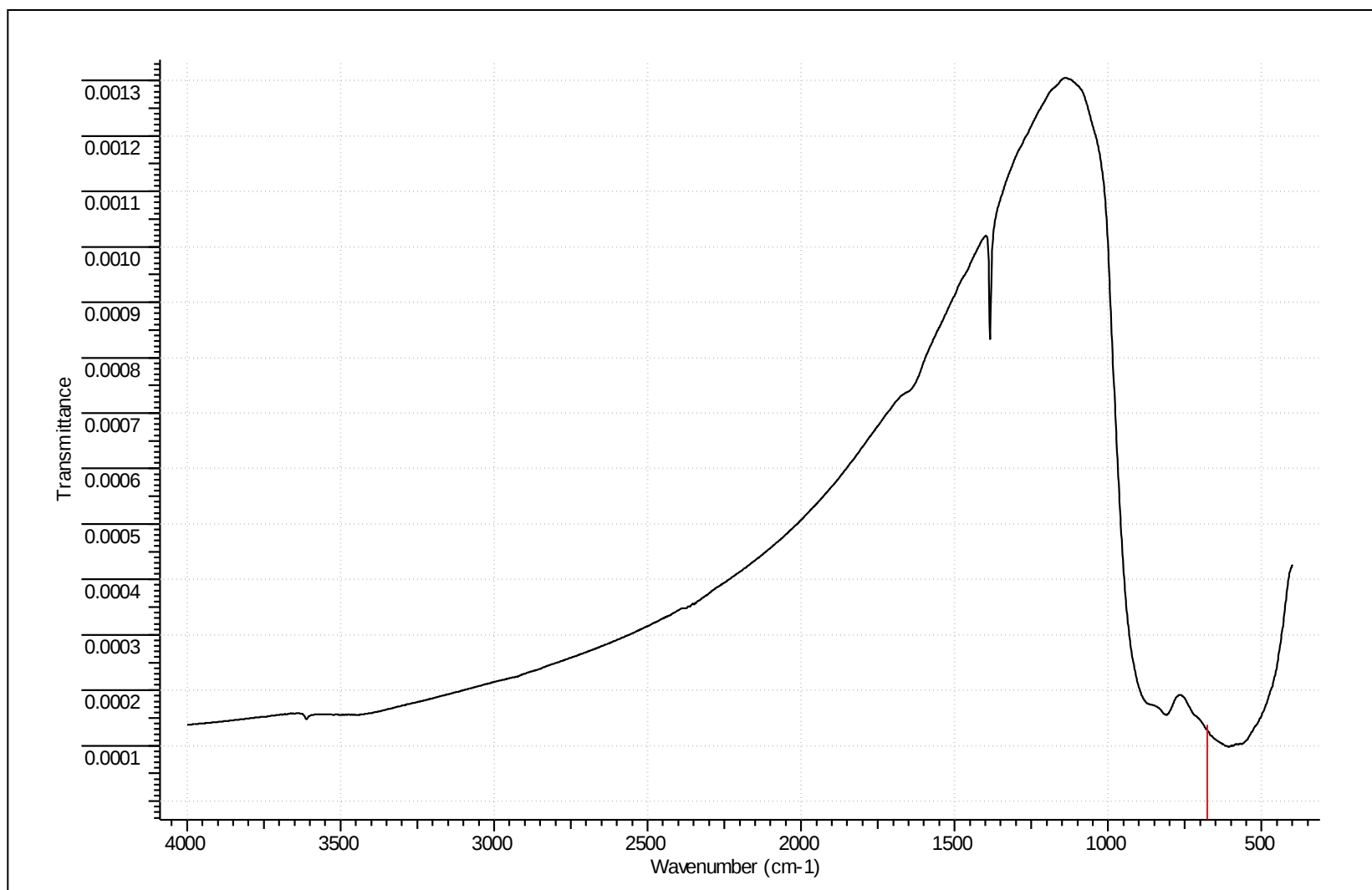


Figura 80. Espectro de IV de Cs-Nb₂O₅ hidratado.

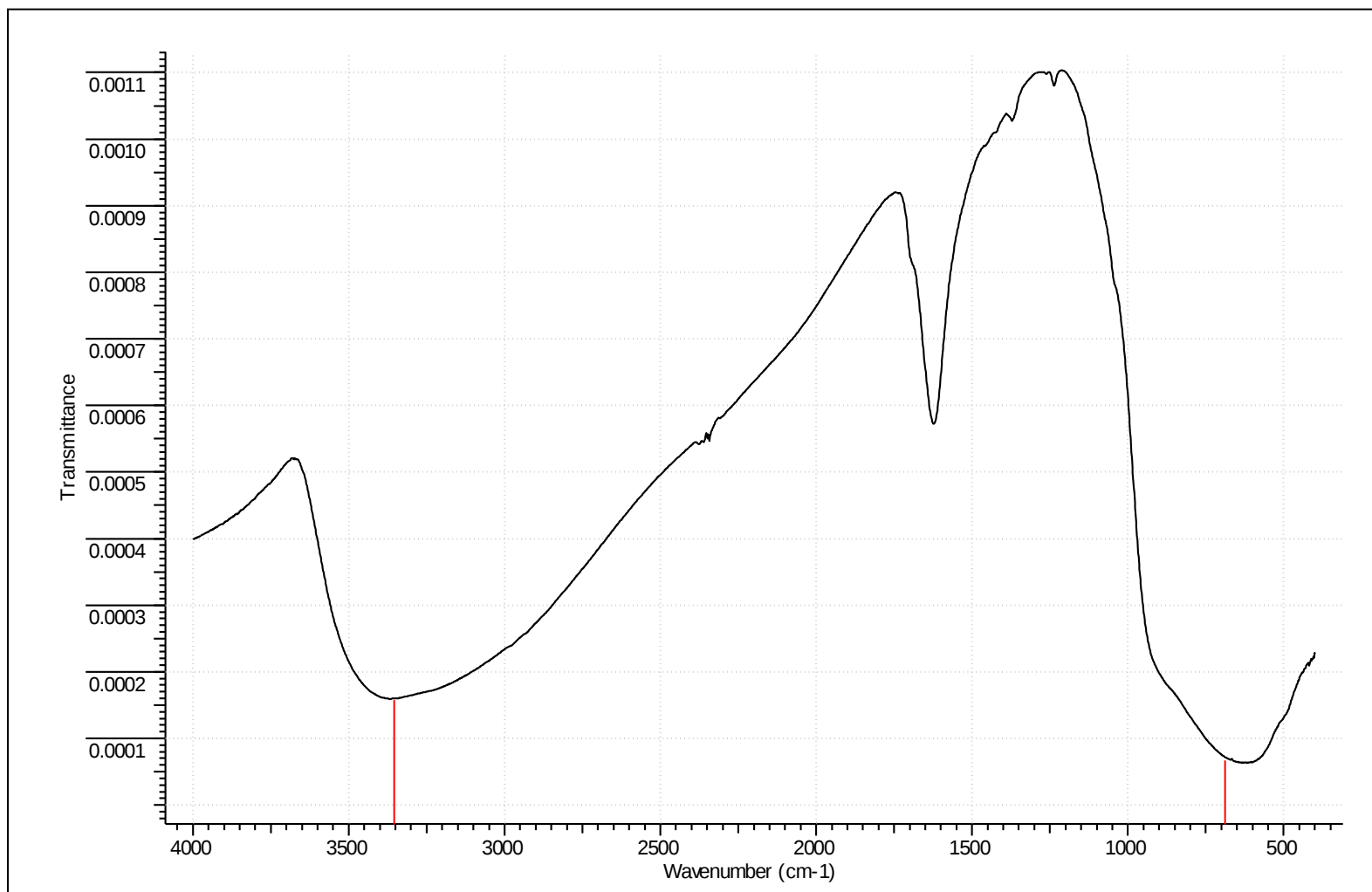


Figura 81. Espectro de IV de Nb_2O_5 hidratado.

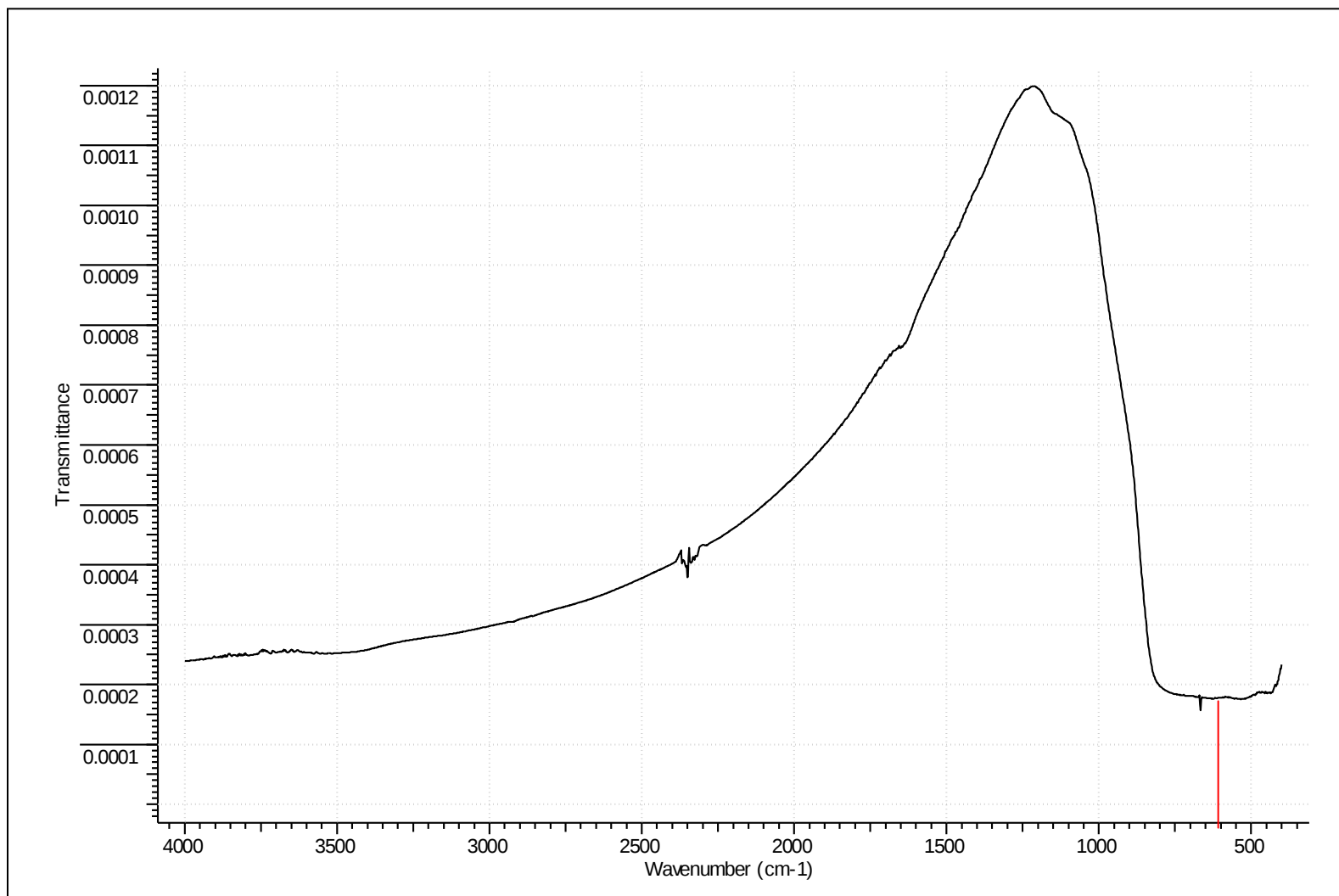


Figura 82. Espectro de IV de TiO_2 .

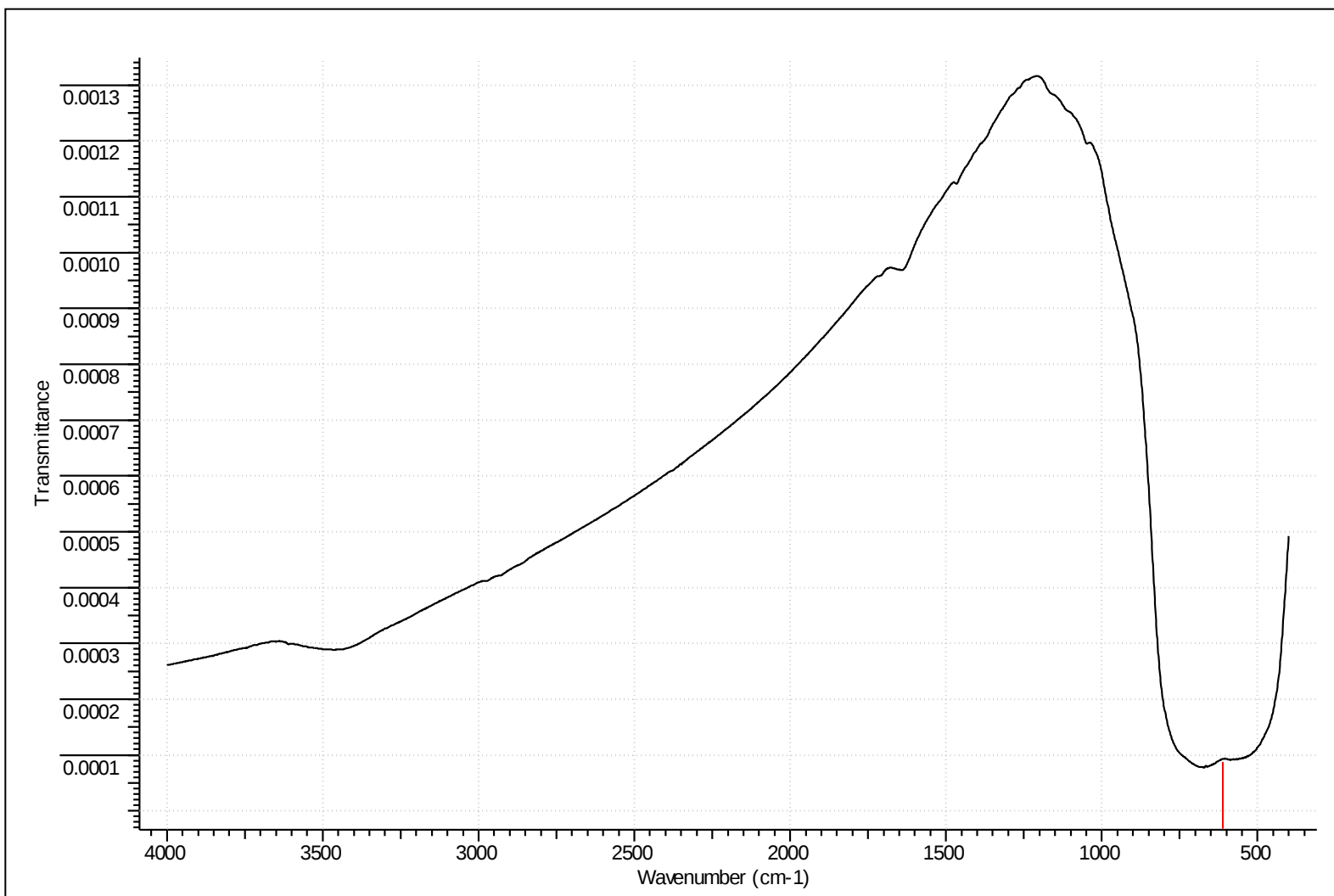


Figura 83. Espectro de IV de Cs-TiO₂.

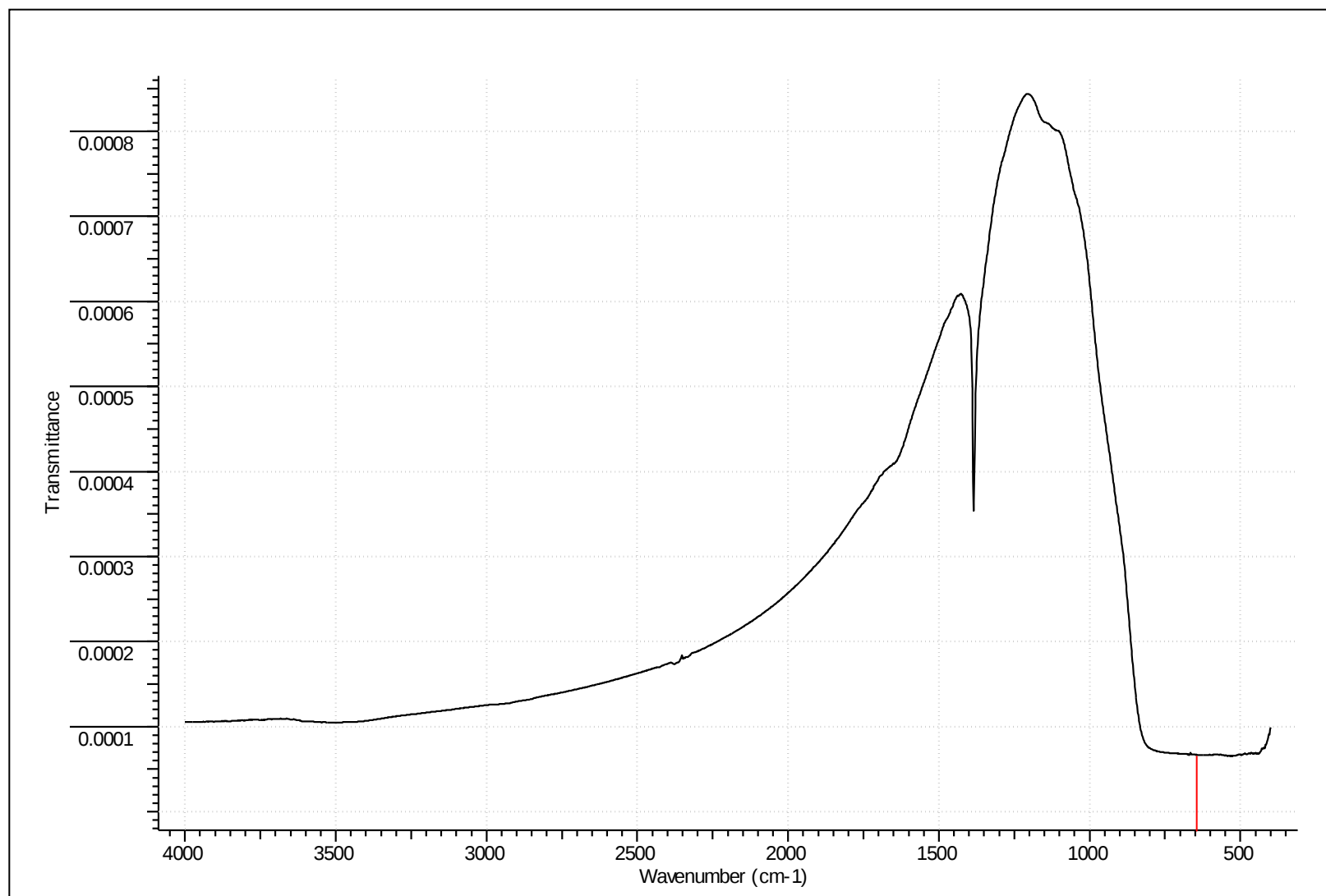


Figura 84. Espectro de IV de Cs-TiO₂ hidratado.

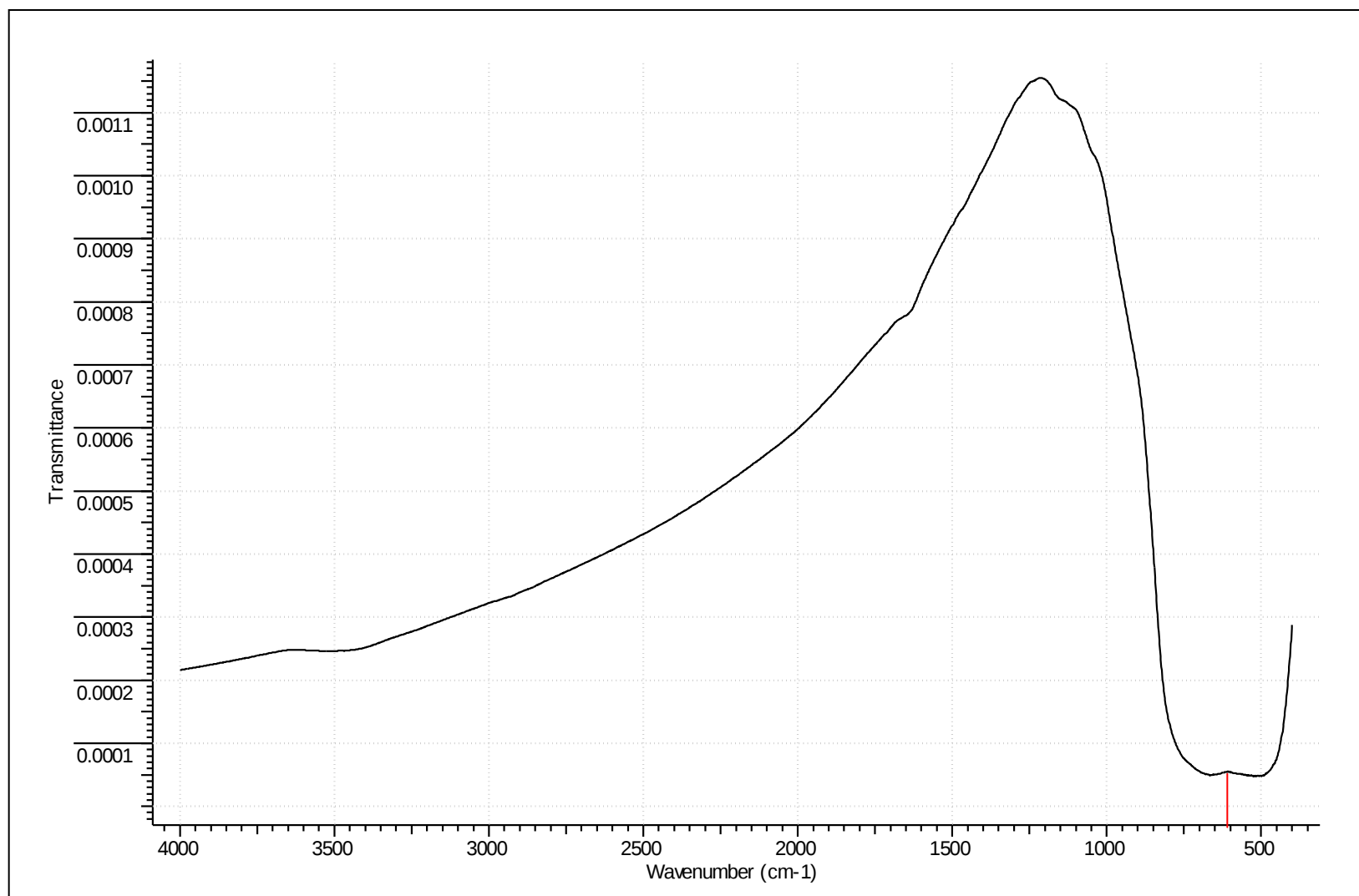


Figura 85. Espectro de IV de TiO_2 hidratado.

7.5. Apêndice E: DRX

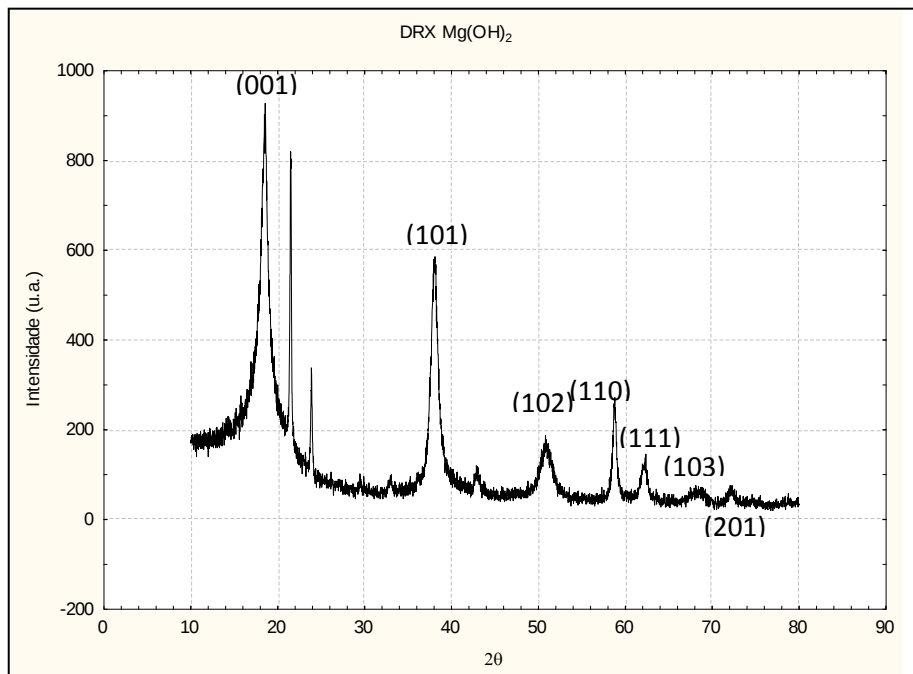


Figura 87. DRX de amostra de Mg(OH)₂ (JCPDS card #44-1482).

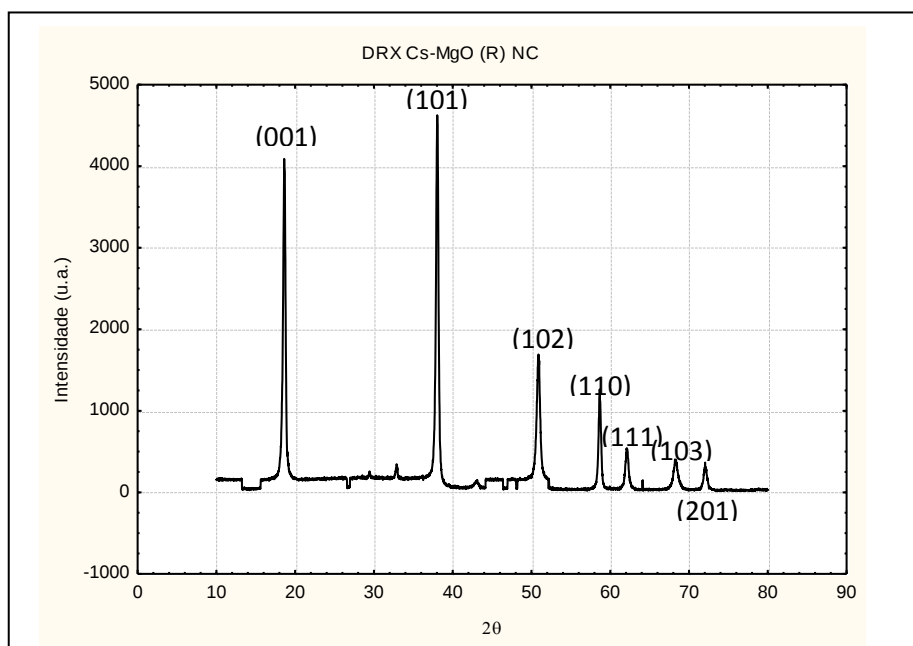


Figura 86. DRX de amostra de Cs-MgO (R) não calcinado (JCPDS card #44-1482).

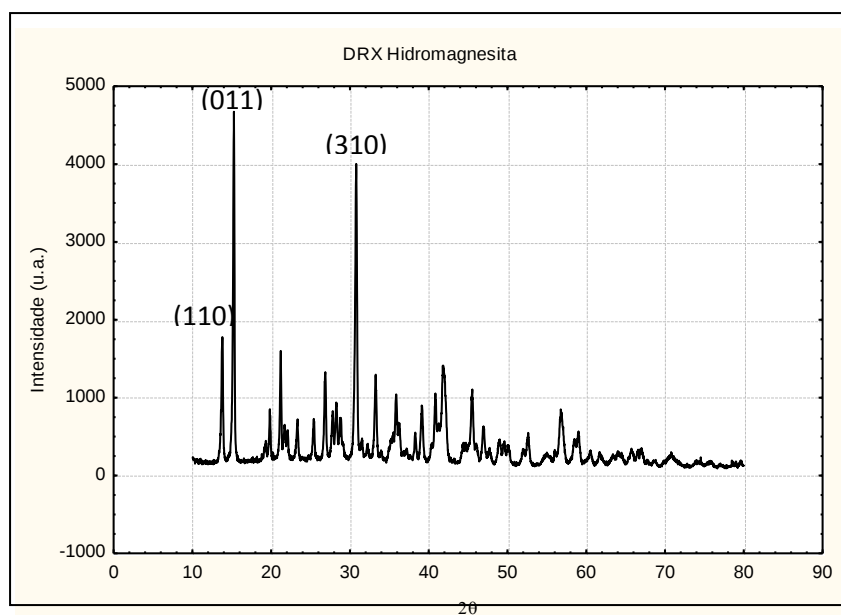


Figura 88. DRX de amostra de Hidromagnesita (JCPDS card #25-0513).

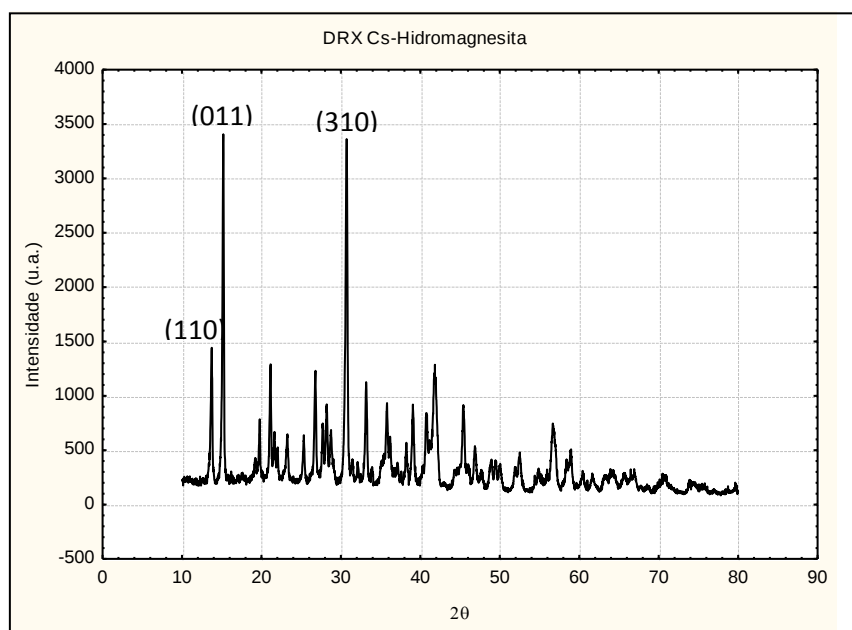


Figura 89. DRX de amostra de Hidromagnesita (0,5% Cs em massa) (JCPDS card #25-0513).

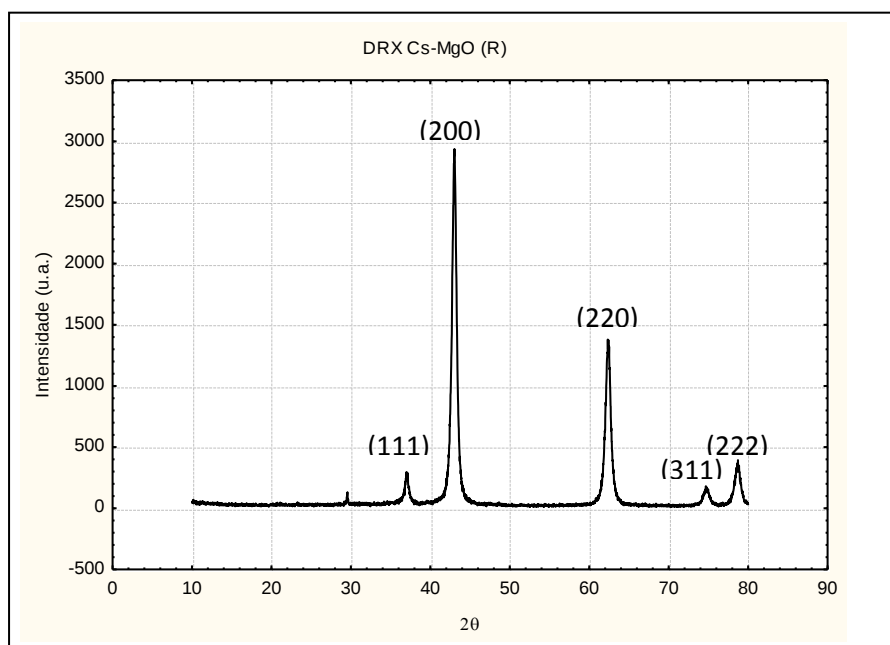


Figura 90. DRX de amostra de Cs-MgO (R) (JCPDS card #87-0651).

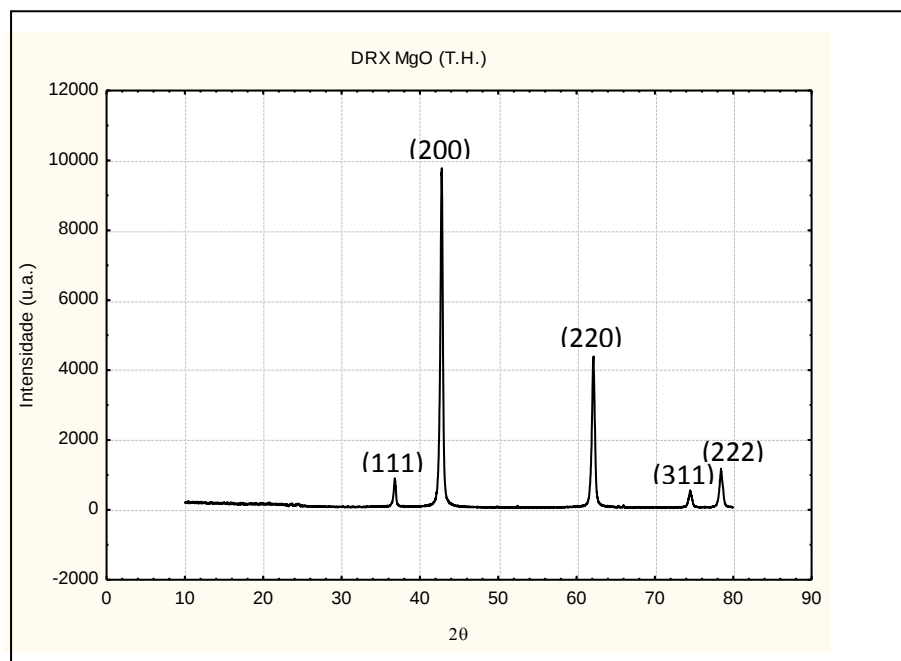


Figura 91. DRX de amostra de MgO (T.H.) (JCPDS card #87-0651).

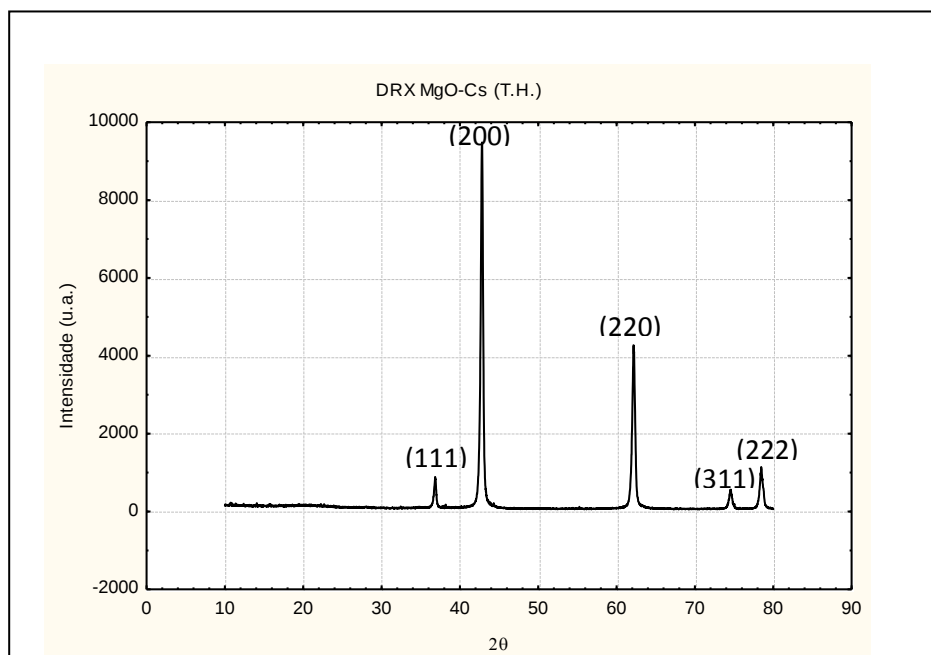


Figura 92. DRX de amostra de MgO-Cs (T.H.) (JCPDS card #87-0651).

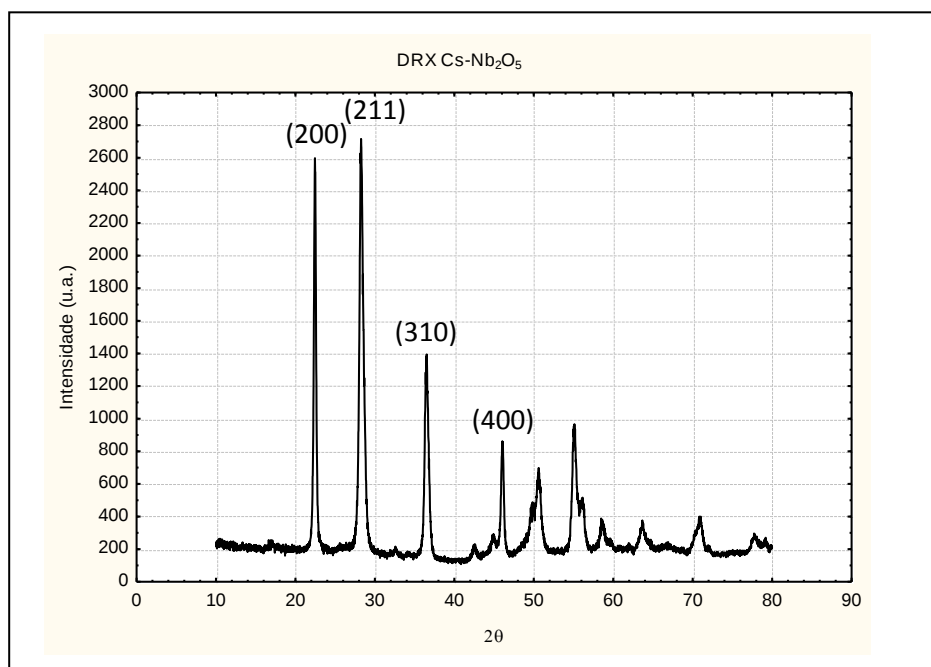


Figura 93. DRX da amostra de Cs-Nb₂O₅ (JCPDS card #84-0694).

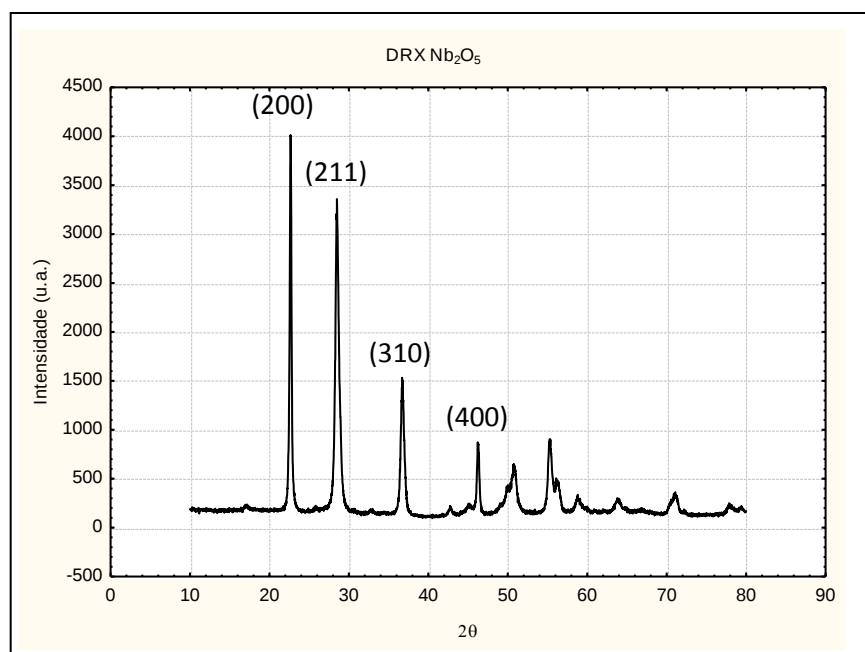


Figura 94. DRX da amostra de Nb_2O_5 (JCPDS card #84-0694).

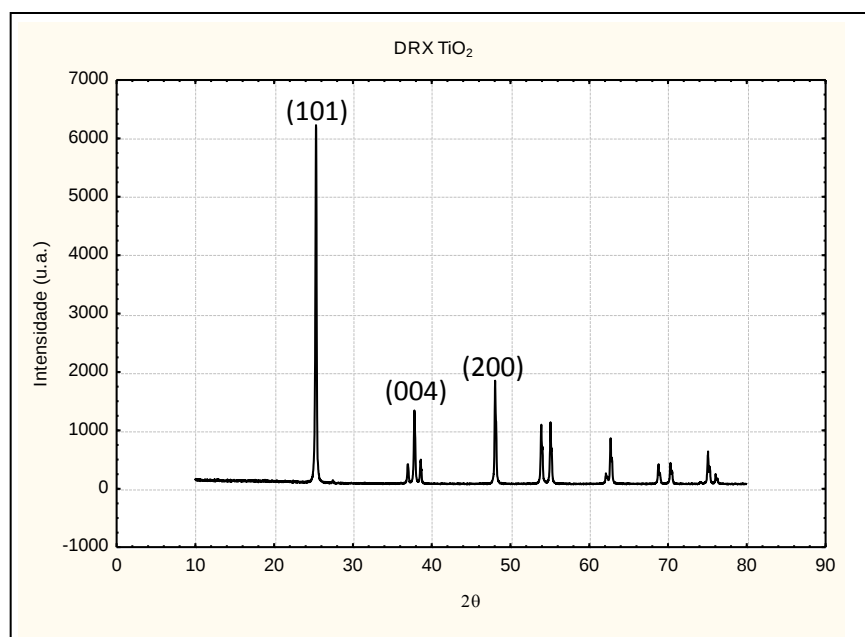


Figura 95. DRX da amostra de TiO_2 (JCPDS card #89-4921).

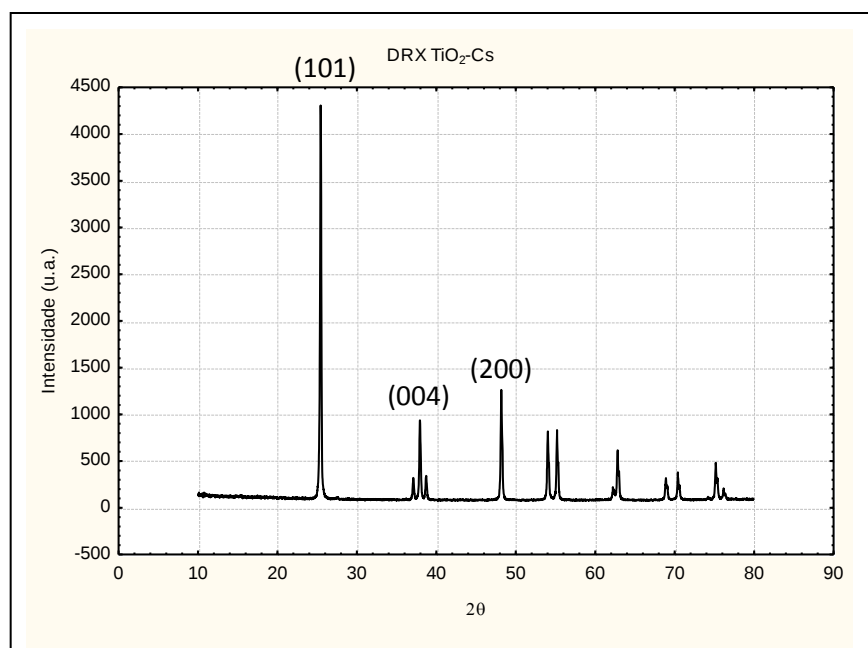


Figura 96. DRX da amostra de $\text{TiO}_2\text{-Cs}$ (JCPDS card #89-4921).

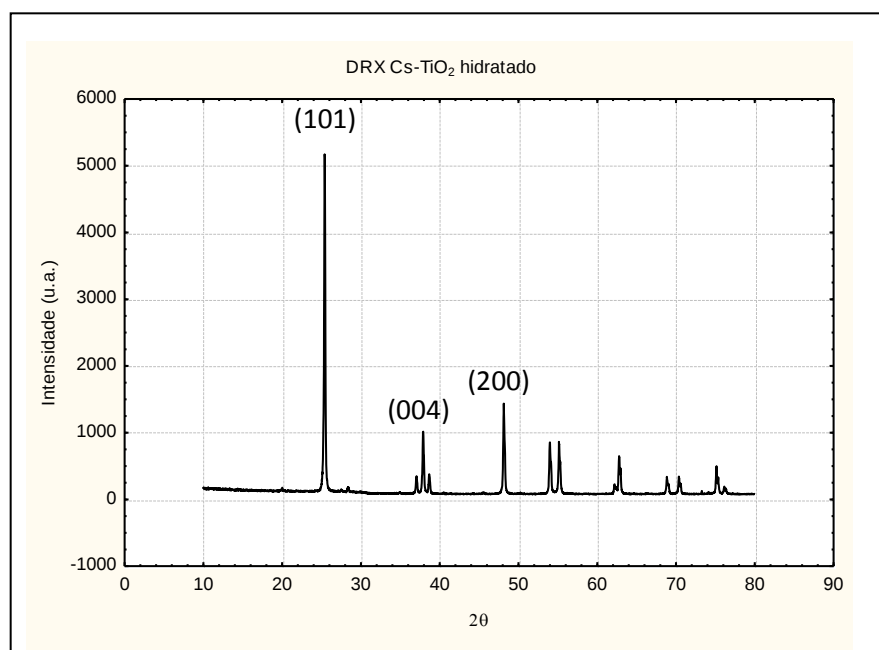


Figura 97. DRX da amostra de Cs-TiO_2 hidratado (JCPDS card #89-4921).

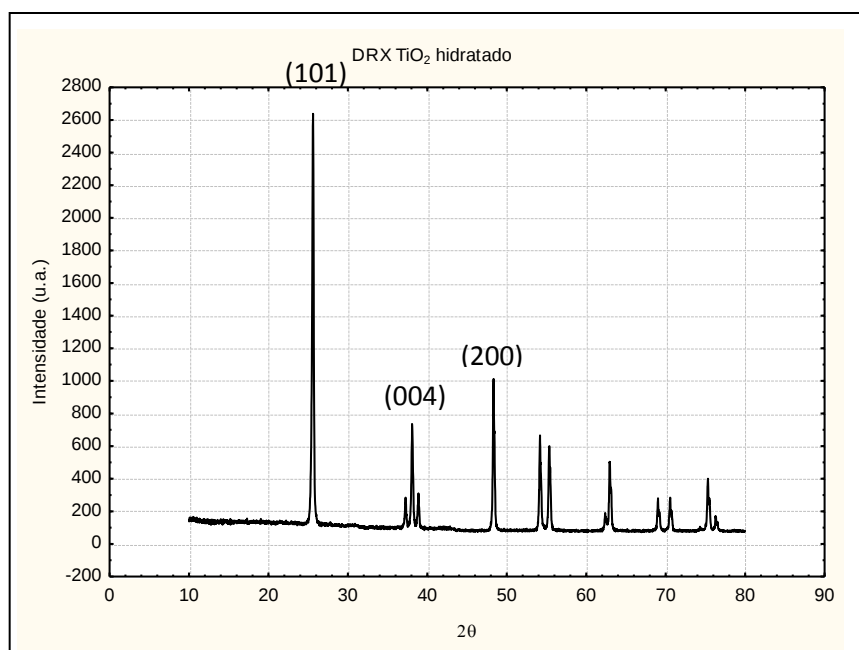


Figura 98. DRX da amostra de TiO_2 hidratado (JCPDS card #89-4921).

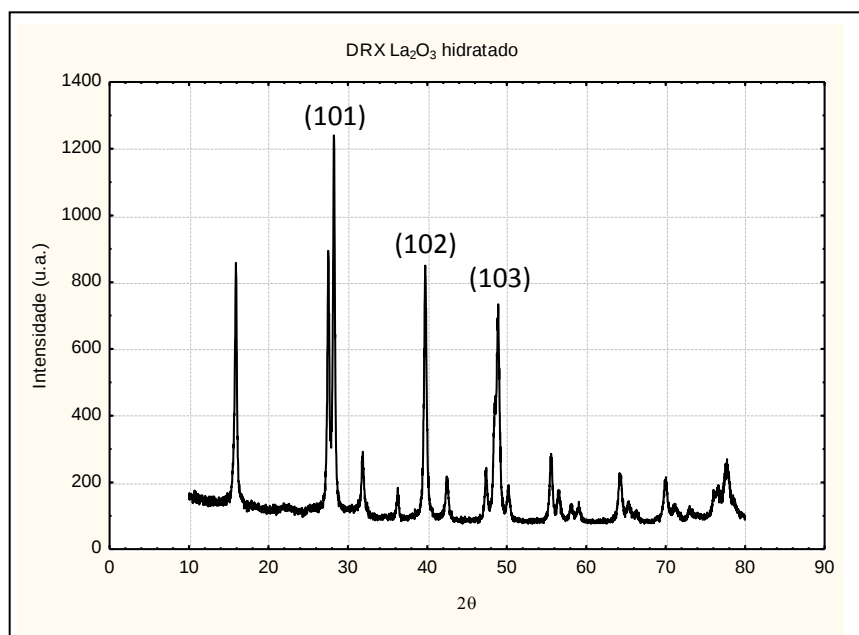


Figura 99. DRX da amostra de La_2O_3 hidratado (JCPDS card #83-1349).

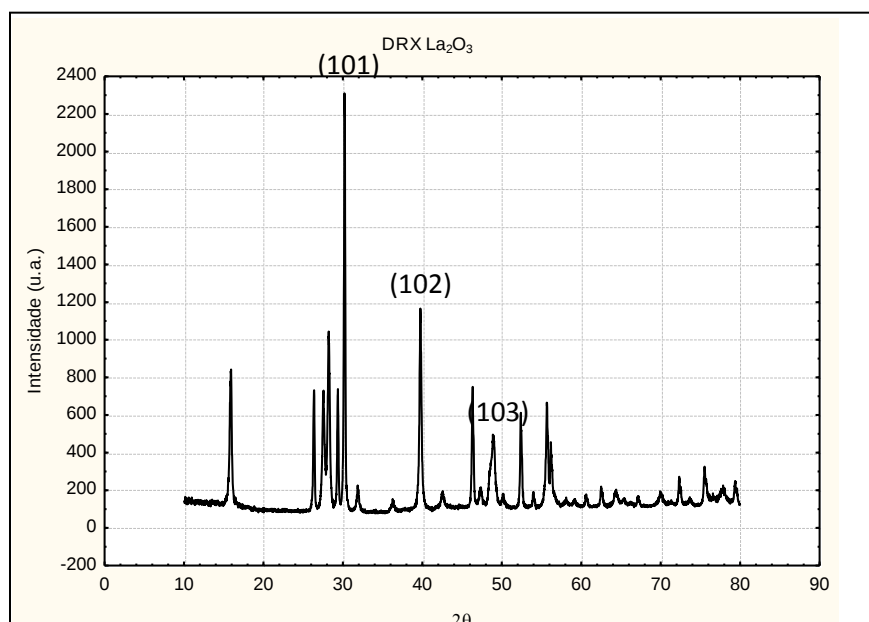


Figura 100. DRX da amostra de La_2O_3 (JCPDS card #83-1349).

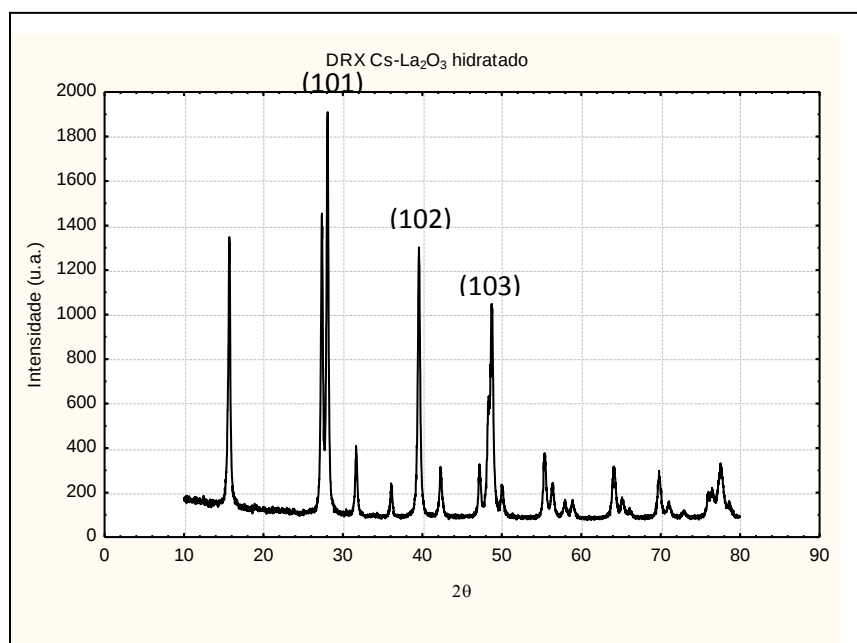


Figura 101. DRX da amostra de Cs- La_2O_3 hidratado (JCPDS card #83-1349).

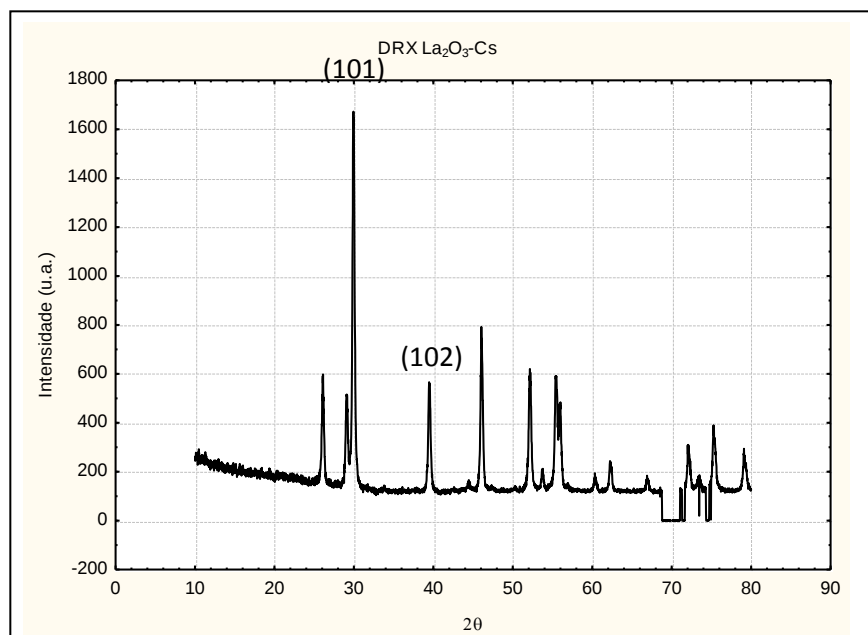


Figura 102. DRX da amostra de $\text{Cs-La}_2\text{O}_3$ (JCPDS card #83-1349).

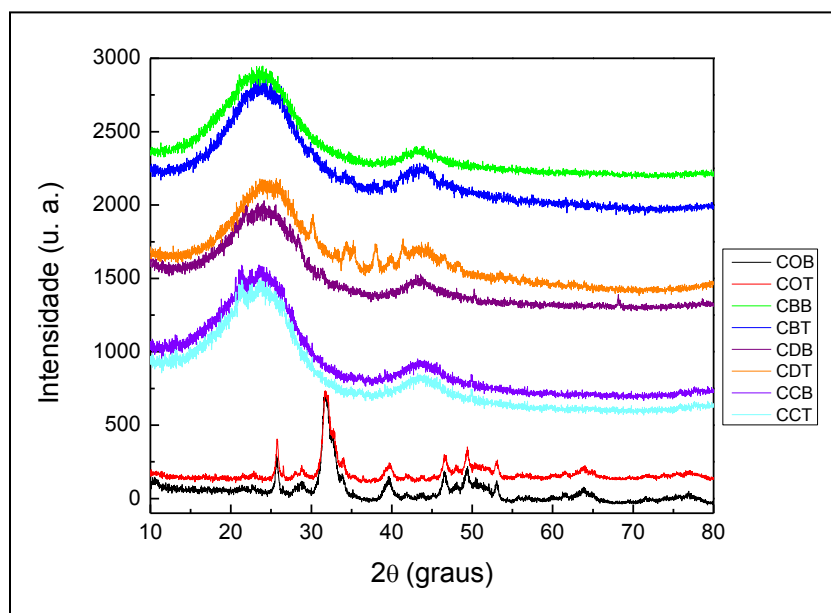


Figura 103. DRX de carvões ativados brutos e tratados.

Tabela 8. Tamanho do cristalito para o catalisador de MgO(R).

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
36,78	MgO	(111)	9,20
42,76	MgO	(200)	9,38
62,14	MgO	(220)	10,19
74,56	MgO	(311)	9,88
78,54	MgO	(222)	10,15

Tabela 9. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-MgO (R).

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
36,98	MgO	(111)	9,21
43,04	MgO	(200)	9,39
62,34	MgO	(220)	10,20
74,68	MgO	(311)	8,99
78,72	MgO	(222)	9,24

Tabela 10. Tamanho do cristalito para o catalisador de MgO (T.H.).

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
36,80	MgO	(111)	16,56
42,80	MgO	(200)	16,88
62,18	MgO	(220)	13,11
74,50	MgO	(311)	10,97
78,44	MgO	(222)	11,27

Tabela 11. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-MgO (T.H.).

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
36,84	MgO	(111)	16,57
42,82	MgO	(200)	16,89
62,16	MgO	(220)	13,12
74,60	MgO	(311)	10,99
78,46	MgO	(222)	11,28

Tabela 12. Tamanho médio do cristalito para óxidos de magnésio.

Catalisador	D (nm)
MgO	9,38
MgO-Cs	9,39
MgO (T.H)	16,88
MgO-Cs (T.H)	16,89

Tabela 13. Tamanho do cristalito para o catalisador de La_2O_3 .

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
29,05	La_2O_3	(101)	16,24
39,10	La_2O_3	(102)	16,68
49,79	La_2O_3	(103)	17,33

Tabela 14. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-La₂O₃.

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
28,94	La ₂ O ₃	(101)	16,23
38,50	La ₂ O ₃	(102)	16,65

Tabela 15. Tamanho do cristalito para o catalisador de Nb₂O₅.

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
23,12	Nb ₂ O ₅	(200)	10,03
28,58	Nb ₂ O ₅	(211)	8,11
37,16	Nb ₂ O ₅	(310)	8,29
47,37	Nb ₂ O ₅	(400)	8,58

Tabela 16. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-Nb₂O₅.

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
23,25	Nb ₂ O ₅	(200)	10,03
28,49	Nb ₂ O ₅	(211)	8,11
37,22	Nb ₂ O ₅	(310)	8,29
47,54	Nb ₂ O ₅	(400)	8,59

Tabela 17. Tamanho do cristalito para o catalisador de TiO₂.

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
25,42	TiO ₂	(101)	26,86
37,91	TiO ₂	(004)	27,70
48,20	TiO ₂	(200)	28,71

Tabela 18. Tamanho do cristalito para o catalisador de Cs-TiO₂.

2θ (°)	Fase Cristalina	Planos Cristalográficos	D (nm)
25,36	TiO ₂	(101)	26,85
37,85	TiO ₂	(004)	27,70
48,15	TiO ₂	(200)	28,70

Tabela 19. Tamanho médio do cristalito para óxidos de lantânio, nióbio e titânio.

Catalisador	D (nm)
La ₂ O ₃	16,24
Cs-La ₂ O ₃	16,23
Nb ₂ O ₅	10,03
Cs-Nb ₂ O ₅	10,03
TiO ₂	26,86
Cs-TiO ₂	26,85

7.6. Apêndice F: Curvas Padrão

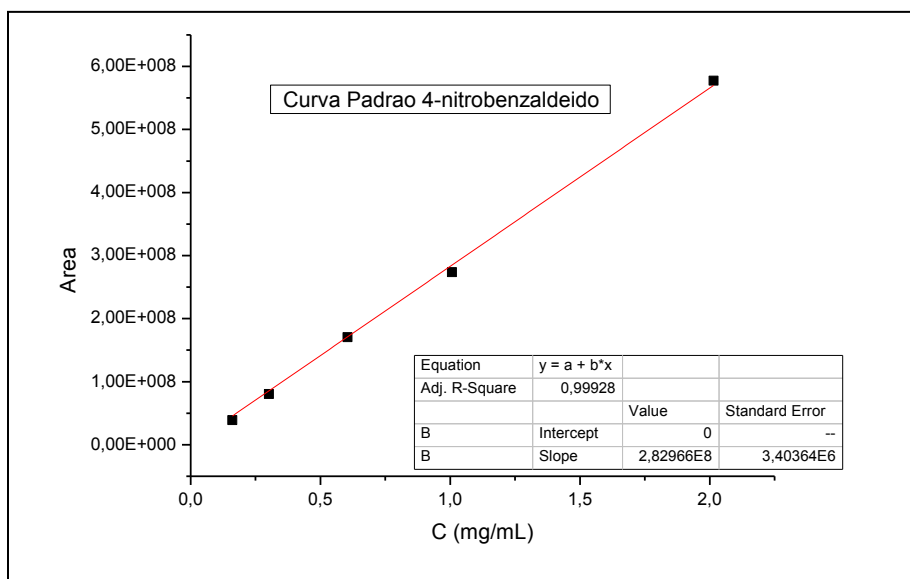


Figura 104. Curva Padrão para o 4-nitrobenzaldeído.

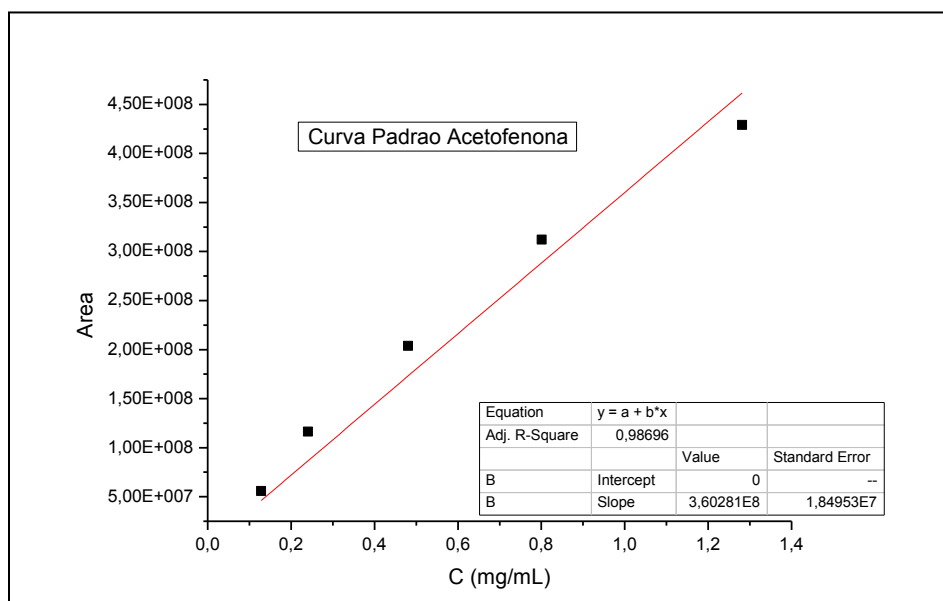


Figura 105. Curva Padrão para a Acetofenona.

7.7. Apêndice G: TPD-NH₃ e TPD-CO₂

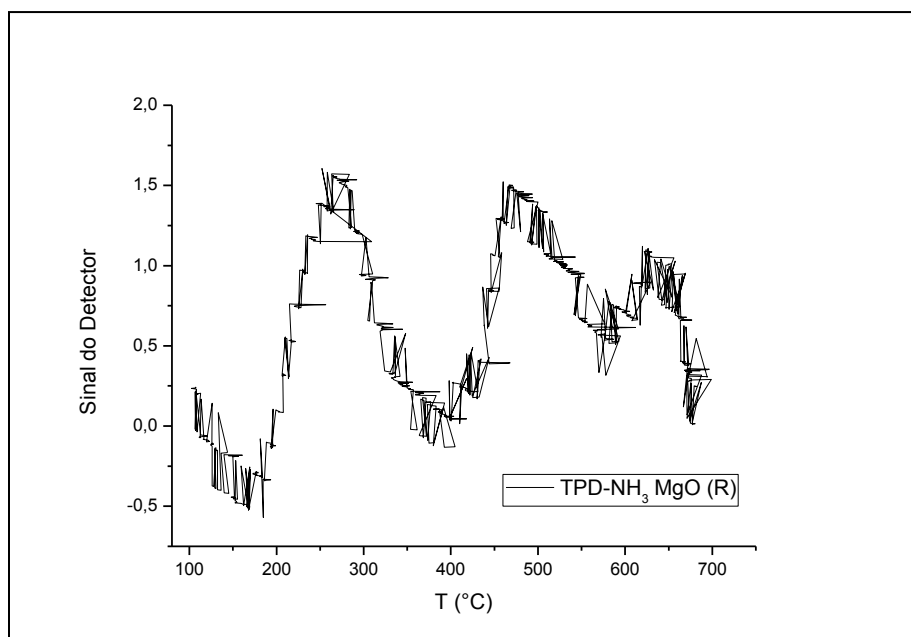


Figura 106. TPD-NH₃ MgO (R).

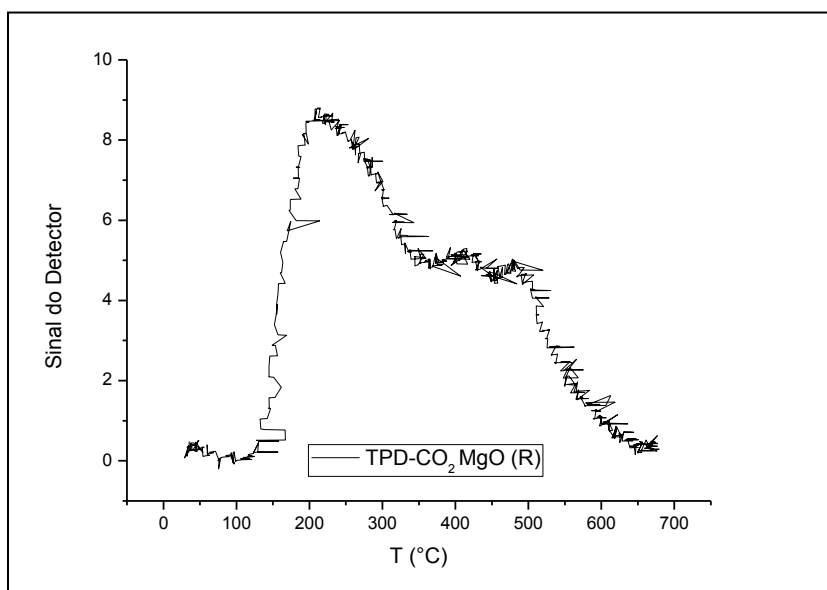


Figura 107. TPD-CO₂ MgO (R).

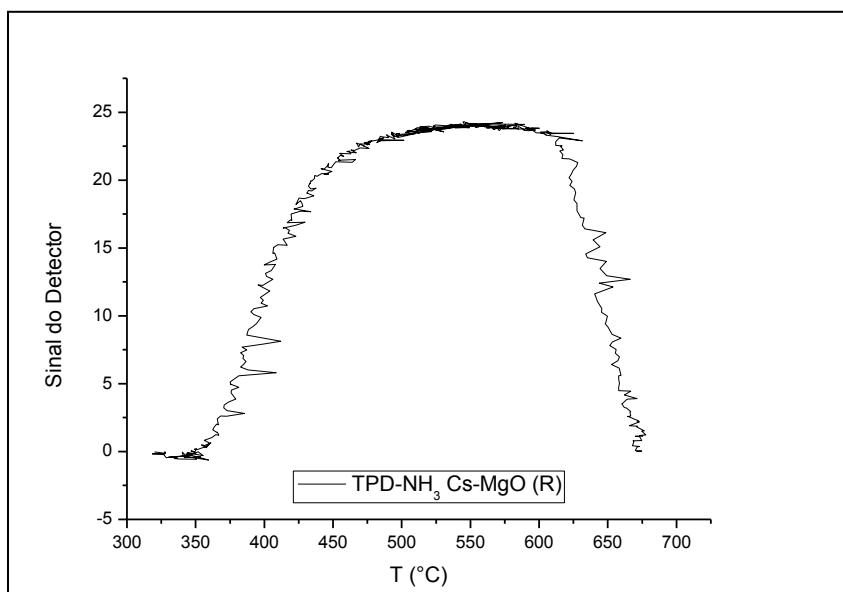


Figura 108. TPD-NH₃ Cs-MgO (R).

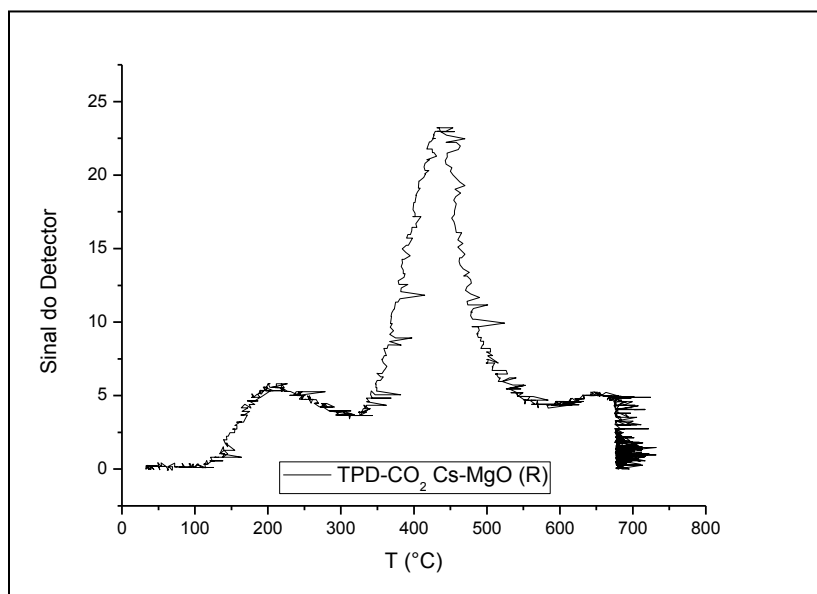


Figura 109. TPD-CO₂ Cs-MgO (R).

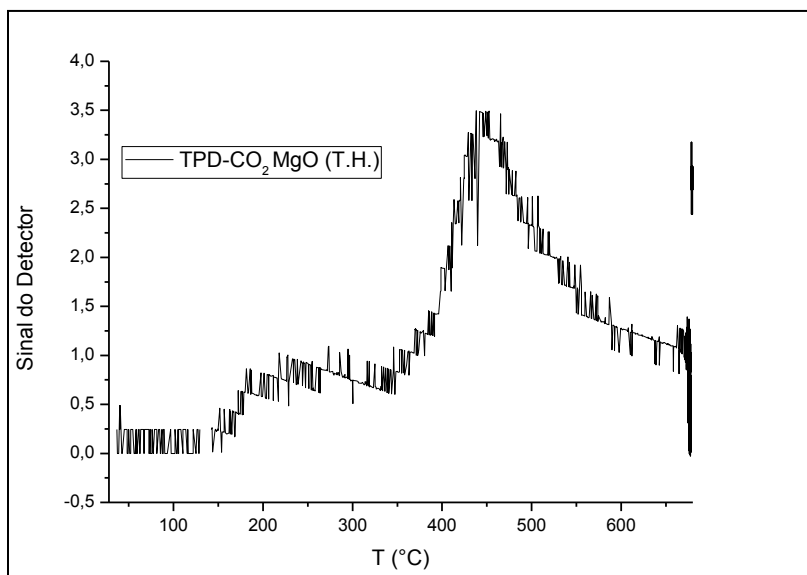


Figura 110. TPD-CO₂ MgO (T.H.).

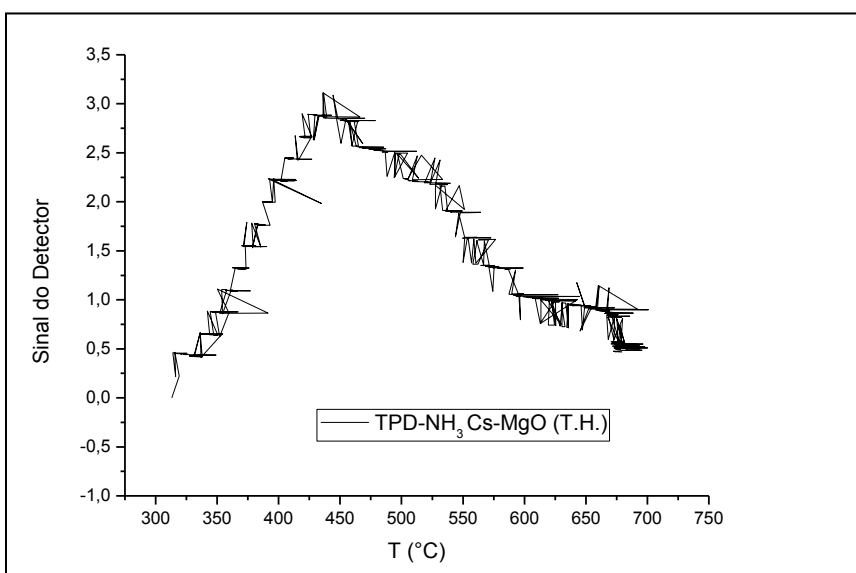


Figura 111. TPD-NH₃ Cs-MgO (T.H.).